

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1970 г.

ТОМ XXXIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124 — 13 : 546.161

РЕАКЦИИ ФТОРА И ФТОРИДОВ НЕМЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

И. В. Никитин и В. Я. Росоловский

Реакции фтора с большинством веществ легко протекают при комнатной или умеренно высокой температуре. Лишь в небольшом числе случаев необходима специальная активация реагентов. Для этой цели может быть использован электрический разряд. Настоящий обзор охватывает работы, в которых описаны реакции с участием элементарного фтора и превращения фторидов, происходящие в газовом разряде. Рассматриваются преимущественно реакции, которые могут иметь препаративное значение.

Библиография — 413 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1161
II. Взаимодействие фтора с азотом	1162
III. Превращения фторидов азота в разряде	1164
IV. Синтез фторидов кислорода	1166
V. Синтез фторидов благородных газов	1168
VI. Получение пентафторида хлора	1170

I. ВВЕДЕНИЕ

Применение электрического разряда в газах для препаративных целей в неорганической химии общеизвестно. В результате активирующего действия разряда становятся возможными реакции, неосуществимые при термической активации исходных веществ, или происходящие в отсутствие разряда лишь при высоких температурах и давлениях.

Фтор легко взаимодействует с большинством веществ при комнатной или умеренно высокой температуре. Исключение представляют реакции фтора с его ближайшими соседями в периодической системе элементов: азотом, кислородом, благородными газами. В тех случаях, когда термическая активация исходных веществ не приводит к реакции, или ожидаемые продукты нестабильны при высоких температурах и поэтому не могут быть выделены, особое значение приобретают такие виды воздействия на реагирующие вещества, как электрический разряд или облучение.

Плазма тлеющего разряда при небольших давлениях и силах тока характеризуется низкой молекулярной температурой, составляющей обычно несколько сотен градусов Кельвина, и значительно более высокой электронной температурой. При проведении реакции в разряде стекники реактора можно охлаждать до очень низких температур. Таким образом, при синтезах в разряде выполнимы сразу два условия, необходимые

для получения термически неустойчивых соединений: в низкотемпературной плазме разряда создаются высокие концентрации активных частиц, а возможность быстрой закалки предотвращает распад образующихся соединений.

В настоящем обзоре рассмотрены работы, в которых описаны реакции фтора с азотом, кислородом, криptonом, ксеноном и хлором в электрическом разряде. Молекулярный фтор с перечисленными элементами при нормальной температуре и давлении не реагирует. В разряде фтор становится более активным вследствие диссоциации на атомы. Возбужденное состояние $^1\Pi_u$ молекулы F_2 характеризуется потенциальной кривой отталкивания¹. Переход $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$ вызывает диссоциацию F_2 на два невозбужденных атома фтора (в состоянии $^3P_{1,2}$). Не исключено, что в реакциях принимают участие ионизованные атомы и молекулы фтора, присутствующие в разряде. Например, в спектре испускания возбуждаемого электрическим разрядом фтора² обнаружены полосы, которые были отнесены к испусканию иона F_2^+ .

Включение в обзор раздела о превращениях фторидов азота обусловлено большим интересом, который проявляется в последние годы к реакциям этой группы фторидов.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРА С АЗОТОМ

Исследовано большое число реакций, приводящих к образованию как бинарных*, так и содержащих атомы других элементов фторидов азота. Особенность этих реакций — синтез фторидов азота из азотсодержащих соединений³⁻⁵. В настоящем обзоре рассматривается реакция фтора с элементарным азотом.

Синтез трифторида азота из элементов термодинамически возможен. Смесь фтора с азотом представляет находящуюся в заторможенном равновесии систему, которой для протекания реакции необходимо преодолеть высокий активационный барьер. Если бы реакция фтора с азотом происходила, то в соответствии с большим отрицательным значением изобарного потенциала трифторида азота ($\Delta G_{298}^0 = -21,38$ ккал/моль⁶) стехиометрическая смесь фтора и азота при комнатной температуре полностью превратилась бы в трифторид азота. Константа равновесия⁶ $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}F_2 \rightleftharpoons NF_3$ при давлении 1 атм и 298° К имеет порядок величины 10^{14} . Отсутствие заметной реакции между фтором и азотом, очевидно, вызвано кинетическими причинами.

Получить фторид азота в разряде пытались еще в начале столетия⁷. Было исследовано действие дуги на смесь газообразных фтора и азота, а также искрового разряда на смесь тех же веществ в жидком виде. Установить образование фторида азота в своих экспериментах авторы⁷ не смогли.

О синтезе трифторида азота в тлеющем разряде с выходом ~30% сообщено в 1964 г.⁸ Смеси фтора с азотом пропускали через разряд при давлении 20—40 мм рт. ст., стенки трубки охлаждали жидким азотом. Изменение соотношения $F_2:N_2$ в исходной смеси не привело к синтезу других фторидов азота, кроме NF_3 . Соединение получали также в разряде при силе тока 10—15 ма, давлении 10—17 мм рт. ст., реактор поддерживали при температурах от —150 до —196°.

Описан синтез трифторида азота в проточной разрядной установке при давлении 15 мм рт. ст.¹⁰ Объемная скорость протока смесей фтора

* Бинарными фторидами азота мы называем состоящие только из фтора и азота соединения NF_3 , N_2F_4 , N_2F_2 , FN_3 .

с азотом менялась от 0,09 до 1,20 л/час (объемы газов везде указываются при нормальных условиях). Образующийся в разряде трифторид азота конденсировался на стенках погруженной в жидкий азот разрядной трубы. Степень превращения смесей фтора с азотом возрастает до 60—70% с уменьшением объемной скорости до $\approx 0,1$ л/час при силе тока 10 или 25 ма. От состава исходных фторазотных смесей степень превращения почти не зависит.

В работе¹¹ опыты проведены со стехиометрической смесью ($F_2:N_2 = 3:1$). Газы пропускали через разрядную трубку, а образующийся NF_3 конденсировали в ловушке при -196° на расстоянии 12 см от зоны разряда. С удалением холодной ловушки от разряда выход NF_3 уменьшается. Повышение силы тока от 4 до 12 ма приводит к возрастанию степени превращения, которая при дальнейшем увеличении силы тока до 25 или 40 ма понижается. Это явление можно объяснить возрастанием роли обратной реакции по мере роста мощности разряда¹¹.

Поскольку высокая степень превращения фторазотных смесей в тлеющем разряде достигается при малых скоростях протока, абсолютный выход NF_3 в единицу времени незначителен. Синтез трифторида азота в разряде едва ли целесообразно применять для получения вещества в больших количествах. Обычно соединение получают электролизом расплава бифторида аммония. Именно таким способом NF_3 синтезирован впервые¹². Некоторое преимущество электроразрядного способа состоит в том, что получаемое в тлеющем разряде соединение свободно от примесей, сопутствующих ему при электролитическом получении.

Трифторид азота образуется с очень низким выходом (1,5—2%) в тихом (барьерном) разряде при циркуляции смеси фтора с азотом через озонатор¹³.

Для процесса образования тетрафторгидразина из элементов $\Delta G_{298}^\circ = 18,72$ ккал/моль, и лишь при температурах ниже чем -243° ΔG_T° становится отрицательным⁶. Однако, если опыты в газовом разряде проводить в быстропроточных условиях, то можно получить с небольшим выходом тетрафторгидразин из элементов. Образующиеся как промежуточный продукт реакции фтора с азотом радикалы NF_2 в результате быстрого охлаждения реакционной смеси при закалке стабилизируются в виде N_2F_4 . Так, в работе¹⁴ струю азота пропускали через дуговой разряд (300 а, 40 в) со скоростью 15 л/мин и смешивали с газообразным фтором. Продукты реакции попадали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Выход трифторида азота и тетрафторгидразина не превышал 1%.

Около 1% связанного азота получено при смешивании четырехфтористого углерода с азотной плазмой¹⁵. Продукты закалки содержали трифторид азота, тетрафторгидразин и следы дифтордиазинов. Реакция гексафторида серы с плазмой азота также дает $\sim 1\%$ связанного азота, преимущественно в виде трифторида¹⁵. Описано¹⁶ получение трифторида азота при действии вращающейся магнитным полем дуги на смесь четырехфтористого углерода с азотом. Подробно получение фторидов азота в плазменных устройствах рассматривается в книге¹⁷.

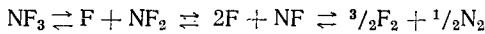
Затраты энергии на единицу объема реагирующих газов при синтезе NF_3 в разряде весьма велики. Так, в работе¹¹ степень превращения, равная 54%, была достигнута при удельной энергии¹⁸, равной 325 вт·ч/л. Большие затраты энергии вызваны, очевидно, необходимостью активации молекул азота. Опубликованных данных пока недостаточно для суждения о том, какие активные формы азота принимают участие в реакции синтеза трифторида азота. Промежуточными соединениями

при взаимодействии фтора с азотом могут быть радикалы NF и NF_2 . Радикал NF обнаружен как по спектру испускания трифторида азота, проходящего через микроволновой разряд^{19, 20}, так и по спектру испускания пламени, образующегося при горении водорода в трифториде азота²¹. Однако трудно сказать определенно, в результате какого процесса радикал NF мог бы возникнуть при синтезе NF_3 в разряде. Для установления механизма синтеза трифторида азота из элементов были бы полезны спектральные исследования взаимодействия фтора с азотом в разряде. Реакцию активного азота с молекулярным фтором, по-видимому, не изучали²².

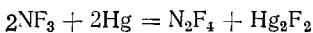
В электрическом разряде можно получить вещества с выходом, превышающим термодинамически равновесный¹⁸. Например, окись азота при синтезе ее из элементов образуется в количествах, значительно превышающих термодинамически равновесные^{18, 23}. Равновесие $\text{NF}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{F}_2$ смешено вправо. Электрический разряд в смеси фтора с азотом выводит систему из состояния заторможенного равновесия и приближает ее к термодинамическому равновесию, т. е. действие разряда в этом случае сравнимо с действием катализатора.

III. ПРЕВРАЩЕНИЯ ФТОРИДОВ АЗОТА В РАЗРЯДЕ

Трифторид азота в тлеющем разряде разлагается на элементы. При малых скоростях протока достигается стационарное значение степени распада, составляющее $\sim 80\%$ при силе тока 15 или 25 ma ¹⁰. Диссоциацию NF_3 можно представить как последовательность реакций



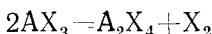
Тетрафторогидразина в продуктах распада NF_3 не обнаружено¹⁰. Мыслимые в этой схеме распада радикалы NF_2 либо претерпевают дальнейшее дефторирование, либо присоединяют атом фтора, регенерируя трифторид азота. Если при распаде NF_3 удалять образующийся фтор, например по реакции с ртутным паром, то можно получить из трифторида азота тетрафторогидразин и дифтордиазины²⁴. По данным работы²⁴, выход N_2F_4 и N_2F_2 в расчете на израсходованный трифторид азота составлял, соответственно, 51—67 и 12—16%. Разрядную трубку поддерживали при температуре $\sim 200^\circ$. При более высокой температуре (320—330°) реакция



происходит и без электрического разряда²⁵.

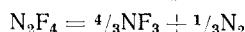
Синтез тетрафторогидразина при разложении трифторида азота в разряде можно сравнить с получением гидразина из аммиака в разряде^{26—29}. Одна из причин низкого выхода гидразина при синтезе его из аммиака — разрушение образующегося N_2H_4 атомами водорода. Ускорение рекомбинации атомарного водорода приводит к возрастанию выхода гидразина. Тетрафторогидразин получается из трифторида азота в разряде при условии, что образующийся фтор вступает в реакцию со ртутью — акцептором фтора.

Синтез гидразина из аммиака и тетрафторогидразина из трифторида азота выражается в общем виде уравнением:

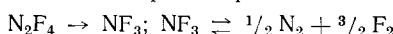


В электрическом разряде происходят и другие реакции, описываемые этим уравнением: синтез P_2Cl_4 из трихлорида фосфора³⁰, B_2Cl_4 из трихлорида бора^{31, 32}. Однако B_2F_4 из трифторида бора в разряде не получен³³.

Тетрафторогидразин получают нагреванием трифторида азота в присутствии акцепторов фтора, например металлов³⁴. Возможность синтеза N_2F_4 из NF_3 обусловлена относительной устойчивостью радикалов NF_2 в отсутствие высокой концентрации атомов фтора. В тлеющем разряде, напротив, тетрафторогидразин неустойчив по отношению к своим продуктам распада — трифториду азота и азоту. При небольших энергетических затратах N_2F_4 легко разлагается с образованием трифторида азота¹¹:



С увеличением удельной энергии происходит более глубокий распад:



Малая устойчивость тетрафторогидразина в тлеющем разряде препятствует проведению в разряде реакций дифтораминации с участием N_2F_4 .

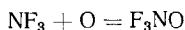
Первые сообщения о синтезе соединения F_3NO появились в 1966 г.^{35–38}. Соединение называют окситрифторидом азота или окисью трифторамина. Последнее название подчеркивает формальное сходство F_3NO с окисями аминов, $R_3N \rightarrow O$, и чаще употребляется. Возможность синтеза F_3NO указывает на валентную и координационную ненасыщенность атома азота в трифториде азота.

Окись трифторамина образуется при действии разряда на следующие смеси: фтора и воздуха³⁹, фтора и окислов азота³⁹, трифторида азота и дифторида кислорода^{40, 41}. В работе³⁸ сообщается о синтезе F_3NO при действии разряда на эквимолярную смесь трифторида азота и кислорода, подробнее метод получения описан в работе⁴². Смесь исходных веществ со скоростью 1,7—3,4 л/час пропускают через разрядную трубку, находящуюся в жидком азоте. В установке поддерживают давление 10—15 мм рт. ст. и силу тока 30—50 ма. В этих условиях превращается ~70% NF_3 , выход F_3NO составляет 10—15%. Продуктами реакции являются также окислы азота и диоксидитрифторид. Если разрядную трубку термостатировать при —78°, то окись трифторамина не образуется.

Механизм синтеза F_3NO из трифторида азота и кислорода в разряде неясен. Поскольку трифторид азота легко диссоциирует, не исключено, что окись трифторамина в действительности получается из продуктов распада трифторида азота, например, следующим образом:



В этом случае трифторид азота является просто поставщиком фтора и азота. Можно представить себе и прямой путь синтеза F_3NO — реакцию активированного (атомарного) кислорода с активированным в разряде трифторидом азота:

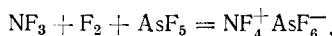


Молекулярный кислород и некоторые другие окислители с трифторидом азота в отсутствие разряда не взаимодействуют^{42–44}.

Другие реакции^{35–37, 45–52}, приводящие к образованию окиси трифторамина, не связаны с применением электрического разряда. Хотя в настоящее время трудно отдать предпочтение одному из описанных методов синтеза F_3NO , синтез в разряде из трифторида азота и кислорода представляется достаточно простым, а исходные вещества — доступными.

Образование катиона NF_4^+ также свидетельствует о координационной ненасыщенности азота в молекуле NF_3 . В 1966 г. опубликованы сообщения^{52, 53, 54} о получении двух солей с этим ранее неизвестным ка-

тионом: гексафторарсената, $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$, или гексафтороантимоната. $\text{NF}_4^+\text{SbF}_6^-$. Первое соединение получено как в разряде^{53, 55}, так и нагреванием тех же исходных веществ под давлением⁵⁶. При электроразрядном получении $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$ в стеклянный реактор, охлажденный до -78° , впускали смесь $\text{NF}_3 + \text{AsF}_5 + \text{F}_2$ с молярным отношением 1:1:2. Начальное давление смеси газов в реакторе было ~ 80 мм рт. ст. В циркуляционной системе за 35—42 часа получали ~ 1 г $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$. Реакцию образования этой соли можно выразить уравнением



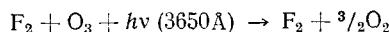
предполагающим, вообще говоря, гетеролитический распад молекулы фтора.

IV. СИНТЕЗ ФТОРИДОВ КИСЛОРОДА

Фториды кислорода с общей формулой O_nF_2 ($n=2-6$) весьма реакционноспособные соединения. Со многими веществами они реагируют уже при -196° . Полиоксидифториды получают из фтора и кислорода в тлеющем разряде. Поскольку соединения устойчивы лишь при очень низких температурах, в процессе синтеза разрядный реактор необходимо охлаждать.

Для получения диоксидифторида O_2F_2 смесь газов с объемным отношением $\text{F}_2 : \text{O}_2 = 1 : 1$, или содержащую небольшой избыток фтора, впускают в разрядную трубку, охлаждаемую жидким воздухом или жидким азотом⁵⁷⁻⁶⁰. В разряде поддерживают силу тока в несколько десятков миллиампер. Образующийся O_2F_2 конденсируется на стенках разрядной трубы в виде твердого вещества, упругость пара которого составляет 0,01 мм рт. ст. при -168° ⁴⁴. Выход O_2F_2 понижается с увеличением скорости протока фторкислородной смеси, однако более половины пропускаемой через разряд смеси превращается в диоксидифторид даже при удельных энергиях 5—7 вт·час/л¹¹. Синтез диоксидифторида в тлеющем разряде может сопровождаться образованием озона^{44, 58}. В работе⁶¹ показано, что в заметных количествах озон образуется лишь при больших удельных энергиях.

Диоксидифторид образуется не только в результате реакции фтора с кислородом в тлеющем разряде. Фотохимическая реакция фтора с озоном под действием излучения с длиной волны 3650 Å при -153° дает диоксидифторид и дифторид кислорода⁶². Если же облучать смеси фтора и озона при более высокой температуре (0 или 20°), то происходит распад озона с образованием кислорода⁶³:



В следовых количествах O_2F_2 образуется при облучении светом ртутной лампы смесь F_2 с O_2 , находящейся при температуре -42° ⁶⁴.

Впервые соединение с формулой O_3F_2 , по-видимому, получено в 1938 г.⁶⁵ Синтез в тлеющем разряде соединения, состав которого выражался формулой O_3F_2 , описан в 1959 г.⁶⁶ Условия получения триоксидифторида («фторида озона») по существу ничем не отличались от условий синтеза O_2F_2 , за исключением того, что исходная смесь газов для синтеза O_3F_2 содержала три объема кислорода и два объема фтора. Замороженный при -196° триоксидифторид превращался в O_2F_2 под действием активированного в разряде фтора. С молекулярным фтором при -196° триоксидифторид не реагировал⁶⁶.

В 1961 г. описан синтез фторида кислорода O_4F_2 ⁶⁷. Для получения соединения смесь двух объемов кислорода с одним объемом фтора вво-

дили в охлаждаемую до -196° разрядную трубку. Тетраоксидифторид — красновато-коричневое вещество с т. пл. $-191 \pm 2^{\circ}$ и давлением пара $0,25 \text{ мм рт. ст.}$ при -183° ⁶⁸. С повышением температуры до -163° O_4F_2 распадается на кислород и диоксидифторид, быстрое нагревание вызывает взрыв тетраоксидифторида. Усовершенствованная методика получения O_4F_2 описана в работе⁶⁸. В разрядной трубке, сделанной для лучшего отвода тепла частично из меди, достигнут выход O_4F_2 180 мг/час . Разрядную трубку поддерживали при температуре от -203 до -213° .

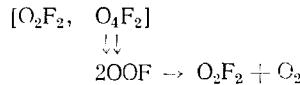
Фториды кислорода O_5F_2 и O_6F_2 получены из фторкислородных смесей с отношением $\text{O}_2 : \text{F}_2$ $5 : 2$ (для O_5F_2) и $3 : 1$ (для O_6F_2). Разрядную трубку охлаждали до -213° , мощность разряда изменялась в пределах $1,6 - 6 \text{ ат}^{69}$.

Кроме смесей фтора с кислородом, для получения соединений O_2F_2 , O_3F_2 и O_4F_2 в разряде использовали смеси дифторида кислорода с кислородом⁷⁰.

Таким образом, опубликованные до 1967 г. результаты показывают, что в электрическом разряде протекает реакция фтора с кислородом, в результате которой образуются фториды кислорода O_nF_2 ($n=2-6$). Получение того или иного соединения определяется составом исходной фторкислородной смеси и условиями, в которых проводят синтез. Высшие члены семейства полиоксидифторидов образуются при малой силе тока и мощности разряда, более низкой температуре стенок реактора, малой скорости впуска исходных веществ в разряд. Последующие работы несколько изменили сложившиеся к 1967 г. представления.

Под сомнение поставлены существование соединения с формулой O_3F_2 и возможность получения его в тлеющем разряде. Авторы работы⁷¹ пришли к выводу, что триоксидифторид является диоксидифторидом с «промежуточным» кислородом, который удерживается в диоксидифториде слишкомочно, чтобы его можно было считать растворенным, но в то же время слишком слабо, чтобы допустить образование химической связи. Авторы работы⁷² рассматривали O_3F_2 как слабо связанные радикалы FO и O_2F . В обзоре⁷³ высказано обоснованное сомнение в существовании триоксидифторида и веществ с эмпирическими формулами O_5F_2 и O_6F_2 .

В работе⁷⁴ показано, что так называемый триоксидифторид представляет собой смесь O_2F_2 и O_4F_2 в равновесии с радикалами O_2F , разлагающимися при повышении температуры:



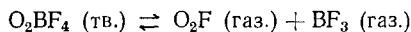
Дополнительное исследование⁷⁵ индивидуальности O_3F_2 с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{17}O , а также исследование реакций образования тетрафторобората диоксигенила из трифторида бора и триоксидифторида подтвердили выводы работы⁷⁴. По данным⁷⁵, предложенные для O_3F_2 модели^{71, 72} оказались неверными.

Другой важный результат, ставший известным в последнее время,— разработка метода получения диоксидифторида, отличающегося от электроразрядного. В работе⁷⁶ сообщалось о получении O_2F_2 радиолизом смеси жидкого фтора и кислорода при -196° . Подробнее синтез описан в работе⁷⁷. Исходные вещества подвергали действию тормозного излучения с энергией 3 Мэв. Авторы⁷⁷, по-видимому, впервые получили чистый диоксидифторид. Чистое соединение в твердом виде окрашено в желтый цвет, а не в оранжевый, как обычно указывали раньше. Температура плавления O_2F_2 , $-154,1^{\circ}$ ^{76, 77}, заметно отличается от ранее най-

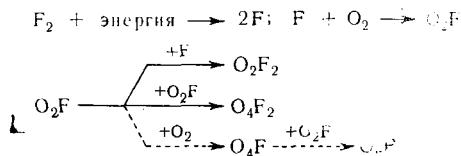
денной величины — 163,5°⁵⁶. Не содержащий примеси радикалов O_2F^- диоксидифторид диамагнитен. В работе⁷⁷ приводятся данные, свидетельствующие о возможном существовании радикала O_4F^- .

Для синтеза диоксидифторида в тлеющем разряде в больших количествах не требуется никакого специального оборудования, кроме однофазного высоковольтного трансформатора. Своей простотой электроразрядный метод синтеза выгодно отличается от радиолиза жидкого фтора и кислорода.

Синтез фторидов кислорода в электрическом разряде протекает через образование радикала O_2F в качестве промежуточного соединения. Существование радикала O_2F (диоксимонофторида) в настоящее время надежно установлено⁷⁸⁻⁸⁷. Радикал O_2F — относительно долгоживущий при -180° ⁸², среднее время жизни O_2F при температурах от -180 до -160° в работе⁸⁵ оценивается в 20 мин. Большой интерес представляет работа⁸⁸, в которой показано, что радикал O_2F существует в газовой фазе при комнатной температуре:



Обобщение известных данных 61, 75, 77-79 приводит к следующей схеме синтеза фторидов кислорода:



Необходимая для диссоциации фтора энергия сообщается молекуле F_2 при фотолизе, радиолизе, или в разряде. Изображенное пунктиром направление реакции рассматривается как вероятное.

Получение в разряде термически устойчивого до 200—250° дифторида кислорода OF_2 не описано. Действие тлеющего разряда на смеси фтора с кислородом при низком давлении с охлажденным в жидким азоте реактором, видимо, не приведет к успеху. С предполагаемой реакцией синтеза OF_2 , требующей диссоциации молекул O_2 , будет конкурировать реакция синтеза O_2F_2 , преимущество которой состоит в том, что для ее протекания диссоциация кислорода не является необходимой.

V. СИНТЕЗ ФТОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

В 1962 г. открыто существование соединений благородных газов⁸⁹. Некоторые фториды благородных газов получены в электрическом разряде вскоре после этого открытия.

При синтезе фторидов ксенона стенки разрядного реактора или введенный в реактор отросток охлаждают до -78° . Получаемые соединения осаждаются в ходе реакции на холодной поверхности.

Для синтеза XeF_2 в разряде от искрового индуктора использовали смеси газов с отношением $\text{Xe} : \text{F}_2$ от 1 : 1 до 1 : 3. Выход продукта достигал 0,1 г/час^{90, 91}. С лучшим выходом XeF_2 образуется в смеси $\text{Xe} : \text{F}_2 = 1 : 1$ (по объему) в тлеющем разряде⁹². При скорости протока смеси ~1 л/час и силе тока 30—90 мА за один час горения разряда можно получить 3,4—3,7 г дифторида ксенона⁹². Дифторид ксенона получен⁹³ при пропускании через тлеющий разряд смеси, содержавшей приблизительно равные объемы Xe и CF_4 . Выход XeF_2 в этом случае составлял 0,05—0,15 г/час при скорости потока газов 1—2 л/час.

При получении тетрафторида ксенона смесь $\text{Xe} : \text{F}_2 = 1 : 2$ (по объему) вводили в разряд со скоростью $\sim 0,14 \text{ л/час}$ ⁹⁴. Выход XeF_4 достигал полутора грамм за 3,5 часа горения разряда при силе тока 12—31 ма . Авторы работы⁹⁴ синтезировали гексафторид ксенона из смеси $\text{Xe} : \text{F}_2 = 1 : 3$ (по объему). Смесь впускали в разряд со скоростью $0,016 \text{ л/час}$ ⁹⁵. В работах^{44, 95} сообщается о возможности получения оксифторидов ксенона при реакции ксенона с дифторидом кислорода в разряде.

По-видимому, при синтезе фторидов ксенона в разряде состав продукта в какой-то мере определяется составом исходной смеси реагентов, так как для получения XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 использовали смеси с отношением $\text{Xe} : \text{F}_2$, соответственно $1 : 1$, $1 : 2$ и $1 : 3$. Вероятно, первоначально образующийся дифторид ксенона фторируется до XeF_4 или XeF_6 , если содержание фтора в исходной смеси превышает 50 об. %, и газы поступают в разряд достаточно медленно.

Требующим активации процессом при синтезе фторидов ксенона является диссоциация фтора. Происходящее в разряде возбуждение атомов ксенона⁹⁶ необходимым условием для синтеза фторидов не является.

Дифторид ксенона можно синтезировать photoхимически, облучая смесь ксенона с фтором или дифторидом кислорода солнечным светом или ультрафиолетом^{97—101}. Поглощение газообразным фтором начинается в видимой области и в близком ультрафиолете достигает максимума при $2845 \pm 5 \text{ \AA}$ ¹⁰². Для возбуждения атомов благородных газов необходимы очень большие затраты энергии. Например, потенциалы возбуждения атомов ксенона в метастабильное или резонансное состояния равны, соответственно, 8,32 и 8,45 eV ¹⁰³, т. е. для возбуждения γ -атома ксенона в какое-либо из этих состояний потребовалось бы затратить более 190 ккал. Излучение, обладающее энергией $\sim 190 \text{ ккал/эннитейн}$, имеет длину волны $\sim 1500 \text{ \AA}$, что соответствует экспериментально труднодоступной области шумановского ультрафиолета. Синтез XeF_2 при облучении дневным светом смесей фтора с ксеноном в реакционных сосудах из стекла пирекс^{98, 99, 101} подтверждает возможность реакции атомов фтора с невозбужденными атомами Xe . Фторирование ксенона при низких температурах с помощью O_2F_2 ^{104, 105} или O_4F_2 ⁶⁸, по всей вероятности, также представляет реакцию атомарного фтора, образующегося при распаде фторидов кислорода, с невозбужденными атомами ксенона.

При действии высокочастотного (25 МГц) разряда на смеси ксенона, фтора и тетрахлоридов кремния или углерода образуется дихлорид ксенона, идентифицированный по масс-спектру¹⁰⁶. Первоначально возникающий XeF_2 , по мнению автора работы¹⁰⁶, вступает в обмен галогеном с SiCl_4 или CCl_4 . Если действию высокочастотного (25 МГц) разряда или ультрафиолета подвергать смеси ксенона с хлором и фтором, то образуются три- и пентафторид хлора, но не галогениды ксенона¹⁰⁷.

При фторировании криптона разрядный реактор необходимо охлаждать до -183 или -196° . Фторид криптона был получен в разряде при силе тока 24—37 ма и давлении 7—12 мм рт. ст. ^{95, 108}. Для синтеза использовали смесь $\text{Kr} : \text{F}_2 = 1 : 2$ (по объему), продуктом реакции, по данным авторов^{95, 108}, был тетрафторид криптона. Вскоре стало известно¹⁰⁹, что в условиях, аналогичных описанным в работе¹⁰⁸, получается не тетра-, а дифторид криптона. Дифторид криптона синтезирован в циркуляционной установке с разрядной трубкой из стекла пирекс¹⁰⁹. В установку впускали смесь фтора с криптоном, начальное отношение $\text{Kr} : \text{F}_2$ в смеси было $1 : 2$ или $1 : 1$, сила тока составляла 15—20 ма . Выход KrF_2 достигал 75% в расчете на взятое для синтеза количество криптона, за час получали 0,25 г KrF_2 . Чтобы избежать загрязнения дифторида криптона тетрафторидом кремния, предложено синтезировать KrF_2 в металлическом разрядном реакторе¹¹⁰.

Синтез дифторида криптона в тлеющем разряде — единственный удобный способ получения этого соединения. Фотохимическая реакция криптона с фтором ¹¹¹ протекает очень медленно: из смеси газов, находящейся при атмосферном давлении в сосуде объемом 2 л, за день образуется 2—3 мг KrF₂.

VI. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНТАФТОРИДА ХЛОРА

Галоидные соединения фтора получают из соответствующих элементов на холода или при умеренном нагревании. В связи с поиском путей синтеза высших фторидов хлора изучена возможность получения пентафторида хлора в разряде. Пентафторид хлора образуется при действии электрического разряда (на переменном или постоянном токе, а также разряда от радиочастотного генератора) на смеси хлора и фтора или на некоторые хлор- или фторсодержащие соединения ¹¹². При синтезе ClF₅ из фтора и хлора использовали смеси, в которых содержание фтора превышало стехиометрически необходимое. Описан пример получения ClF₅ в тлеющем разряде, когда исходная смесь содержала десять объемов фтора на один объем хлора ^{112, 113}. Смесь газов со скоростью 1,5 л/час пропускали через разрядную трубку, охлаждаемую до —78°. В установке поддерживали давление 30 мм рт. ст. Продукты реакции: моно-, три- и пентафторид хлора, конденсировали в ловушке при —196°. Выход ClF₅ составлял приблизительно 1 см³ (по-видимому, подразумевается 1 см³ газообразного ClF₅) на 4 л исходной смеси газов ¹¹³. Синтез ClF₅ в разряде интересен лишь как еще один пример реакции с участием фтора.

* * *

*

Имеющаяся по электрогазовым реакциям литература посвящена главным образом таким традиционным для газовой электрохимии вопросам, как синтезу озона, окислению азота, крекингу углеводородов. Число работ, относящихся к реакциям галогенов и галогенсодержащих соединений в разряде, значительно возросло за последнее десятилетие, но тем не менее, эти реакции все еще продолжают оставаться мало изученными.

Кинетике реакций фтора и фторидов в разряде удалено мало внимания. Приводимые в некоторых работах описания «типичных» экспериментов часто только иллюстрируют происходящую в разряде реакцию, давая представление о результатах отдельного опыта, но не о том, как протекает реакция в условиях, отличающихся от «типичных». Фториды неметаллов получают преимущественно в тлеющем разряде на переменном токе промышленной частоты. Препартивные возможности разрядов других типов почти не известны.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. G. Rees, J. Chem. Phys., **26**, 1567 (1957).
2. T. L. Porter, Там же, **48**, 2071 (1968).
3. C. J. Hoffmann, R. G. Neville, Chem. Rev., **62**, 1 (1962); см. также русский перевод: Усп. химии, **32**, 984 (1963).
4. J. K. Ruff, Chem. Rev., **67**, 665 (1967).
5. R. Schmutzler, Angew. Chem., Int. Ed., **7**, 440 (1968).
6. А. В. Панкратов, ЖФХ, **43**, 403 (1969).
7. O. Ruff, Ju. Zender, Ber. **42**, 1037 (1909).
8. W. Maya, Inorg. Chem., **3**, 1063 (1964).
9. E. W. Lawless, I. C. Smith, Inorganic high-energy oxidizers, M. Dekker, Inc., New York, 1968, стр. 33.
10. И. В. Никитин, В. Я. Росоловский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 165.
11. И. В. Никитин, В. Я. Росоловский, Там же, **1970** (в печати).
12. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, Ztschr. anorg. allg. Chem., **172**, 417 (1928).

13. А. В. Дудин, И. В. Никитин, В. Я. Родоловский, Изв. АН СССР. сер. хим., 1970, 710.
14. Н. Т. Fullam, Н. В. Seklemian Am. пат. 3304248 (1967), РЖХим., 1968, 11Л159.
15. B. R. Bronfin, R. N. Hazlett, Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 5, 472 (1966).
16. R. D. Lipscomb, Am. пат. 3043662 (1962); C. A., 57, 12105 (1962).
17. The application of plasmas to chemical processing. Ed. by R. Baddour, R. Timmins. Pergamon Press, Oxford, 1967.
18. Е. Н. Еремин, Элементы газовой электрохимии, Изд. МГУ, М., 1968.
19. A. E. Douglas, W. E. Jones, Canad. J. Phys., 44, 2251 (1966).
20. W. E. Jones, Там же, 45, 21 (1967).
21. P. L. Goodfriend, H. P. Woods, Combust. and Flame, 9, 421 (1965).
22. A. N. Wright, C. A. Winkler, Active nitrogen. Acad. Press, New-York—London, 1968.
23. А. И. Родоловский, Кинетика и катализ, 8, 1212 (1967).
24. J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 166 (1959).
25. R. D. Dresden, F. N. Tlumac, J. A. Young, Там же, 14, 299 (1960).
26. J. C. Devins, M. Burton, J. Am. Chem. Soc., 76, 2618 (1954).
27. P. K. Ghosh, E. J. Bair, J. Chem. Phys., 45, 4738 (1966).
28. D. C. Carbaugh, F. J. Munno, J. M. Marchello, Там же, 47, 5211 (1967).
29. Е. А. Рубцова, Е. Н. Еремин, ЖФХ, 42, 1022 (1968).
30. A. A. Sandoval, H. C. Moser, Inorg. Chem., 2, 27 (1963).
31. T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 71, 3265 (1949).
32. T. Wartik, R. Rosenberg, W. B. Fox, Inorg. Syn., 10, 118 (1967).
33. A. Finch, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 80, 3573 (1958).
34. C. B. Colburn, A. Kennedy, Там же, 80, 5004 (1958).
35. N. Bartlett, S. P. Beaton, Chem. Comm., 1966, 167.
36. N. Bartlett, S. P. Beaton, N. K. Jha, Там же, 1966, 168.
37. N. Bartlett, J. Passmore, E. J. Wells, Там же, 1966, 213.
38. W. B. Fox, J. S. McKenzie, N. Vanderkooi, B. Sukornick, C. A. Wamser, J. R. Holmes, R. E. Eibeck, B. B. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 88, 2604 (1966).
39. W. Maya, Am. пат. 3320147 (1967); C. A., 67, 55830 (1967).
40. W. B. Fox, J. S. McKenzie, Am. пат. 3323866 (1967); C. A., 67, 55778 (1967).
41. W. B. Fox, E. R. Eibeck, J. S. MacKenzie, Am. пат. 3394998 (1968); РЖХим., 1969, 19Л107.
42. W. B. Fox, J. S. MacKenzie, E. R. McCarthy, J. R. Holmes, R. F. Stahl, R. Juuri, Inorg. Chem., 7, 2064 (1968).
43. O. Glemser, U. Biemann, Chem. Ber., 100, 1184 (1967).
44. A. G. Streng, Chem. Rev., 63, 607 (1963).
45. Chem. Eng. News, 45, № 33, 41 (1967).
46. R. Bougon, J. Chatelet, J.-P. Desmoulin, P. Plurien, C. r., 266C, 1760 (1968).
47. J. Passmore, Диссертация, Diss. Abstr., B29, 3666 (1969).
48. Allied Chem. Corp. Англ. пат. 1054330 (1967); J. Appl. Chem., Abstr., 17, 104 (1967).
49. E. A. Lawton, D. Pilipovich, Англ. пат. 1104711 (1968); C. A., 68, 106518 (1968).
50. E. A. Lawton, D. Pilipovich, Пат. ФРГ 1260449 (1968); C. A., 68, 97203 (1968).
51. W. B. Fox, J. S. MacKenzie, R. K. Vitek, Am. пат. 3306834 (1967); C. A., 67, 55834 (1967).
52. A. F. Maxwell, D. H. Kelly, B. Sukornick, Am. пат. 3341293 (1967); C. A., 68, 41716 (1968).
53. K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 83 (1966).
54. W. E. Tolberg, R. T. Rewick, R. S. Stringham, M. E. Hill, Там же, 2, 79 (1966).
55. J. P. Guertin, K. O. Christe, A. E. Pavlath, Inorg. Chem., 5, 1921 (1966).
56. W. E. Tolberg, R. T. Rewick, R. S. Stringham, M. E. Hill, Там же, 6, 1156 (1967).
57. O. Ruff, W. Menzel, Ztschr. anorg. allg. Chem., 211, 204 (1933).
58. O. Ruff, W. Menzel, Там же, 217, 85 (1934).
59. H. J. Schumacher, P. Frisch, Ztschr. phys. Chem., (L) B37, 1, (1937).
60. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауера, ИЛ, 1956, стр. 103.
61. И. В. Никитин, В. Я. Родоловский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 266.
62. A. D. Kirshenbaum, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 121 (1965).
63. E. H. Staricco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, Ztschr. phys. Chem., N. F., 31, 385 (1962)

64. J. B. Levy, B. K. W. Copeland, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3168 (1968).
65. S. Aoyama, S. Sakuraba, *J. Chem. Soc. Japan*, **59**, 1321 (1938); *C. A.*, **33**, 1576 (1939).
66. A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1277 (1959).
67. A. V. Grosse, A. G. Streng, A. D. Kirshenbaum, Там же, **83**, 1004 (1961).
68. A. G. Streng, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1476 (1966).
69. A. G. Streng, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 169 (1966).
70. A. G. Streng, L. V. Streng, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 107 (1966).
71. J. W. Nebegn, F. I. Metz, W. B. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3118 (1967).
72. T. J. Malone, H. A. McGee, мл., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3060 (1967).
73. J. J. Turner, *Endeavour*, **27**, 42 (1968).
74. I. J. Solomon, J. K. Raney, A. J. Kačmarek, R. G. Maguire, G. A. Noble, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2015 (1967).
75. I. J. Solomon, J. N. Keith, A. J. Kačmarek, J. K. Raney, Там же, **90**, 5408 (1968).
76. K. R. Loos, C. T. Goetschel, V. A. Campanile, *Chem. Comm.*, **1968**, 1633.
77. C. T. Goetschel, V. A. Campanile, C. D. Wagner, J. N. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4702 (1969).
78. A. Arkell, Там же, **87**, 4057 (1965).
79. R. D. Spratley, J. J. Turner, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2063 (1966).
80. P. N. Noble, G. C. Pimentel, Там же, **44**, 3641 (1966).
81. P. H. Kasai, A. D. Kirshenbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3069 (1965).
82. F. Neumayr, N. Vanderkooi, мл., *Inorg. Chem.*, **4**, 1234 (1965).
83. F. E. Welsh, F. I. Metz, W. B. Rose, *J. Mol. Spectry*, **21**, 249 (1966).
84. A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2434 (1966).
85. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **44**, 434 (1966).
86. F. J. Adrian, Там же, **46**, 1543 (1967).
87. N. J. Lawrence, J. S. Ogden, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 3100.
88. J. N. Keith, I. J. Solomon, I. Sheft, H. H. Hyman, *Inorg. Chem.*, **7**, 230 (1968).
89. N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218.
90. R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Ködder, *Angew. Chem.*, **74**, 903 (1962).
91. R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **324**, 214 (1963).
92. С. М. Синельников, И. В. Никитин, В. Я. Росоловский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2806.
93. D. E. Milligan, D. R. Sears, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 823 (1963).
94. A. D. Kirshenbaum, L. V. Streng, A. G. Streng, A. V. Grosse, Там же, **85**, 360 (1963).
95. А. Г. Стринг, А. Д. Киршнбаум, Л. В. Стринг, А. В. Гроссе. Соединения благородных газов, Атомиздат, М., 1965, стр. 102.
96. J. A. Goleb, *Analyt. Chem.*, **38**, 1059 (1966).
97. J. L. Weeks, C. L. Chernick, M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4612 (1962).
98. L. V. Streng, A. G. Streng, *Inorg. Chem.*, **4**, 1370 (1965).
99. J. H. Holloway, *Chem. Comm.*, **1966**, 22.
100. H. Meinert, St. Rüdiger, *Ztschr. Chem.*, **7**, 239 (1967).
101. J. Винебоум, Н. Селиг, J. Shamir, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2863 (1968).
102. R. K. Steinenberg, R. C. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 901 (1956).
103. И. Мак-Даниель, Процессы столкновений в ионизованных газах. «Мир», М., 1967, стр. 817.
104. S. I. Morrow, A. R. Young, мл., *Inorg. Chem.*, **4**, 759 (1965).
105. S. I. Morrow, Ам. пат. 3377136 (1968); *C. A.*, **68**, 106519 (1968).
106. H. Meinert, *Ztschr. Chem.*, **6**, 71 (1966).
107. H. Meinert, Там же, **9**, 349 (1969).
108. A. V. Grosse, A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, L. V. Streng, *Science*, **139**, 1947 (1963).
109. F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 25 (1965).
110. P. A. Sessa, H. A. McGee, мл., *J. Phys. Chem.*, **73**, 2078 (1969).
111. L. V. Streng, A. G. Streng, *Inorg. Chem.*, **5**, 328 (1966).
112. W. Maya, H. F. Bauer, Ам. пат. 3354646 (1967); *C. A.*, **68**, 41712 (1968).
113. D. Pilipovich, W. Maya, E. A. Lawton, H. F. Bauer, D. F. Sheehan, N. N. Ogimachi, R. D. Wilson, F. C. Gunderloy, мл., V. E. Bedwell, *Inorg. Chem.*, **6**, 1918 (1967).