

УДК 541.124—13+546.161+661.48

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФТОРА И ФТОРИДОВ

Никитин И. В.

Рассмотрены реакции фтора и его соединений, протекающие в плазменных условиях.

Библиография — 145 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	57
II. Синтез фторидов азота, окиси трифторамина и солей тетрафтораммония	59
III. Синтез фторидов кислорода	63
IV. Синтез фторидов галогенов и окситрифторида хлора	64
V. Синтез фторидов благородных газов	66
VI. Прочие реакции фтора и фторидов	66

I. ВВЕДЕНИЕ

В ряде случаев для протекания реакций с участием фтора, несмотря на его исключительную реакционную способность, необходимо активизирующее воздействие электрического разряда или УФ-излучения. Интерес к реакциям фтора в разрядах вызван развитием тонкого неорганического синтеза и, главным образом, поиском путей синтеза новых окислителей и энергоемких соединений. Плазмохимический синтез фторидов как препаративный метод часто находится вне конкуренции, или успешно конкурирует с прочими методами синтеза.

Атомарный фтор, образующийся при пропускании молекулярного фтора через безэлектродный ВЧ-разряд (40 МГц, 50 Вт), обнаружен методом ЭПР [1]. При давлении быстро протекающего газа в несколько сот паскалей возбуждается тлеющий разряд глубоко красного цвета, спектр которого содержит сильные оптические линии нейтральных атомов фтора.

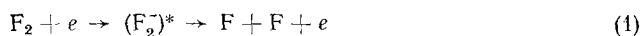
Для получения атомарного фтора в небольших количествах в электрические разряды обычно вводят смеси фтора или летучего фторида с инертным газом. Например, использовали смеси фтора с аргоном (0,1—20% F₂) [2—9], фтора с гелием (1—20% F₂) [7, 9, 10], гексафторида серы с гелием [11, 12]; для получения атомарного фтора применяют также четырехфтористый углерод [4, 13—15]. Газоразрядный реактор питают от маломощного источника ВЧ- или СВЧ-излучения, например, от стандартного генератора СВЧ-излучения с частотой 2450 МГц и выходной мощностью <200 Вт. Разрядные трубки делают из кварца или из окиси алюминия; последняя более устойчива к действию атомарного фтора [3—8], но диэлектрические потери в реакторах из окиси алюминия выше, чем в кварцевых. Выходящий из разряда газовый поток далее применяют для исследования реакций атомарного фтора (исчерпывающий обзор см. [16]).

Степень диссоциации фтора в СВЧ-разряде достигает 60—90% [3, 9, 10], однако концентрация атомарного фтора в потоке выходящих из разряда газов быстро уменьшается вследствие рекомбинации и реакций со стенками аппаратуры. Константа скорости рекомбинации $F + F + Ar \rightarrow F_2 + Ar$ оценивается [17] в $(1,8—6,0) \cdot 10^{15} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При исследовании рекомбинации атомов фтора в присутствии аргона (295 К, 10—81 мм рт. ст.) получено экспериментальное значение константы $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{13} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [8]. Это значение на два порядка

ниже величин констант скорости реакций рекомбинации атомов Cl, Br, I, O, H в аргоне. Молекулярный азот в качестве третьей частицы в ~ 10 раз эффективнее аргона при гомогенной рекомбинации атомарного фтора [8].

Значительная доля атомов фтора гибнет на стенках аппаратуры. Гибель атомов F на кварцевой поверхности происходит главным образом в результате их реакции с SiO_2 , сопровождающейся образованием тетрафторида кремния [4, 18, 19], а также фторосилоксановых полимеров [20]. В работах [19, 21] измерена вероятность гибели атомов F при столкновении с поверхностью стекла, кварца, муллито-кремнезема, фторопласта, меди, нержавеющей стали, никеля, алюминиевого сплава и золота.

Образование атомов фтора из молекул F_2 в электрическом разряде может происходить различными путями; наиболее вероятные из них представлены уравнениями (1) и (2).



Минимальная энергия соударяющегося электрона, необходимая для протекания реакции (1), составляет 1,5 эВ; реакция диссоциативного прилипания (2) экзотермична и может протекать без энергии активации [22]. Реакции (3), (4) и (5) могут происходить при условии, что



минимальная энергия соударяющихся электронов соответственно равна 16,6, 19,0 и 15,4 эВ [22]. Сечение реакции (5) монотонно возрастает с увеличением энергии электронов от ~ 16 до 32 эВ; эта реакция преобладает при напряженности поля $\sim 10^4$ В/см [23, 24]. Присутствие ионов F_2^+ в газообразном фторе, пропущенном через тлеющий разряд (50 мА, 15 кВ), установлено в [25] по оптическому спектру газа. Реакция $\text{F}_2^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{F} + \text{F} + \text{F}$ также рассматривается как один из наиболее вероятных путей образования атомов F [22].

Количество генерируемых атомов F при соударениях с электронами линейно возрастает с ростом энергии электронного пучка [22]. Скорость диссоциации молекул F_2 в тлеющем разряде при давлении 0,5 мм рт. ст. линейно возрастает от $3 \cdot 10^{16}$ до $1,2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ ·с $^{-1}$ с увеличением силы тока от 4 до 45 мА [26]. В работах [27, 28] сделан вывод, что диссоциативное прилипание электронов к молекулам F_2 является одним из основных процессов, определяющих скорость диссоциации фтора в положительном столбе тлеющего разряда при силе тока 0,5—50 мА. Термической диссоциацией молекул фтора в плазме газовых разрядов можно пренебречь ввиду относительно низкой «молекулярной» температуры плазмы [27, 29].

Из гексафторида серы атомы F в разряде образуются, по-видимому, в основном по реакции $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F}$ [30]; диссоциация CF_4 дает не только атомы и молекулы фтора, но также C_2F_6 , CF_2 и прочие фтороуглеродные соединения [4]. Несмотря на доступность SF_6 и CF_4 и легкость очистки их от примесей, эти соединения, таким образом, не всегда пригодны в качестве источников фтора при электроразрядном синтезе.

Для синтеза фторидов широко применяется низкочастотный тлеющий разряд; реакции в безэлектродных ВЧ- и СВЧ-разрядах, а также в тихом (барьерном) разряде мало изучены. В разрядный реактор вводят предварительно приготовленную (если это возможно) смесь фтора или летучего фторида с партнером реакции, либо конденсируют исходное вещество на стенках реактора и обрабатывают его активируемым в разряде фтором или фторидом. Процессы с участием фтора и

фторидов, как правило, проводят при глубоком охлаждении стенок разрядной трубки. В ряде случаев синтез целевых продуктов возможен только при охлаждении стенок разрядного реактора жидким азотом, что практически осуществить нетрудно, так как силу тока в тлеющем разряде во фторсодержащих газах обычно поддерживают на уровне 20—50 мА при подводимой к разряду мощности, не превышающей 100—150 Вт.

Ниже рассмотрены экспериментальные данные, относящиеся к реакциям фтора и фторидов в электрических разрядах, полученные после 1969—1970 гг. и по этой причине не охваченные обзорами [31, 32], а также некоторые ранние работы, не включенные в эти обзоры.

II. СИНТЕЗ ФТОРИДОВ АЗОТА, ОКИСИ ТРИФТОРАМИНА И СОЛЕЙ ТЕТРАФТОРАММОНИЯ

1. Синтез трифторида азота

Фториды азота находят разнообразное применение в тонком неорганическом синтезе и в синтетической органической химии [33]. В отсутствие внешних воздействий, таких как электрический разряд или ионизирующая радиация, фтор не реагирует с азотом. Для получения фторидов азота NF_3 , N_2F_4 , N_2F_2 и N_3F обычно используют соединения, содержащие связанный азот. Однако, согласно расчету [34], при температурах не выше ~ 900 К синтез трифторида азота из элементов термодинамически возможен. Расчет равновесного состава системы азот—фтор по термодинамическим данным [35] показывает, что в интервале температур 200—1000 К при суммарных давлениях 20 или 760 мм рт. ст. и атомных отношениях $\text{F}:\text{N}=1:3$, $1:1$ или $3:1$ основным фтор-азотным компонентом равновесной системы является трифторид азота [36], концентрация которого при 200—600 К максимальна и близка к 1 (в мол. долях). С ростом температуры до 700—1000 К концентрация NF_3 падает в результате диссоциации соединения, а при 1500 К становится пренебрежимо малой [37].

В 1964 г. сообщено о возможности получения NF_3 с выходом до 30% из элементов в тлеющем разряде [38]; по данным [39], синтез NF_3 в тлеющем разряде был осуществлен еще в 1960 г. Для синтеза трифторида азота можно использовать как охлаждаемые, так и не охлаждаемые жидким азотом разрядные трубки; при прочих одинаковых условиях лучший выход продукта достигается в охлаждаемых U-образных трубках. Электроды реактора делают из меди, никеля, медно-никелевого сплава, стали, причем в этих случаях материал электродов не оказывает заметного влияния на выход NF_3 . Электроды из серебра или из сплава серебра с медью быстро разрушаются в атмосфере фтора, однако выход NF_3 в реакторе с такими электродами оказывается более высоким, чем в реакторе, снабженном, например, медными электродами [40]. Изменение соотношения фтора и азота в исходной смеси газов не приводит к появлению каких-либо иных продуктов синтеза кроме трифторида азота. Выход NF_3 почти не зависит от состава исходной смеси и возрастает с увеличением энергетических затрат на единицу объема реагирующих газов, достигая 60—70% [31]. Вследствие высоких энергетических затрат плазмохимический метод синтеза NF_3 имеет ограниченное практическое значение. Фторирование $^{15}\text{N}_2$ в тлеющем разряде использовано для синтеза $^{15}\text{NF}_3$ [41]. Трифторид азота синтезирован из элементов также в барьерном разряде (с низким выходом) [42] и в импульсном СВЧ-разряде [43].

2. Диссоциация трифторида азота

В электрических разрядах трифторид азота неустойчив и легко распадается на фтор и азот [31]. Этот распад обратим, и при малых скоростях потока NF_3 через реактор достигается предельное значение сте-

пени распада, которое зависит, в частности, от силы тока в разряде. Так, например, при давлении 15 мм рт. ст. в тлеющем разряде оно составляет 70, 90 и 96% при силе тока 12, 25 и 40 мА соответственно [44]. Предельная степень распада NF_3 в барьерном разряде в циркуляционных условиях достигает 98% [42], практически полностью распадается NF_3 и в импульсном СВЧ-разряде [43].

В работе [45] исследовано влияние добавок фтора, азота и кислорода на распад NF_3 в тлеющем разряде без охлаждения стенок реактора жидким азотом. Фтор несколько замедляет реакцию разложения, по-видимому, смещая процесс $\text{NF}_3 \rightleftharpoons \text{F} + \text{NF}_2 \rightleftharpoons 2\text{F} + \text{NF} \rightleftharpoons \frac{3}{2}\text{F}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2$ в сторону регенерации трифторида азота. Добавка азота ускоряет распад трифторида азота, возможно, вследствие передачи молекулам NF_3 энергии электронно-возбужденных молекул N_2 ; известно, что NF_3 разлагается активным азотом [46], хотя и в меньшей степени, чем аммиак. Ускоряющее действие на распад NF_3 оказывает добавка кислорода. При этом в системе образуются фтор, азот, NO_2 , а в отдельных опытах и N_2O_5 . Причина отсутствия нитрилфторида в продуктах реакции неясна, так как известно [47], что NO_2 и фтор легко дают FNO_2 :



Способность трифторида азота разлагаться в разрядах позволяет использовать его в качестве фторирующего агента. Так, из смеси NF_3 с O_2 в охлаждаемой жидким азотом трубке при силе тока 20 мА и давлении 0,6 мм рт. ст. получены фториды кислорода [48], причем образование окиси трифторамина F_3NO не отмечено. Интересно, что впоследствии окись трифторамина была синтезирована именно реакцией NF_3 с O_2 в разрядной трубке при 77 К (см., например, [49]). При действии тлеющего разряда на смеси брома с NF_3 образуются фториды брома [50]. Бромдифторамина BrNF_2 , мыслимый как продукт реакции атомов Br с радикалами NF_2 , в тлеющем разряде не получен. Возможно, образующиеся при разложении NF_3 радикалы NF_2 оказываются в неустойчивом возбужденном состоянии и быстро распадаются. Реакцией NF_3 с хлором в СВЧ-разряде получены ClF и азот, но не ClNF_2 или Cl_2NF [51].

3. Синтез дифтордиазина и тетрафторгидразина

Дифтордиазин N_2F_2 , существующий в виде *цис*- и *транс*-изомеров, при синтезе NF_3 из элементов в барьерном разряде образуется только в следовых количествах. Тетрафторгидразин N_2F_4 также не удалось получить с заметным выходом ни из фтора и азота, ни разложением трифторида азота. Одно из обстоятельств, препятствующих синтезу N_2F_2 и N_2F_4 в разрядах — неустойчивость этих соединений в присутствии фтора, с которым они реагируют, давая трифторид азота. Замороженный на стенках разрядной трубки при 77 К дифтордиазин N_2F_4 быстро реагирует с пропускаемым через тлеющий разряд фтором, превращаясь в NF_3 . Реакция N_2F_4 с OF_2 в разряде при 77 К дает NF_3 , NOF и NO_2F [39]. Получение N_2F_2 и N_2F_4 из трифторида азота в разряде возможно, если распад NF_3 вести в присутствии акцептора фтора, например, ртути [31, 52].

4. Синтез окиси трифторамина

О синтезе окиси трифторамина F_3NO сообщено в 1966 г. [53—55], однако сведения, имеющиеся в патентной литературе, позволяют сделать вывод, что некоторые исследователи получили это соединение еще в 1961—1962 гг. Для синтеза F_3NO применяют плазмохимический и фотохимический методы, а также методы, не связанные с использованием излучения или низкотемпературной плазмы.

При синтезе F_3NO в электрических разрядах возможны различные комбинации исходных веществ, содержащих атомы азота, кислорода и фтора, например, $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{F}_2$ [56], $\text{N}_2 + \text{OF}_2 + \text{F}_2$ [57], $\text{NF}_3 + \text{OF}_2$ [57—

60], $\text{NF}_3 + \text{O}_2$ [49, 55, 61, 62], $\text{NF}_3 + \text{N}_2\text{O}$ [61], $\text{N}_2\text{O} + \text{F}_2$ [56]. Расчет [36, 63] по термохимическим данным [35] показывает, что равновесная система $\text{N} + \text{O} + \text{F}$ может содержать значительные количества F_3NO , причем вид равновесных диаграмм сильно зависит от соотношения $\text{N}:\text{O}:\text{F}$. Мольная доля F_3NO в равновесной системе достаточно велика лишь при 200—300 К и быстро понижается с ростом температуры. Поскольку F_3NO устойчива при низких температурах, весьма существенно, чтобы плазмохимическое получение этого соединения заканчивалось эффективной закалкой. Синтез F_3NO в тлеющем разряде проводят в трубках, стенки которых охлаждают до 77 К, погружая разрядное пространство полностью или частично в жидкий азот. Попытки «вытянуть» из разряда F_3NO и сконденсировать ее в удаленной от разряда ловушке оказываются безуспешными.

При получении F_3NO из трифторида азота и кислорода [49, 55, 62, 64] выход F_3NO составляет 10—15%, при этом NF_3 расходуется на ~70%. Кроме F_3NO в результате реакции образуются фториды кислорода, окислы азота и озон. Для подавления реакции образования озона следует брать избыток NF_3 , например, используя исходные смеси с отношением $\text{NF}_3:\text{O}_2$ от 2:1 до 6:1 [62]. Синтез F_3NO из смесей NF_3 с OF_2 принципиально не отличается от синтеза из NF_3 и O_2 , так как OF_2 служит источником кислорода, разлагаясь в разряде на элементы. Из смеси $\text{NF}_3:\text{OF}_2:\text{Ar}$ (1:1:2) окись трифторамина получена с выходом 20—40% [65].

Смеси фтора с азотом и кислородом мало пригодны для синтеза F_3NO , хотя и состоят из наиболее доступных исходных веществ. В этом случае с реакцией образования F_3NO конкурирует синтез O_2F_2 , в котором расходуется 94—97% поступающего в разряд кислорода (при отношении $\text{F}_2:\text{N}_2:\text{O}_2$ в исходной смеси газов, равном 3:1:1) [64, 66]. Улучшить выход F_3NO введением избытка кислорода невозможно, так как при этом практически весь поступающий в разряд фтор связывается в виде O_2F_2 .

Подробно исследована реакция фтора с закисью азота [66]. Степень превращения N_2O в F_3NO , рассчитанная по уравнению $\text{N}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{F}_2 = \text{F}_3\text{NO} + \frac{1}{2}\text{N}_2$, почти не зависит от состава исходной смеси и с увеличением скорости протока газов проходит через максимум (~20—22%). До 40—50% кислорода, образующегося при распаде N_2O , реагирует с фтором, давая O_2F_2 ; ни в одном из опытов не отмечено образования озона, что делает этот метод синтеза более безопасным по сравнению с методом синтеза F_3NO из NF_3 и O_2 . В отсутствие электрического разряда из фтора и закиси азота при 573—1073 К образуется смесь FNO и NF_3 [67].

С выходом, не превышающим 0,5 ммоль/ч, окись трифторамина получена из смеси N_2 , O_2 и F_2 (1:1:3) в СВЧ-разряде [68] при давлении ~0,5 мм рт. ст. Малый выход F_3NO , вероятно, объясняется малой мощностью источника СВЧ-излучения, не позволяющей вести реакцию при более высоком давлении. Другая возможная причина низкого выхода — трудность синтеза F_3NO из элементов, о которой сказано выше.

Таким образом, плазмохимический метод синтеза F_3NO довольно трудоемок, характеризуется сравнительно невысоким выходом окиси трифторамина и образованием больших количеств побочных продуктов. Фотохимический способ получения F_3NO [69—71] во многом сходен с плазмохимическим и уступает ему по производительности. Наиболее перспективен, по-видимому, способ получения, основанный на сжигании окиси азота во фторе в проточном реакторе [72]. Независимо от способа синтеза F_3NO процесс, вероятно, включает следующие основные стадии: 1) образование окиси азота; 2) фторирование NO до фтористого нитрозила $\text{NO} + \text{F}(\text{F}_2) \rightarrow \text{NOF}(+\text{F})$, 3) фторирование фтористого нитрозила $\text{NOF} + 2\text{F} \rightarrow \text{F}_3\text{NO}$. Окись азота может вводиться в реакцию в качестве исходного вещества, либо возникает в плазме (в результате окисления азота или распада закиси азота).

5. Синтез солей тетрафтораммония

Еще недавно синтез устойчивых солей тетрафтораммония рассматривался как неосуществимый. По оценке Вильсона [73], только соль $\text{NF}_4^+\text{BF}_4^-$ могла бы обладать достаточной термической стабильностью и существовать как устойчивое соединение при температуре ниже 153 К. Однако в 1966 г. опубликованы работы [74, 75], где сообщается о получении солей $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$ и $\text{NF}_4^+\text{SbF}_6^-$, которые устойчивы при комнатной температуре, но быстро разлагаются при температуре выше 543—573 К. В 1970 г. был осуществлен синтез $\text{NF}_4^+\text{BF}_4^-$ соединения, разлагающегося в интервале температур 513—623 К [76]. В последующие годы получено еще несколько солей, содержащих катион NF_4^+ . Соединения тетрафтораммония представляют собой мощные окислители; их предлагается использовать в качестве компонентов твердых ракетных топлив [77], в газогенераторных устройствах [78, 79], в лазерной технике [80, 81]. В тлеющем разряде синтезированы гексафтороарсенат и тетрафтороборат тетрафтораммония.

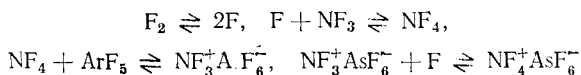
Соединение NF_4AsF_6 получено при циркулировании смеси NF_3 , AsF_5 и F_2 (1 : 1 : 2) в установке тлеющего разряда с охлаждаемой до 195 К разрядной трубкой [31, 75, 82, 83]. При большой продолжительности синтеза (~40 ч) и недостаточном глубоком охлаждении неизбежны значительная коррозия стенок реактора и образование солей кислородсодержащих катионов, загрязняющих целевой продукт. В работе [84] при действии излучения ртутной лампы высокого давления на эквимольную смесь NF_3 , AsF_5 и F_2 в кварцевом сосуде при комнатной температуре вместо NF_4AsF_6 в результате коррозии стенок сосуда получен $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$. При 77 К из тех же реагентов в кварцевом реакторе при облучении светом ртутной лампы мощностью 900 Вт образуется NF_4AsF_6 со скоростью, превышающей 1 г/ч [81].

Попытки синтезировать NF_4BF_4 в тлеющем разряде с охлаждением реактора до 195 К [85, 86] оказались безуспешными: вместо NF_4BF_4 получены $\text{O}_2^+\text{BF}_4^-$ и соли, дающие при гидролизе окислы азота. Для синтеза NF_4BF_4 из NF_3 , BF_3 и фтора стенки реактора необходимо охлаждать жидким азотом [76, 87—89]. Синтез проводят следующим способом: на стенках U-образной разрядной трубки конденсируют NF_3 и BF_3 , затем через разряд медленно пропускают газообразный фтор при давлении 30—55 мм рт. ст. и силе тока 30 мА. За 1 ч горения разряда при скорости подачи фтора 400 см³/ч образуется ~3 г NF_4BF_4 с выходом, близким к 100%. До 3 г/ч NF_4BF_4 можно получить, используя усовершенствованный вариант фотохимического способа синтеза из NF_3 , BF_3 и F_2 при 77 К в реакторе из стали и сапфира [81].

Реакции с участием ионов NF_3^+ или F^+ , дающие NF_4^+ , например $\text{NF}_3^+ + \text{F} \rightarrow \text{NF}_4^+$ или $\text{NF}_3 + \text{F}^+ \rightarrow \text{NF}_4^+$, вообще говоря, возможны в электрическом разряде, однако не могут протекать при фотохимическом или термическом синтезе солей тетрафтораммония, так как энергии УФ-излучения или нагревания исходных веществ до 373—473 К явно не достаточно для ионизации NF_3 или F . В связи с этим представляло интерес допущение авторов работы [84] о том, что активными частицами, вызывающими окисление NF_3 , могут быть обладающие большим электронным сродством радикалы AsF_6^\cdot , образующиеся из атомов фтора и молекул кислоты Льюиса (AsF_5). Реакция AsF_6^\cdot с NF_3 привела бы к образованию $\text{NF}_3^+\text{AsF}_6^-$, а затем к $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$ в результате реакции с атомом фтора.

Возможность существования радикалов AsF_6^\cdot , SbF_6^\cdot , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^\cdot$ и радикал-катионов NF_3^+ подтверждена экспериментами по γ -радиолизу солей NF_4AsF_6 и $\text{NF}_4\text{SbF}_6 \cdot 0,8\text{SbF}_5$ при 77 К [90]. Кроме того, показана возможность образования NF_3^+ в качестве промежуточной частицы при фотохимическом синтезе NF_4AsF_6 и NF_4BF_4 из смесей NF_3 , F_2 и кислоты Льюиса [91]. Радикал BF_4^\cdot в опытах по радиолизу NF_4BF_4 не был обнаружен, возможно, вследствие своей низкой термической стабильности. Нестабильностью BF_4^\cdot , вероятно, можно было бы объяснить и неу-

дачные попытки синтеза NF_4BF_4 в тлеющем разряде при 190 К [85, 86]. Впоследствии авторы работы [92], изучив термический распад солей NF_4BF_4 и NF_4AsF_6 , отвергли схему синтеза NF_4^+ , включающую образование радикалов типа AsF_6^\cdot и реакцию этих радикалов с молекулами NF_3 ; была предложена следующая схема:



III. СИНТЕЗ ФТОРИДОВ КИСЛОРОДА

Реакция фтора с кислородом и синтез фторидов кислорода в тлеющем разряде рассмотрены в обзорах [31, 32]. Плазмохимический способ получения диоксиdifторида O_2F_2 долгое время оставался единственным методом синтеза этого соединения. В 1969 г. описан радиационно-химический синтез O_2F_2 [32], а недавно предложено получать это соединение облучением смесей $\text{O}_2 + \text{F}_2$ или $\text{OF}_2 + \text{F}_2$ при 77 К светом ртутной лампы (365 нм) [93] и фторированием кислорода в условиях термокаталитического генерирования атомарного фтора [94].

Реальность существования некоторых высших членов ряда полиоксидифторидов O_nF_2 ($n=2-6$) ранее была поставлена под сомнение (см. работы, цитированные в [31, 32]). Пшежский и др. [95] сомневаются в существовании тетраоксидифторида O_4F_2 как индивидуального соединения. Электронный спектр поглощения продукта, полученного по методике, предложенной для синтеза O_4F_2 в тлеющем разряде [96], принадлежит смеси O_2F_2 с радикалами O_2F^\cdot . Соединение с эмпирической формулой O_4F_2 , по мнению авторов [95], представляет собой радикал O_2F^\cdot , по крайней мере в разбавленных растворах (в сжиженных аргоне, кислороде и CF_4). Реакция фтора с кислородом в тлеющем разряде с охлаждением стенок реактора до 77 К и ниже, по-видимому, дает лишь один из «полиоксидифторидов» — диоксидифторид, который может содержать радикалы O_2F^\cdot в концентрациях, аномально высоких по сравнению с обычно наблюдаемыми концентрациями свободных радикалов.

Действие барьерного разряда на фтор-кислородные смеси исследовано в работах [97, 98]. Реакторами служили озонаторы из стекла пирекс, сделанные в виде трех коаксиальных трубок. Для питания озонаторов применяли генератор сигналов звуковой частоты с усилителем; реакцию проводили в циркуляционных условиях при начальных давлениях фтор-кислородных смесей, равных 100—600 мм рт. ст. Стенки озонатора охлаждали проточной водой, поток газов после озонатора проходил соединительную трубку и попадал в охлаждаемую жидким азотом ловушку, расположенную на расстоянии ~ 50 см от выхода из озонатора. В низкотемпературной ловушке конденсировалось желтое или оранжевое твердое вещество, а в некоторых опытах в конденсате при 77 К присутствовала темно-красная жидкость. Состав низкотемпературного конденсата, получаемого в опытах с озонатором, который имел ширину разрядного промежутка 1 мм, не был постоянным и зависел от состава исходной фтор-кислородной смеси, мощности разряда, продолжительности циркулирования и начального давления газов. Атомное отношение $\text{O}:\text{F}$ в конденсате менялось в пределах 1,1 — 2,04. Наиболее вероятной комбинацией фторидов кислорода, дающей при химическом анализе значения $\text{O}:\text{F}$ от 1,1 до 2,04, может быть смесь $\text{O}_2\text{F}_2 + (\text{O}_2\text{F})_x$ (« O_4F_2 » при $x=2$). Увеличению содержания кислорода в конденсате способствуют возрастание времени циркулирования исходной газовой смеси и повышенное содержание в ней кислорода, а также понижение мощности разряда и начального давления в реакторе. При нагревании стенок трубки, соединяющей озонатор с низкотемпературной ловушкой, от комнатной температуры до 323—333 К скорость накопления конденсата в ловушке значительно уменьшается, хотя образование конденсата не прекращается даже в таких условиях, которые явно не приемлемы

для транспортировки «криогенных» соединений. Отношение $O : F$ в конденсате при этом становится близким к 2, т. е. состав конденсата приближается к составу « O_4F_2 » или каких-либо иных агломератов вида $(O_2F)_x$.

Если принять во внимание, что O_2F_2 термически более устойчив, чем « O_4F_2 » [31], то обогащение конденсата «тетраоксидифторидом» при нагревании стенок соединительной трубки представляется неожиданным результатом. По-видимому, радикалы O_2F^\cdot устойчивее молекул O_2F_2 , и в нагреваемом потоке газов преимущественно распадаются молекулы O_2F_2 , что приводит к изменению соотношения $O_2F_2 : O_2F^\cdot$ в пользу радикалов O_2F^\cdot и к соответствующему изменению состава конденсата. Радикалы O_2F^\cdot устойчивы по отношению к молекулам F_2 и фторируются до O_2F_2 лишь под действием атомарного фтора. Для получения радикалов O_2F^\cdot с целью исследования их реакций недавно стали применять гексафтороарсенат диоксигенила $O_2^+AsF_6^-$, разлагающийся при нагревании с выделением O_2F^\cdot [99].

В установке с реактором, имевшим ширину разрядного промежутка 0,5 мм, кроме конденсата неустойчивых фторидов кислорода получен устойчивый дифторид кислорода [98]. Синтез OF_2^\cdot протекает крайне медленно: в наиболее удачном из опытов выход OF_2^\cdot составил только 2 ммоль/ч. Малая скорость образования OF_2^\cdot объясняется протеканием конкурирующих реакций синтеза неустойчивых фторидов кислорода и трудностью стабилизации дифторида кислорода в применявшейся электроразрядной установке.

Как метод синтеза фторидов кислорода, барьерный разряд уступает тлеющему не только вследствие большей сложности применяемой аппаратуры и меньшей производительности, но и потому, что состав конденсата оказывается более чувствительным к условиям проведения опытов.

IV. СИНТЕЗ ФТОРИДОВ ГАЛОГЕНОВ И ОКСИТРИФТОРИДА ХЛОРА

Соединения фтора с хлором, бромом или иодом получают из соответствующих элементов при комнатной температуре или при умеренном нагревании [100]; известны также многочисленные способы получения оксифторидов хлора. При поиске путей синтеза высших фторидов галогенов и новых оксифторидов хлора в синтетических целях применяли и электрический разряд.

1. Синтез пентафторида хлора

Безуспешная попытка получить ClF_5 из ClF_3 и фтора в электрическом разряде при комнатной температуре была предпринята еще в 1957 г. [39]. Первое сообщение о синтезе пентафторида хлора с применением нагревания при повышенном давлении опубликовано в 1963 г. [101]; в том же году сделана заявка на выдачу патента на способ получения ClF_5 в электрическом разряде [102]. При синтезе в тлеющем разряде [102, 103] смесь фтора и хлора пропускают через U-образную разрядную трубку с медными электродами, охлаждаемую до 195 К, после чего газы проходят через ловушку при 77 К. В разряде поддерживают давление 30 мм. рт. ст. и силу тока 30 мА; продуктами реакции являются ClF , ClF_3 и ClF_5 , разделяемые низкотемпературной перегонкой. Реакцию фтора с хлором можно проводить как в тлеющем разряде тока (постоянного или промышленной частоты), так и в ВЧ-разряде [102]. Кроме фтора и хлора для синтеза ClF_5 можно использовать бинарные соединения фтора или хлора, такие как ClF , ClF_3 , NF_3 , N_2F_2 , N_2F_4 , NCl_3 [102], причем содержание атомов фтора в исходных смесях должно в 1—10 раз превышать стехиометрически необходимое для образования ClF_5 .

Известна соль $ClF_6^+PtF_6^-$ (см., например, [104]), катион которой формально можно рассматривать как образованный из гипотетического фторида хлора ClF_7 . Соль синтезирована фотохимическим окислением

ClF_5 с помощью PtF_6 , однако попытка получить ClF_6^+ в тлеющем разряде не увенчалась успехом [104]. В тлеющем разряде в реакторе из стекла пирекс при 195 К и давлении 20—50 мм рт. ст. смесь $\text{BF}_3 + \text{F}_2 + \text{ClF}_5$ (1:1, 42:1) дает $\text{ClF}_2^+ \text{BF}_4^-$, но не $\text{ClF}_6^+ \text{BF}_4^-$. Очевидно, ClF_5 разлагается с образованием ClF_3 , а присутствующий в реакционной системе BF_3 вступает с ним в реакцию, давая кристаллический $\text{ClF}_2^+ \text{BF}_4^-$ [104, 105].

2. Синтез пентафторида брома

Для проведения реакции брома с фтором в тлеющем разряде замораживают бром в U-образной разрядной трубке при 195 К и впускают в разряд фтор непрерывно или порциями, поддерживая давление 20—25 мм рт. ст. и силу тока 20—30 мА [50]. В ходе реакции окрашенный бром превращается в бесцветный пентафторид брома. За несколько минут достигается степень превращения Br_2 , равная 80—85% в расчете на BrF_5 , затем скорость реагирования снижается, и для завершения реакции необходимо еще некоторое время. Выход BrF_5 близок к 100%. При охлаждении стенок разрядной трубки жидким азотом фторирование протекает очень медленно, вероятно, потому, что затрудняется обновление поверхности замороженного брома, и глубинные слои конденсата остаются недоступными для фтора. Реакция атомов фтора с молекулами брома также дает пентафторид брома [9].

Попытки получить гексафторид брома предпринимались [106], но оказались безуспешными: по-видимому, BrF_7 , как и ClF_7 , неустойчив по отношению к распаду на пентафторид и фтор даже при очень низких температурах. Известны, однако, соли $\text{BrF}_6^+ \text{AsF}_6^-$ и $\text{BrF}_6^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, содержащие катион BrF_6^+ [106]. При синтезе этих соединений для окисления пентафторида брома используют соли K_2F_3^+ или Kf^+ . В свою очередь BrF_6^+ является одним из сильнейших окислителей и в обычных условиях легко окисляет O_2 до O_2^+ или ксенон до XeF^+ .

3. Синтез окситрифторида хлора

Окситрифторид хлора F_3ClO впервые синтезирован в 1965 г. группой исследователей в США [107] и независимо от них — в 1970 г. во Франции [108]. В настоящее время описан ряд способов синтеза F_3ClO (см., например, [109]), однако все они не лишены недостатков: трудоемки, основаны на малодоступных соединениях, дают небольшие выходы и т. д.

Окситрифторид хлора, как и окись трифторамина, может быть получен в электрическом разряде. Кроме признаков чисто формального сходства синтеза F_3ClO и F_3NO имеют общую особенность — необходимость весьма эффективной стабилизации конечного продукта. Закалка и сохранение F_3ClO осложняются высокой реакционной способностью этого соединения: F_3ClO быстро реагирует со стеклом или кварцем при температурах ниже 273 К. Синтез F_3ClO в электрических разрядах изучен недостаточно подробно. Авторы работы [107] на стенках U-образного реактора из стекла пирекс замораживали Cl_2O при 77 К и пропускали через разряд фтор при давлении 20 мм рт. ст. Продукты реакции содержали ClF_5 (~45 мол. %), FClO_2 , ClF_3 и лишь 1—2% F_3ClO . Отмечено образование F_3ClO из ClF_5 и O_2 в тлеющем разряде при температуре стенок реактора 77 К [105]. При повышении температуры стенок до 195 К только в присутствии такого сильного акцептора фторид-иона, как BF_3 , удается зафиксировать F_3ClO в виде соли $\text{F}_2\text{ClO}^+ \text{BF}_4^-$. Низкотемпературное фторирование соли хлорида $\text{ClO}_2^+ \text{BF}_4^-$ в тлеющем разряде также дает $\text{F}_2\text{ClO}^+ \text{BF}_4^-$ [110]. Окситрифторид хлора образуется в качестве одного из продуктов реакции перхлорилфторида FClO_3 с фтором в тлеющем разряде при 77 К [105]. Действием тлеющего разряда на смесь F_2 , Cl_2 и O_2 окситрифторид хлора получен с выходом, не превышающим 6% [105]; с таким же малым выходом, как уже упоминалось, образуется и окись трифторамина при синтезе ее из элементов.

V. СИНТЕЗ ФТОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Ранние работы по синтезу фторидов криптона и ксенона рассмотрены в обзоре [31]. Наибольшие трудности вызывает получение дифторида криптона вследствие низкой реакционной способности криптона и низкой термической стабильности KrF_2 . Авторами работы [111] достигнут выход $KrF_2 \sim 1$ г/ч в процессе синтеза его в тлеющем разряде при силе тока 10 мА. При температуре реактора выше 123 К дифторид криптона не образуется. В барьерном разряде с реактором, охлаждаемым жидким кислородом или азотом, достигнут выход KrF_2 50 мг/кВт·ч [112]. Предложен фотохимический способ синтеза KrF_2 путем облучения смеси криптона и фтора, сконденсированных при 77 К, светом ртутной лампы; после 48 ч облучения выход KrF_2 составил 4,7 г [113]. Фотохимия дифторида криптона исследована также в работах Легасова и сотр. [114—116]. Со скоростью до 6 кг/ч образуется KrF_2 при взаимодействии замороженного при 77 К криптона с атомарным фтором, генерируемым с помощью нагретого никелевого катализатора [117]. Реакцией криптона с фтором в тлеющем разряде в присутствии пентафторида сурьмы синтезирован $KrF^+SbF_6^-$ [118]; стенки реактора охлаждаются жидким азотом, в разряде поддерживают силу тока 10—30 мА.

Дифторид ксенона синтезирован с выходом, близким к 100%, из смеси фтора и ксенона в тлеющем разряде при 195 К [119]. При избытке фтора наблюдается образование XeF_4 , однако получить тетрафторид ксенона, свободный от примеси XeF_2 , в тлеющем разряде трудно. Установлено [120], что смесь фтора с ксеноном (3:1) на ранней стадии реакции дает XeF_2 с примесью $XeF_2 \cdot XeF_4$, в дальнейшем продуктом реакции становится XeF_6 с небольшим количеством $XeF_2 \cdot XeF_4$. Методом рентгенофазового анализа показано отсутствие в продукте реакции кристаллов XeF_4 на любой временной стадии процесса. Авторы [120] считают, что фториды ксенона образуются путем последовательного фторирования XeF_2 до XeF_4 , затем XeF_4 до XeF_6 со скоростью, уменьшающейся на каждой стадии приблизительно на порядок.

Описан синтез XeF_4 (с выходом до 39,3 г/ч) взаимодействием твердого ксенона в «кипящем» слое с потоком атомарного фтора, генерируемого в ВЧ-разряде (8 МГц, 0,1—2 кВт) [29]. Дифторид ксенона получен в импульсном разряде высокого давления с амплитудой тока 50 кА и периодом колебаний тока 70 кГц [121]. Фотохимическая реакция ксенона с избытком F_2 ($Xe:F_2=1:4 \div 6$) при комнатной температуре дает XeF_4 [122]; реакция протекает в две стадии, причем XeF_2 фторируется до XeF_4 в ~ 20 раз медленнее, чем Xe до XeF_2 . При кинетическом исследовании реакций атомарного фтора авторы [9] не наблюдали взаимодействия атомов F с XeF_2 или XeF_4 ; причины ингибирования этих реакций остались неясными.

Дихлорид ксенона для спектроскопических исследований получен осаждением на холодную поверхность (10—15 К) смесей ксенона с хлором, пропущенных через СВЧ-разряд [123].

VI. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ ФТОРА И ФТОРИДОВ

С применением ВЧ-разряда осуществлен синтез ряда элементоорганических соединений, содержащих трифторметильные группы: HgR_2 , $RHgX$, R_2Te_2 , R_2Te , SnR_4 , GeR_4 , BiR_3 ($R=CF_3$, $X=Cl, Br, I$) [124—126]. Радикалы $CF_3\cdot$ получают диссоциацией гексафторэтана, пропуская его через ВЧ-разряд (8,6—13,6 МГц) при давлении 0,5—2 мм рт.ст. При этом большое значение имеет величина вкладываемой в разряд мощности. Для диссоциации C_2F_6 на радикалы $CF_3\cdot$ достаточно 20—25 Вт, а с повышением мощности наблюдается более глубокий распад C_2F_6 , сопровождающийся образованием атомов фтора и радикалов $CF_2\cdot$. Связь C—C в молекуле C_2F_6 значительно менее прочная, чем связь C—F, и подводимая к разряду мощность расходуется, по-видимому, прежде всего на разрыв связей C—C, что позволяет использовать C_2F_6 .

как чистый источник радикалов $\text{CF}_3\cdot$. Радикалы $\text{CF}_3\cdot$ реагируют далее с галогенидами ртути, теллура, олова и т. д., давая соответствующие элементоорганические соединения. Реакция протекает медленно: скорость синтеза HgR_2 , SnR_4 и BiR_3 составляет 8; 1 и 0,2 г/сутки соответственно. Реакцией XeF_2 с радикалами $\text{CF}_3\cdot$ генерируемыми из C_2F_6 в плазме ВЧ-разряда, получен весьма неустойчивый $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ [127].

Источником радикалов $\text{CF}_3\cdot$ в ВЧ-разряде может быть также гексафторацетон. Концентрация радикалов $\text{CF}_3\cdot$ линейно возрастает с ростом величины $W(P/P_0)^{1/2}$, где W — мощность разряда (3—24 Вт), P — парциальное давление $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ (0,016—0,064 мм рт. ст.), P_0 — давление смеси $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ с разбавителем-аргоном (0,4—0,9 мм рт. ст.) [128]. Если предположить, что гибель радикалов $\text{CF}_3\cdot$ происходит лишь за счет гомогенной рекомбинации, то константа скорости реакции образования радикалов $(\text{CF}_3)_2\text{CO} \rightarrow 2\text{CF}_3\cdot + \text{CO}$ пропорциональна квадрату мощности. Гексафторацетон в ВЧ-разряде является также источником сравнительно долгоживущих дифторметиленовых радикалов, образующихся, кроме того, из CF_4 в тлеющем или из перфторциклобутана в ВЧ-разряде [129]. Радикалы $\text{CF}_2\cdot$ играют важную роль в механизме разложения политетрафторэтилена в СВЧ-разряде [130]. *трис* (Трифторметил)гидроксилан $(\text{CF}_3)_2\text{NOCF}_2$ в тлеющем разряде с охлаждением трубки до 77 К отщепляет как радикалы $\text{CF}_3\cdot$, так и атомы фтора, образуя CF_4 , COF_2 , CF_3NCF_2 , C_2F_6 , $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$, $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ [131]. При действии барьерного разряда на CF_3PH_2 образуются перфторуглеводороды, а также трифторметилфосфины $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ и $\text{CF}_3\text{P}(\text{H})\text{CF}_3$; из $(\text{CF}_3)_3\text{PH}$ получены CF_3PH_2 , $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ и $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ [132].

Одним из методов получения полимерного монофторида углерода $(\text{CF}_x)_n$ является реакция порошка графита с фторной плазмой [133, 134]. Реакцию ведут в псевдоожженном слое при давлении 2—5 мм рт. ст. Через ВЧ-разряд (20 МГц, 480 Вт) пропускают поток фтора, который медленно реагирует с порошком графита, давая белоснежный полимерный порошок состава $\text{CF}_{1,19}$. Кроме этого продукта образуется вещество состава $\text{CF}_{0,68}$ и летучий побочный продукт CF_4 . Образцы $(\text{CF}_x)_n$ при $x=0,68$ —0,8 почти черные, при $x=0,8$ —0,95 серые, при $x=0,95$ —1,12 — белые; белые образцы устойчивы на воздухе до ~873 К. Полимерный монофторид углерода может быть использован в качестве высокотемпературной смазки в окислительной атмосфере и при больших нагрузках на трущиеся детали; перспективно также применение этого полимера в качестве катодного материала для батарей большой емкости.

Кремниевый аналог карбена SiF_2 образуется в малом количестве при диссоциации тетрафторида кремния в тлеющем разряде [135]. Масс-спектрометрическим анализом в продуктах СВЧ-разряда в SiF_4 обнаружены линейные и циклические фторсилоксаны [136]. Фторсилоксановый полимер состава $(\text{SiO}_{1,5}\text{F})_n$ получен реакцией SiF_4 с кислородом в СВЧ-разряде [20]. Трифторсилан в тлеющем разряде разлагается с образованием SiF_4 , Si_2F_6 и полимерного соединения [137].

Из тетрафторида серы в плазме СВЧ-разряда образуется SF_6 с выходом 80% [138]. Гексафторид серы образуется также при разложении S_2F_{10} , SF_5Cl или $(\text{SF}_5)_2\text{O}_2$ в СВЧ-разряде, а реакции SF_6 , S_2F_{10} или SF_4 с хлором приводят к синтезу SF_5Cl [139]. При пропускании через СВЧ-разряд смеси гексафторида селена и хлора получен только SeF_4 [139]. При плазмохимическом разложении SF_6 в кварцевых реакторах могут быть получены оксифториды серы, образующиеся в результате травления стенок реактора. Так, сообщается [140] о получении значительных количеств SOF_4 , SO_2F_2 , SOF_2 , а также SiF_4 при распаде SF_6 в кварцевом реакторе под действием ВЧ-разряда. Масс-спектрометрическое исследование взаимодействия SF_6 с азотной плазмой ВЧ-разряда показывает, что одним из основных компонентов этой плазменной системы является SF_2 , а фториды азота образуются в следовых количествах [141]; при взаимодействии SF_6 с кислородной плазмой образуются OF_2 , SO_2 и SOF_2 .

Гексафторид серы или смеси SF_6 с кислородом, а также четырехфтористый углерод и прочие фторуглероды используют в качестве плазмообразующих газов при плазмохимическом травлении Si, SiO_2 и фоторезиста в технологии интегральных схем (см., например, [142]). В процессе травления принимают участие не только атомы фтора, но, по-видимому, и молекулы фтора, получаемые при разложении фторидов в разрядах [143].

Трифторид бора, в отличие от трихлорида, весьма устойчив в электрических разрядах. Тем не менее BF_3 способен претерпевать изменения под действием разряда; так, выход BF_2NH_2 при реакции BF_3 с аммиаком заметно увеличивается, если трифторид бора активировать пропусканием через СВЧ-разряд мощностью 80 Вт [144].

При диссоциации гексафторида урана в низкотемпературной плазме образуются низшие фториды урана [145]. Устойчивость разряда в UF_6 определяется давлением газа и частотой излучателя: при 10 МГц разряд устойчив до 15—20 мм рт. ст., при 17 МГц — до 30 мм рт. ст.; частота 2450 МГц обеспечивает устойчивость разряда при атмосферном давлении. Взаимодействием атомарного фтора, генерируемого в ВЧ-разряде, с тетрафторидом урана получен UF_6 с выходом до 240 г/ч [29]. Фторирование платины атомарным фтором дает PtF_6 [29].

* * *

Рассмотренные реакции фтора и фторидов осуществлены в неравновесной плазме тлеющего, ВЧ-, СВЧ- и барьерного разрядов. Электрический разряд, по-видимому, играет прежде всего роль генератора атомарного фтора в результате диссоциации молекул фтора или фторидов. Атомы фтора далее вступают в реакцию с другим веществом, либо присутствующим (в газообразном или конденсированном виде) непосредственно в зоне генерирования атомов фтора, либо находящимся за пределами этой зоны. Кроме того, электрический разряд может оказывать активирующее действие на партнера реакции, которое, впрочем, не всегда является необходимым условием фторирования. Электроразрядный синтез O_2F_2 , например, не требует специальной активации молекул кислорода, точно так же, как не требует этого и фторирование кислорода до O_2F_2 в охлаждаемом жидким азотом реакторе с помощью атомарного фтора, генерируемого на никелевом катализаторе. Без активации атомов криптона или ксенона, очевидно, протекает и синтез KrF_2 или XeF_2 в тлеющем разряде.

Выход продуктов реакций зависит от многих обстоятельств и определяется, в частности, термической устойчивостью продукта, устойчивостью его в зоне разряда, инертностью по отношению к стенкам аппаратуры. Весьма неустойчивый термически O_2F_2 , имеющий при 105 К давление пара 0,01 мм. рт. ст., в ходе синтеза в тлеющем разряде конденсируется на стенках реактора и может быть получен с количественным выходом, тогда как устойчивый до ~ 480 К, однако обладающий при 77 К давлением пара ~ 1 мм, дифторид кислорода в тлеющем разряде получить не удастся: вещество не накапливается, возможно, вследствие разложения в газовой фазе под действием разряда.

При фторировании в разряде, как правило, образуются высшие фториды, исключение составляет система $\text{O}+\text{F}$, для которой высший и устойчивый фторид OF_2 получен лишь с незначительным выходом в барьерном разряде. В системах $\text{N}+\text{O}+\text{F}$ и $\text{Cl}+\text{O}+\text{F}$ плазмохимическим методом получены только два представителя довольно многочисленной группы оксифторидов азота или хлора — F_3NO и F_3ClO , что, вероятно, объясняется низкой стабильностью прочих оксифторидов в тлеющем разряде.

Равновесная низкотемпературная плазма как среда для проведения реакций с участием фтора и фторидов не представляет большого интереса, хотя может применяться для осуществления реакций пиролиза, например хлорфторуглеродных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Radford H. E., Huges V. W., Beltran-Lopez V. Phys. Rev., 1961, v. 123, p. 153.
2. McIntyre R. J., McTaggart F. K. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, p. 2683.
3. Rosner D. E., Allendorf H. D. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 308.
4. Kolb C. E., Kaufman M. Ibid., 1972, v. 76, p. 947.
5. Schatz G., Kaufman M. Ibid., 1972, v. 76, p. 3586.
6. Rosner D. E., Starkey J. P. Там же, 1973, v. 77, p. 690.
7. Bozzelli J. W., Kolb C. E., Kaufman M. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3669.
8. Ganguli P. S., Kaufman M. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 25, p. 221.
9. Appelman E. H., Clyne M. A. A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1975, p. 2072.
10. Clyne M. A. A., McKenney D. J., Walker R. F. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3596.
11. Huffman R. E., Larrabee J. C., Tanaka Y. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 856.
12. Persky A. Ibid., 1973, v. 59, p. 5578.
13. Carrington A., Levy D. H., Miller T. A. Ibid., 1966, v. 45, p. 4093.
14. Jonathan N., Melliar-Smith C. M., Okuda S., Slater D. H., Timlin D. Mol. Phys., 1971, v. 22, p. 561.
15. Goldberg I. B., Crowe H. R., Pilipovich D. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 33, p. 347.
16. Jones W. E., Skolnik E. G. Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 563.
17. Lloyd A. C. Int. J. Chem. Kinetics, 1971, v. 3, p. 39.
18. Арутюнов В. С., Попов Л. С., Чайкин А. М. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 286.
19. Арутюнов В. С., Чайкин А. М. Там же, 1977, т. 18, с. 316.
20. Secrist D. R., MacKenzie J. M. J. Polymer Science, 1966, v. B4, p. 537.
21. Арутюнов В. С., Чайкин А. М. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 321.
22. Wilson J., Chen H. L., Fyfe W., Taylor R. L., Little R., Lowell R. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 5447.
23. De Corpo J. J., Steiger R. P., Franklin J. L., Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 936.
24. Беленов Э. М., Исаков В. А., Ораевский А. Н., Романенко В. И. Квантовая электроника, 1974, т. 1, с. 1375.
25. Porter T. L. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2071.
26. Зайцев В. В., Зверевская Е. Ю., Климов В. Д., Нетьягов П. Д. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1213.
27. Зайцев В. В., Зверевская Е. Ю., Климов В. Д., Божко Н. В., Нетьягов П. Д. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 516.
28. Зайцев В. В., Зверевская Е. Ю., Климов В. Д. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 667.
29. Лебедев О. Г., Мурашов М. В., Прусаков В. Н. Химия высоких энергий 1978, т. 12, с. 533.
30. Chalmers I. D., Duffly H., Tedford D. J. Proc. Roy. Soc., 1972, v. A329, p. 171.
31. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Усп. химии, 1970, т. 39, с. 1161.
32. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Там же, 1971, т. 40, с. 1913.
33. Панкратов А. В. Химия фторидов азота. М.: «Химия», 1973.
34. Панкратов А. В. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, с. 403.
35. JANAF Thermochemical Tables, NBS, 1971.
36. Алексеев Н. В., Никитин И. В. Тезисы докл. II Всес. симп. по плазмохимии. Рига, 1975, т. 2, с. 166.
37. Использование плазмы в химических процессах. Ред. Баддур Р., Тимминс Р. М.: «Мир», 1970, с. 201.
38. Maya W. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1063.
39. Lawless E. W., Smith I. C. Inorganic High — Energy Oxidizers. New York: M. Dekker, 1968.
40. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Авт. свид. СССР 461056 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 7, с. 47.
41. Solomon I. J., Keith J. N., Snelson A. J. Fluor. Chem., 1972/1973, v. 2, p. 129.
42. Дудин А. В., Никитин И. В., Росоловский В. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 710.
43. Никитин И. В., Росоловский В. Я., Лысов Г. В., Петров Е. А. Тезисы докл. V Всес. симп. по химии неорг. фторидов. Днепропетровск, 1978, с. 198.
44. Никитин И. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1970.
45. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 1603.
46. Wright A. N., Winkler C. A. Active Nitrogen. New York: Acad. Press, 1968, p. 404.
47. Perrine R. L., Johnston H. S. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 2202.
48. Schmeisser M., Brändle K. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1963, v. 5, p. 41.
49. Fox W. B., MacKenzie J. S., McCarthy E. R., Holmes J. R., Stahl R. F., Juurik R. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 2064.
50. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Ж. неорг. химии, 1975, т. 20, с. 263.
51. Christy S. S., Matantov G. Int. J. Mass Spectry Ion Phys., 1970, v. 5, p. 319.
52. Frazer J. W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 11, p. 166.
53. Bartlett N., Beaton S. P. Chem. Commun., 1966, p. 167.
54. Bartlett N., Passmore J., Wells E. J. Ibid., 1966, p. 213.
55. Fox W. B., MacKenzie J. S., Vanderkooi N., Sukornick B., Wamser C. A., Holmes J. R., Eibeck R. E., Stewart B. B. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 2604.
56. Maya W. Пат. США 3320147 (1967); С. А., 1967, v. 67, 55830.
57. Allied Chem. Corp. Англ. пат. № 1038840 (1966); С. А., 1966, v. 65, p. 13272.
58. Fox W. B., MacKenzie J. S. Пат. США № 3323866 (1967); С. А., 1967, v. 67, 55778.

59. Fox W. B., McKenzie J. S., Vanderkooi N. Пат. США 3428540, 1969; РЖХим., 1970, 10П254.
60. Fox W. B., Eibeck E. R., McKenzie J. S. Пат. США 3394998 (1968); РЖХим., 1969, 19Л107.
61. Gross J. H. Пат. США 33554699 (1971); С. А., 1971, v. 74, 101281.
62. Fox W. B., McKenzie J. S. Пат. США 3392099, 1968; РЖХим., 1970, 2Л143.
63. Алексеев Н. В., Никитин И. В. Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 176.
64. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Вопросы химии и хим. технол., 1974, т. 35, с. 39.
65. Sessa P. A., McGee H. A. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2066.
66. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 369.
67. Marsh G. D. Пат. США 3032400, (1962); С. А., 1962, v. 57, 13413.
68. Bassett P. J., Lloyd D. R. J. Chem. Soc., 1971, A, p. 3377.
69. Fox W. B., McKenzie J. S., Vitek R. K. Пат. США 3306834 (1967); С. А., 1967, v. 67, 55834.
70. Fox W. B., McKenzie J. S., Vitek R. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1970, v. 6, p. 177.
71. Vanderkooi N., McKenzie J. S., Fox W. B. J. Fluor. Chem., 1976, v. 7, p. 415.
72. Fox W. B., Sukornick B., McKenzie J. S., Sturtevant R. L., Maxwell A. F., Holmes J. R. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5240.
73. Wilson J. N. Adv. Chem. Ser., 1966, v. 54, p. 30.
74. Tolberg W. E., Rewick R. T., Stringham R. S., Hill M. E. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1966, v. 2, p. 79.
75. Christe K. O., Guertin J. P., Pavlath A. E. Там же, 1966, v. 2, p. 83.
76. Синельников С. М., Росоловский В. Я. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1341.
77. Gozmer C. Пат. США 3981756 (1976); РЖХим., 1977, 12П217.
78. Pilipovich D. Пат. США 3963542 (1976); РЖХим., 1977, 6П257.
79. Christe K. O., Wilson R. D., Schack C. J. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 937.
80. Lubowitz H. R., Gaskill W. G. Пат. США 3980509 (1976); РЖХим., 1977, 13Н494.
81. Christe K. O., Schack C. J., Wilson R. D. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 1275.
82. Guertin J. P., Christe K. O., Pavlath A. E. Ibid., 1966, v. 5, p. 1921.
83. Guertin J. P., Pavlath A. E. Пат. США 3503719 (1970); С. А., 1970, v. 72, 123534.
84. Christe K. O., Wilson R. D., Axworthy A. E. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2478.
85. Solomon I. J. U. S. Govt. Res. Develop. Rep., 1969, v. 69, p. 62; С. А., 1969, v. 71, 18410.
86. Goetschel C. T., Campanile V. A., Curtis R. M., Loos K. R., Wagner C. D., Wilson J. N. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1696.
87. Синельников С. М., Росоловский В. Я. Авт. свид. СССР, 336267 (1970); Бюл. изобр., 1972, № 14, с. 72.
88. Росоловский В. Я., Нефедов В. Н., Синельников С. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 1445.
89. Росоловский В. Я. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 867.
90. Mishra S. P., Symons M. C. R., Christe K. O., Wilson R. D., Wagner R. I. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1103.
91. Christe K. O., Goldberg I. B. Ibid., 1978, v. 17, p. 759.
92. Christe K. O., Wilson R. D., Goldberg I. B. Ibid., 1979, v. 18, p. 2572.
93. Smalc A., Lutar K., Slivnik J. J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 287.
94. Артюхов А. А., Безмельницын В. Н., Дробышевский Ю. В., Легасов В. А., Соколов В. Б., Чайванов Б. Б. Тезисы докл. V Всес. симп. по химии неорганических фторидов. Днепропетровск, 1978, с. 36.
95. Матчук Н. М., Туников В. И., Малкова А. И., Пшежецкий С. Я. Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, с. 14.
96. Streng A. G. Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 1476.
97. Никитин И. В., Дудин А. В., Росоловский В. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 269.
98. Никитин И. В., Дудин А. В. Там же, 1977, с. 2121.
99. Coombe R. D., Horne R. K. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 2805.
100. Николаев Н. С., Суховерхов В. Ф., Шишков Ю. Д., Аленчикова И. Ф. Химия галогидных соединений фтора. М.: «Наука», 1968.
101. Smith D. F. Science, 1963, v. 141, p. 1039.
102. Maya W., Bauer H. F. Пат. США 3354646 (1967); РЖХим., 1969, 10Л152.
103. Pilipovich D., Maya W., Lawton E. A., Bauer H. F., Sheehan D. F., Ogimachi N. N., Wilson R. D., Gunderloy F. C., Bedwell V. E. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1918.
104. Christe K. O. Ibid., 1973, v. 12, p. 1580.
105. Синельников С. М., Росоловский В. Я. Тезисы докл. IV Всес. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе, 1975, с. 64.
106. Gillespie R. J., Schrobilgen G. J. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1230.
107. Pilipovich D., Lindahl C. B., Schack C. J., Wilson R. D., Christe K. O. Ibid., 1972, v. 11, p. 2189.
108. Bougon R., Isabey J., Plurien P. Compt. rend., 1970, v. C271, p. 1366.
109. Christe K. O., Schack C. J. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1976, v. 18, p. 319.
110. Никитина З. К., Синельников С. М., Росоловский В. Я. Авт. св. СССР 454166 (1972). Бюл. изобр., 1974, № 47, с. 37.
111. Исаев И. Ф., Казанский К. А., Мальцев В. В. Атомная энергия, 1968, т. 25, с. 244.
112. Исаев И. Ф., Легасов В. А., Рахимбаев Я. Р., Русанов В. Д., Тишин С. В. Тезисы докл. II Всес. симп. по плазмохимии. Рига: Зинатне, 1975, т. 1, с. 184.
113. Slivnik J., Smalc A., Lutar K., Zetova B., Frlec B. J. Fluor. Chem., 1975, v. 5, p. 273.

114. Артюхов А. А., Легасов В. А., Макеев Г. Н., Смирнов Б. М., Чайванов Б. Б. Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 512.
115. Артюхов А. А., Легасов В. А., Макеев Г. Н., Палкина Л. А., Смирнов Б. М., Чайванов Б. Б. Там же, 1977, т. 11, с. 88.
116. Артюхов А. А., Легасов В. А., Макеев Г. Н., Чайванов Б. Б. Там же, 1977, т. 11, с. 89.
117. Безмельницын В. Н., Легасов В. А., Чайванов Б. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 96.
118. Климов В. Д., Легасов В. А., Хорошев С. С. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1790.
119. Синельников С. М., Никитин И. В., Росоловский В. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 2806.
120. Малкова А. Н., Туников В. И., Исаков И. В., Дударев В. Я. Ж. неорг. химии, 1974, т. 19, с. 1729.
121. Legasov V. A., Orlinsky D. V. Proc. 12th Int. Conf. on Phenomena Ionized Gas, Eindhoven, 1975. Part 1 Contr. pap. Amsterdam e: a., 1975, p. 205; РЖХим., 1977, 13Б1390.
122. Smalc A., Lutar K., Slivnik J. J. Fluor. Chem., 1976, v. 8, p. 95.
123. Beattie I. R., German A., Blayden H. E., Brumbach S. B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1659.
124. Lagow R. J., Gerchman L. L., Jacob R. A., Morrison J. A. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 518.
125. Eujen R., Lagow R. J. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 3128.
126. Morrison J. A., Lagow R. J. Ibid., 1977, v. 16, p. 1823.
127. Turbini L. J., Aikman R. E., Lagow R. J. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5833.
128. Kaufman M. Pure and Appl. Chem., 1976, v. 48, p. 155.
129. Margrave J. L., Sharp K. G., Wilson P. W. Fortschr. chem. Forsch., 1972, B. 26, S. 1.
130. Mathias E., Miller G. H. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2671.
131. Курпичникова А. А., Ермакова И. В., Энгелин М. А. ЖВХО им. Менделеева, 1977, т. 22, с. 101.
132. Albrand J. P., Anderson S. P., Goldwhite H., Huff L. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 570.
133. Lagow R. J., Shimp L. A., Lam D. K., Baddour R. F. Ibid., 1972, v. 11, p. 2568.
134. Lagow R. J., Baddour R. F., Lam D. K., Shimp L. A. Пат. США 3904501 (1975); РЖХим, 1976, 11Л72.
135. Margrave J. L., Wilson P. W. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 145.
136. Sharp K. G., Margrave J. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2813.
137. Курпичникова А. А., Носков В. Г., Энгелин М. А., Чумаков А. А., Медведев А. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 465.
138. Smith W. C., Engelhardt V. A. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3838.
139. Emeléus H. J., Tittle B. J. Chem. Soc., 1963, p. 1644.
140. Bruno G., Carpezzuto P., Cramarossa F. J. Fluor. Chem., 1979, v. 14, p. 115.
141. Тихомиров И. А., Клименов В. А., Власов В. А. Тезисы докл. III Всес. симп. по плазмохимии. М., 1979, т. 1, с. 136.
142. Mogab C. J., Adams A. C., Flamm D. L. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 3796.
143. Дикарев Ю. И., Есин В. И., Сыноров В. Ф. Тезисы докл. III Всес. симп. по плазмохимии. М., 1979, т. 1, с. 299.
144. Lovas F. J., Johnson D. R. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2347.
145. Туманов Ю. Н., Галкин Н. П. Радиохимия, 1976, т. 18, с. 714.

Институт новых химических проблем АН СССР
Черноголовка, Московской области