

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.161 + 661.48

СОЛИ ТЕТРАФТОРАММОНИЯ

Никитин И. В., Росоловский В. Я.

Рассмотрены методы синтеза, строение, термические и химические свойства, а также возможные области применения солей тетрафтораммония.

Библиография — 76 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	722
II. Синтез солей тетрафтораммония	723
III. Свойства солей тетрафтораммония	732

1. ВВЕДЕНИЕ

До начала 60-х годов, по-видимому, не было каких-либо теоретических и экспериментальных обоснований возможности существования катиона NF_4^+ в газовой фазе или в кристаллической решетке солей. Впервые формула NF_4^+ встречается в работе [1], авторы которой, оценивая значения энергий диссоциации и потенциалов ионизации некоторых фторидов, пришли к выводу о невозможности получения солей катиона NF_4^+ . Спустя три года Уилсон посвятил специальную работу [2] оценке стабильности иона NF_4^+ и его солей. Методом аналогий, рассматривая изоэлектронные ряды и располагая доступными в то время значениями энергий связи и потенциалов ионизации, он оценил энергию кристаллических решеток фторида, перхлората, сульфата и тетрафторобората тетрафтораммония. Расчет показал, что первые три соли должны быть весьма неустойчивы по отношению к своим возможным продуктам распада ($NF_3 + F_2$, $NF_3 + FCIO_4$, $2NF_3 + F_2O + SO_3$, соответственно) и существовать не могут, а тетрафтороборат может оказаться устойчивым при температурах ниже 120 К. Возможность стабилизации катиона NF_4^+ в комбинациях с другими многоатомными фтор-анионами автор работы [2] не рассматривал, допуская, впрочем, что фтороантимонат или фтороарсенат тетрафтораммония могут быть более устойчивыми [3].

Трифторид азота весьма инертен по отношению к кислотам Льюиса. При ИК-спектроскопическом исследовании [4] взаимодействия фторидов азота с кислотами Льюиса установлены лишь слабая ассоциация в системах $NF_3 + BF_3$ (при температуре ниже 148 К), $NF_3 + BCl_3$ (ниже 173 К) и отсутствие какой-либо ассоциации или реакции в системе $NF_3 + PF_5$ (до 145 К). На возможность протекания реакции $NF_3 + F_2 \rightleftharpoons NF_4^+ + F^-$ при взаимодействии NF_3 с фтором в среде безводного фтористого водорода указали авторы работы [5]. По-видимому, были близки к синтезу NF_4^+ и авторы работы [6], исследовавшие действие тормозного излучения электронов на ряд соединений фтора, азота и кислорода, в том числе и на смеси NF_3 с BF_3 .

В 1966 г. одновременно появились статьи [7, 8], в которых две группы американских авторов сообщили о синтезе двух солей тетрафтораммония — фтороарсената и фтороантимоната. В 1970 г. в СССР выдано

авторское свидетельство [9] на способ получения тетрафторобората тетрафтораммония, и в том же году опубликована статья [10], где описаны свойства этого соединения, термическая устойчивость которого оказалась значительно выше предсказанной в [2]. В последующие годы найдены новые способы синтеза NF_4BF_4 , NF_4AsF_6 , NF_4SbF_6 , а также разработаны способы получения других солей тетрафтораммония. В 1980 г. опубликовано сообщение [11] о синтезе NF_4ClO_4 . Эта соль, вопреки предсказаниям [2], существует и медленно разлагается лишь при 273 К.

Для катиона NF_4^+ предлагались названия «перфтораммоний», «тетрафтораммоний», «тетрафторазот» и «тетрафторнитроний». Ни одно из них нельзя считать достаточно точным, однако авторы большинства работ предпочитают называть этот ион тетрафтораммонием. Того же названия будем придерживаться и мы, имея при этом в виду, что ион NF_4^+ не может быть получен замещением атомов водорода в ионе аммония, а формальная степень окисления азота в NF_4^+ равна плюс 5, тогда как в NH_4^+ — минус 3. Для наименования иона NF_4^+ в тексте мы будем использовать аббревиатуру ТФА (которая может в общем случае означать как «тетрафтораммоний», так и «тетрафторазот»). До настоящего обзора синтез и свойства солей ТФА кратко рассматривались в работах [12, 13].

II. СИНТЕЗ СОЛЕЙ ТЕТРАФТОРАММОНИЯ

Как будет показано ниже, синтез солей ТФА сопряжен с большими экспериментальными трудностями, и почти для каждого нового соединения требуется разработка специальной методики синтеза. Этим обстоятельством, вероятно, можно объяснить тот факт, что соли ТФА пока доступны лишь немногим лабораториям мира. В данной работе подробнее, чем это принято в обзорных статьях, рассмотрены экспериментальные условия синтеза солей ТФА: сначала «ключевых», т. е. гексафтороарсената, гексафтороантимоната и тетрафторобората, затем остальных, расположенных в порядке возрастания номера центрального атома аниона. «Ключевые» соли ТФА были синтезированы первыми и применялись далее для получения некоторых других солей ТФА. Общее число синтезированных солей ТФА к середине 1983 г. превысило три десятка.

$\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$. Соль впервые получена [8, 14] действием тлеющего электрического разряда на смесь $\text{NF}_3 : \text{AsF}_5 : \text{F}_2$ при молярном отношении 1 : 1 : 2. Более подробно методика синтеза описана в работе [15]. В стеклянный электроразрядный реактор, питаемый от трансформатора и снабженный циркуляционным насосом, вводили смесь NF_3 , AsF_5 и F_2 до начального давления не более 80 мм рт. ст., после чего включали разряд и вели реакцию в циркуляционных условиях при температуре стенок сосуда 195 К. Применявшаяся установка не отличалась высокой производительностью, и для синтеза ~1 г соли требовалось ~40 ч. В той же работе [15] сообщено об окончившейся неудачей попытке получить NF_4AsF_6 из NF_3 , AsF_5 и избытка F_2 нагреванием реагентов до 758 К под давлением ~168 атм в сосуде из монель-металла в течение 12 ч. Вместо ожидаемого продукта был получен $\text{Ni}(\text{AsF}_6)_2$, образовавшийся в результате коррозии стенок автоклава. Однако более продолжительным (260 ч) нагреванием смеси NF_3 , F_2 и AsF_5 при 398 К, по утверждению авторов работы [3], был получен образец NF_4AsF_6 95%-ной чистоты. Впоследствии установлено [16], что образцы NF_4AsF_6 , получаемые высокотемпературным методом, неоднородны по составу и содержат значительные количества солей никеля и меди, образующихся при коррозии стенок реактора из монель-металла; образования солей с анионом $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ в этих условиях не наблюдается.

Гексафтороарсенат ТФА может быть получен фотохимическим методом [17]. При действии излучения ртутной лампы высокого давления (без фильтра) на эквимолярную смесь NF_3 , F_2 и AsF_5 , находящуюся при комнатной температуре в реакторе из сапфира, образуется NF_4AsF_6 с

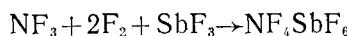
выходом менее 1%. Столь малый выход можно объяснить отложением слоя продукта на стенках реактора, что приводит к поглощению ультрафиолета, а также низкой термической устойчивостью возможных промежуточных продуктов фотосинтеза. По усовершенствованной методике [18] NF_4AsF_6 получен УФ-облучением NF_3 , AsF_5 и F_2 (3 : 3 : 1) в специальном кварцевом реакторе, позволяющем вести синтез при 77 К. Получаемый продукт отличается высокой частотой и образуется со скоростью, превышающей 1 г/ч. При УФ-облучении смеси CF_3NF_2 с AsF_5 и F_2 образуются гексафтороарсенаты NF_4^+ , N_2F_3^+ , N_2F^+ [18]. Фотохимическим способом [18] из $^{15}\text{NF}_3$, F_2 и AsF_5 получен $^{15}\text{NF}_4\text{AsF}_6$, причем необходимый для этой цели $^{15}\text{NF}_3$ синтезирован из $^{15}\text{N}_2$ и F_2 в тлеющем электрическом разряде [19].

$\text{NF}_4^+\text{SbF}_6^-$. Фтороантимонат ТФА впервые получен реакцией NF_3 с F_2 и SbF_5 в среде фтористого водорода [7, 20]. При нагревании эквимолярной смеси исходных веществ в реакторе из монель-металла при 473 К и давлении до 185 атм в течение 2–3 дней расходовалось более 40% введенного в автоклав NF_2 . Образующийся продукт содержал до 25% примесей — солей металлов, возникающих в результате коррозии стенок реактора.

Авторы [7] обнаружили, что соль ТФА может быть получена и в отсутствие фтористого водорода [3, 20]. Смесь $\text{NF}_3 : \text{SbF}_5 \sim 1 : 1$ с небольшим избытком F_2 поместили в обогреваемый сосуд из монель-металла и выдерживали в нем при 373–473 К в течение нескольких дней [3]. Реакция протекала сравнительно медленно: степень превращения NF_3 за 50 ч составила 11% при 373 К и 41% при 473 К. В указанных условиях, по-видимому, образуется смесь солей ТФА, содержащих анион SbF_6^- и полианионы $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ и $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$. Длительное нагревание образцов фтороантимонатов ТФА в вакууме при 473 К приводит к разложению полианионов и получению NF_4SbF_6 [5]. Аналогичным способом превращают, например, $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ в $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$, нагревая $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ в вакууме до температуры выше 403 К [21].

Дальнейшие уточнения [22] показали, что реакция NF_3 с F_2 и SbF_5 при 373–397 К и давлении ~210 атм дает $\text{NF}_4\text{Sb}_3\text{F}_{16}$, который в вакууме при 473 К в течение 2–3 дней отщепляет SbF_5 и превращается в NF_4SbF_6 . Затем обнаружили [22, 23], что реакцией NF_3 с F_2 и SbF_5 при 388 К и последующим пиролизом продукта в вакууме при 473 К может быть получен образец, близкий по составу к $\text{NF}_4\text{Sb}_2\text{F}_{11}$, который превращается в NF_4SbF_6 в вакууме при более высокой температуре (523–533 К). За 1–1,5 ч нагревания при 523–533 К в вакууме с удалением летучих продуктов распада образец полностью превращается в NF_4SbF_6 , причем за это время успевает разложиться не более 3% полученного NF_4SbF_6 . Распад образующегося в этой операции NF_4SbF_6 в значительной степени происходит лишь при 548–573 К. Учитывая эти результаты, авторы [23] пришли к выводу, что реакция NF_3 с F_2 и SbF_5 при 388–473 К и давлении до 200 атм дает продукт вида $\text{NF}_4\text{SbF}_6 \cdot n\text{SbF}_5$, где $n=2,1 \div 3,2$ в зависимости от условий реакции. Пиролизом в вакууме при 473 К значение n можно понизить до 0,8–1,1, а пиролизом при 533 К — получить чистый NF_4SbF_6 .

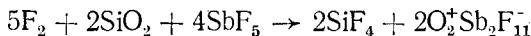
Таким образом, метод синтеза NF_4SbF_6 нагреванием смеси NF_3 , F_2 и SbF_5 достаточно трудоемок и длителен, однако вполне приемлем для получения соли в больших количествах. В более простом варианте [24] «термического» синтеза соли пентафторид сурьмы заменяют трифторидом:



Процесс ведут при 523 К и 30–70 атм в течение нескольких дней и получают чистый NF_4SbF_6 , не содержащий заметных количеств полифтороантимонатов.

Соль NF_4SbF_6 может быть получена реакцией NF_3 с $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$ при комнатной температуре или реакцией эквимолярных количеств KrF_2 , NF_3 и SbF_5 во фтористом водороде при 295 К [25], однако такой метод

основан на применении малодоступного фторида криптона. Кроме того, $\text{NF}_4\text{SbF}_6 \cdot n\text{SbF}_5$ образуется также при облучении светом ртутной лампы смеси SbF_5 , NF_3 и F_2 , находящейся в кварцевом сосуде при комнатной температуре [17]. Реакция идет медленно, а получаемый продукт представляет собой смесь фтороантимонатов ТФА и диоксигенила. В результате реакции фтора с кварцем выделяется кислород, окисляющийся до O_2^+ в присутствии фтора и под действием УФ-излучения:



Фтороантимонаты ТФА, по нашему мнению, можно получить и плазмохимическим методом, например, из SbF_5 , NF_3 и F_2 или из SbF_5 , N_2 и F_2 с использованием тлеющего электрического разряда, однако осуществить такую реакцию трудно вследствие низкой летучести SbF_5 .

$\text{NF}_4^+\text{BF}_4^-$. Попытки получить эту соль аналогично NF_4AsF_6 и NF_4SbF_6 , т. е. каким-либо активирующим воздействием на систему $\text{NF}_3 + \text{F}_2 + \text{BF}_3$, представляются вполне естественными и, вероятно, были предприняты уже в ходе поиска путей синтеза солей ТФА с анионами AsF_6^- и SbF_6^- . Так, в 1969 г. опубликовано сообщение [26] об окончившейся неудачной попытке синтезировать NF_4BF_4 в тлеющем разряде из NF_3 , F_2 и BF_3 при температуре стенок реактора 193 К. Вместо ожидаемого продукта был получен $\text{O}_2^+\text{BF}_4^-$ и другие соли, гидролизующиеся с выделением окислов азота. Позднее появилось сообщение [27] о том, что один из авторов работы [8] в 1967 г. подвергал действию электрического разряда смеси NF_3 с F_2 и BF_3 , однако получил $\text{N}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$, а не NF_4BF_4 . Авторы [7] пытались получить NF_4BF_4 путем реакции обмена между солями катиона NF_4^+ и солями аниона BF_4^- (см. [27]). После того, как NF_4BF_4 был синтезирован в 1969 г. [9] именно из NF_3 , F_2 и BF_3 в тлеющем электрическом разряде, стало ясно, что авторы работ [8, 26] были очень близки к успеху, достигнуть который им помешало то обстоятельство, что опыты в разряде они проводили при недостаточно низкой температуре стенок реактора.

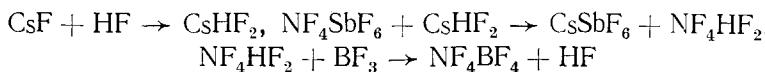
Синтез NF_4BF_4 проводят в кварцевой разрядной трубке, погруженной в жидкий азот; сперва конденсируют смесь NF_3 с BF_3 в отношении, близком к эквимолярному с небольшим избытком NF_3 , затем включают разряд и медленно вводят в реактор фтор так, чтобы поддерживать в реакторе давление 30–55 мм [9, 10, 28]. По израсходовании одного из реагентов (NF_3 или BF_3) в установке начинает возрастать давление пропорционально скорости подачи фтора; после прекращения подачи фтора давление остается постоянным, что служит признаком окончания реакции. Производительность такого способа синтеза составляет десятки граммов продукта в час при объеме реактора 50–100 см³.

Меньшей производительностью, по сравнению с плазмохимическим, обладает фотокимический метод синтеза NF_4BF_4 [17, 18]. С выходом менее 1% эта соль образуется при УФ-облучении смесей NF_3 с F_2 и BF_3 при комнатной температуре [17]. Более эффективен низкотемпературный фотолиз смесей тех же реагентов [18]: при использовании в качестве источника УФ-излучения ртутной лампы высокого давления достигнут выход NF_4BF_4 , превышающий 3 г/ч. В ходе фотолиза следует периодически вводить в реактор свежие порции реагентов для предотвращения покрытия поверхности сконденсированных реагентов экранирующим слоем образующегося продукта. Эти же меры следует принимать и при плазмохимическом получении соли, если процесс ведут длительное время [10, 28].

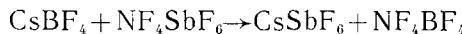
Фтороборат ТФА синтезирован также действием тормозного излучения электронов на смесь NF_3 с F_2 и BF_3 (1:6:1), охлажденную до 77 К; выход продукта в реакторе с перемешиванием содержимого составил лишь 100 мг/ч при мощности излучения 100 Мрад/ч [27].

Получен патент [29] на способ получения NF_4BF_4 действием лазерного излучения на смесь NF_3 с BF_3 и с другим газообразным реагентом – источником фтора, например SF_6 .

По данным, сообщенным в работе [22] (см. [22], примечание 3), был разработан следующий метод синтеза NF_4BF_4 :



(все реакции проводят в HF). Образующийся при этом NF_4BF_4 сильно загрязнен примесью CsSbF_6 , для очистки от которой его обрабатывают пентафторидом брома; однако в среде BrF_5 протекает реакция $\text{NF}_4\text{BF}_4 + \text{CsSbF}_6 \rightarrow \text{CsBF}_4 + \text{NF}_4\text{SbF}_6$, и NF_4BF_4 оказывается загрязненным примесью NF_4SbF_6 . Замена CsF фторидом серебра [30] в этом процессе устранила стадию обработки пентафторидом брома, но не привела к заметному повышению чистоты продукта. Дальнейшим усовершенствованием [22, 31] этого способа удалось получить образцы NF_4BF_4 с чистотой, превышающей 99 %. Вместо CsHF_2 предложено использовать CsBF_4 и проводить реакцию

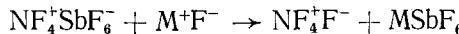


в HF при 195 К в присутствии 10–15 %-ного избытка NF_4SbF_6 , уменьшающего растворимость CsSbF_6 в HF.

Авторы [25] сообщили о получении NF_4BF_4 реакцией эквимолярной смеси KrF_2 , NF_3 и BF_3 при 295 К в HF.

Из всех рассмотренных методов синтеза NF_4BF_4 наиболее доступным, простым и производительным нам представляется плазмохимический.

$\text{NF}_4^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$. Синтез этой соли можно считать результатом попыток получить фторид ТФА NF_4^+F^- , который был бы уникальным соединением, содержащим 87 % активного фтора, если бы оказался устойчивым. Можно было бы попытаться получить NF_4^+F^- , например, обменной реакцией типа



Работой группы исследователей ([11], примечание 4) показано, что при обменной реакции между LiF и NF_4SbF_6 в HF при комнатной температуре образуется осадок LiSbF_6 и раствор, содержащий катионы NF_4^+ , но попытки авторов выделить соли ТФА из раствора оказались безуспешными вследствие разложения соли на NF_3 , F_2 и HF.

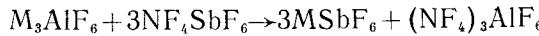
Авторы работы [11] применили в качестве ионного фторида CsF , однако обнаружили, что реакция NF_4SbF_6 с CsF в HF при 195 К не дает NF_4^+F^- , а приводит к образованию неустойчивого твердого соединения $\text{NF}_4^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$. Для синтеза этой соли эквимолярные количества NF_4SbF_6 и CsF помещают в HF, смесь выдерживают при комнатной температуре, затем охлаждают до 195 К и отфильтровывают осадок CsSbF_6 . Избыток растворителя почти полностью удаляется отгонкой при 228 К; остаток представляет собой прозрачную жидкость, затвердевающую при 195 К. При 298 К соединение диссоциирует:



причем молярное отношение $\text{NF}_3 : \text{HF}$ составляет $\sim 10,1$ в начале процесса разложения и 1,54 в конце. Полностью удалить сольватирующие молекулы HF весьма трудно вследствие разложения соли. Растворы NF_4HF_2 в HF устойчивы при комнатной температуре и могут применяться для синтеза других солей ТФА.

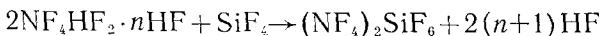
$\text{NF}_4^+\text{Be}_2\text{F}_5^-$. В реакцию с концентрированным раствором NF_4HF_2 в HF вводят BeF_2 , приготовленный пиролизом $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Реагенты выдерживают 65 ч при 298 К и получают образец $\text{NF}_4\text{Be}_2\text{F}_5$, содержащий $\sim 16\%$ примесей [32].

$\text{NF}_4^+\text{AlF}_4^-$. Образец NF_4AlF_4 , содержащий $\sim 17\%$ примесей, синтезирован аналогично $\text{NF}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ реакцией AlF_3 с NF_4HF_2 в HF [32]. Реакцию



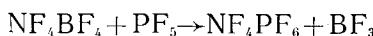
(M=Cs или Na) не удалось осуществить в среде BrF_5 при 298 К, в HF при 195 К, а также в расплаве NF_4SbF_6 при 548 К при повышенном давлении NF_3 и F_2 [32].

$(\text{NF}_4^+)_2\text{SiF}_6^{2-}$. Попытки получить соль ТФА с анионом SiF_5^- методом низкотемпературного фотолиза [18] окончились неудачей; безрезультатными оказались также и попытки синтезировать гексафторосиликат ТФА обменной реакцией NF_4SbF_6 с Cs_2SiF_6 в безводном HF [33]. К успеху привела реакция SiF_4 с $\text{NF}_4\text{HF}_2 \cdot n\text{HF}$, предварительно освобожденным (насколько это оказалось возможным) от избытка HF:



Этой реакцией получен образец $(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$ с чистотой 95,5 %. Взаимодействие $(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$ с избытком SiF_4 не дает NF_4SiF_5 , в отличие от $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$, который с избытком GeF_4 образует NF_4GeF_5 [33].

$\text{NF}_4^+\text{PF}_6^-$. Метод низкотемпературного фотолиза [18, 34] оказался пригодным для синтеза этой соли из смеси NF_3 , PF_5 и F_2 , взятых в соотношении 3 : 3 : 1. Скорость образования продукта, впрочем, составляла лишь 10 мг/ч. В большем количестве NF_4PF_6 может быть получен реакцией замещения:



Смесь NF_4BF_4 с избытком PF_5 выдерживают при 298 К в течение 64 ч и достигают практически полного превращения NF_4BF_4 в NF_4PF_6 [18, 35]. При взаимодействии NF_4BF_4 с избытком PF_5 в среде HF при комнатной температуре происходит лишь частичное (8–17 %) превращение NF_4BF_4 в NF_4PF_6 [18]. Соль получена также реакцией NF_3 с KrF_2 и PF_5 (1 : 1 : 1) в среде HF при 295 К [25].

$\text{NF}_4^+\text{SO}_3\text{F}^-$. Соль получают [36] обменной реакцией NF_4SbF_6 с CsSO_3F в безводном HF при комнатной температуре с последующим охлаждением раствора до 195 К и фильтрованием при этой температуре; растворитель удаляют отгонкой при 243 К. Растворы $\text{NF}_4\text{SO}_3\text{F}$ в HF устойчивы при 298 К в течение нескольких дней. Сульфат ТФА аналогичной реакцией NF_4SbF_6 с Cs_2SO_4 в HF получить невозможно вследствие взаимодействия сульфата цезия с HF, приводящего к образованию CsSO_3F .

$\text{NF}_4^+\text{ClO}_4^-$. Перхлорат ТФА синтезирован [11] реакцией эквимолярных количеств NF_4SbF_6 и CsClO_4 в безводном HF. Смесь реагентов выдерживают 15 ч при 195 К и 2 ч при 228 К, после чего при 195 К отделяют осадок CsSbF_6 и отгоняют растворитель. Чистота получаемого продукта достигает 95 %. Попытки синтезировать аналогичным образом NF_4BrO_4 и NF_4IO_4 не привели к успеху: NF_4BrO_4 весьма неустойчив в HF и разлагается со взрывом при выделении его из раствора, а IO_4^- легко фторируется до IF_4O_2^- в HF или BrF_5 .

$(\text{NF}_4^+)_2\text{TiF}_6^{2-}$ и полифторотитанаты ТФА. В работе [37] получен $(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$ реакцией насыщенных растворов NF_4SbF_6 и Cs_2TiF_6 в HF (молярное отношение $\text{NF}_4\text{SbF}_6 : \text{Cs}_2\text{TiF}_6$ равно 2 : 1) при комнатной температуре с последующим фильтрованием раствора при 195 К и отгонкой летучих веществ при 323 К. Фторотитанаты с полianiонами [37] образуются при вытеснении BF_3 из NF_4BF_4 тетрафторидом титана:



Реакция NF_4BF_4 с TiF_4 в безводном HF при комнатной температуре дает $\text{NF}_4\text{Ti}_2\text{F}_9$ и $\text{NF}_4\text{Ti}_3\text{F}_{13}$, причем состав продуктов зависит от предварительной подготовки вводимого в реакцию образца TiF_4 : если введен предварительно обработанный фтором при 523 К и 70 атм образец, то в качестве продукта образуется $\text{NF}_4\text{Ti}_3\text{F}_{13}$. Реакция NF_4BF_4 с TiF_4 без растворителя при 443 К дает $\text{NF}_4\text{Ti}_2\text{F}_9$. Нагреванием TiF_4 с избытком NF_3 и F_2 при 453–468 К и давлении до ~160 атм получен продукт, близкий по составу к $\text{NF}_4\text{Ti}_6\text{F}_{25}$:



По данным [25], $(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$ образуется при взаимодействии NF_3 с KrF_2 и TiF_4 (2 : 2 : 1) в HF при 295 K; однако отметим, что колебательные спектры продукта, сообщенные в [25], отличаются от спектров $(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$, приведенных в работе [37].

$(\text{NF}_4^+)_2\text{MnF}_6^{2-}$. Фторированием смеси MnCl_2 с CsF при 673 K получен Cs_2MnF_6 , который далее введен в реакцию с NF_4SbF_6 [38]. Смесь Cs_2MnF_6 и NF_4SbF_6 (1 : 2) в безводном HF выдерживали полчаса при 298 K, затем раствор охладили до 195 K. После отгонки растворителя получен образец $(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$ с чистотой 91,27%. Синтезировать этим же способом соли $(\text{NF}_4)_3\text{M}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Cu}$) оказалось невозможно вследствие происходящего в HF сольволиза MF_3^- . Соль $(\text{NF}_4)_3\text{CoF}_6$ не смогли получить и взаимодействием CoF_3 с NF_4HF_2 в HF при 228 K [38].

$(\text{NF}_4^+)_2\text{NiF}_6^{2-}$. Обменная реакция Cs_2NiF_6 с NF_4SbF_6 (1 : 2) в безводном HF при 298 K дает $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ [39, 40], который отделяют от CsSbF_6 фильтрованием при 195 K и освобождают от растворителя отгонкой при 298 K.

$\text{NF}_4^+\text{GeF}_5^-$, $(\text{NF}_4^+)_2\text{GeF}_6^{2-}$. Низкотемпературным фотолизом [18] смеси NF_3 с GeF_4 и F_2 (3 : 3 : 1) получен NF_4GeF_5 . Скорость образования соли составила лишь 25 мг/ч, и поэтому предложен [18] иной способ получения NF_4GeF_5 , основанный на реакции NF_4BF_4 с большим избытком GeF_4 . При комнатной температуре без растворителя GeF_4 вытесняет BF_3 из NF_4BF_4 , причем за 64 ч была достигнута 65%-ная степень превращения NF_4BF_4 в NF_4GeF_5 , а для полного превращения потребовалась повторная обработка NF_4BF_4 тетрафторидом германия. Реакцией NF_4BF_4 с GeF_4 в безводном HF при 298 K можно достигнуть 85%-ную степень превращения NF_4BF_4 , однако при этом образуется смесь NF_4GeF_5 с $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$. Будучи более слабой кислотой Льюиса по сравнению с AsF_5 , тетрафторид германия не вытесняет AsF_5 из NF_4AsF_6 в HF.

Соль $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$ — первая из синтезированных солей ТФА с двухзарядными анионами, может быть получена с количественным выходом путем выдерживания NF_4GeF_5 в избытке HF при 298 K. Обработкой $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$ большим избытком GeF_4 при 298 K можно получить NF_4GeF_5 с количественным выходом [18].

$\text{NF}_4^+\text{NbF}_6$. Соединение получено [25] реакцией KrF_2 с NF_3 и NbF_5 (1 : 1 : 1) в безводном HF при комнатной температуре.

$\text{NF}_4^+\text{SnF}_5^-$, $(\text{NF}_4^+)_2\text{SnF}_6^{2-}$. При нагревании смесей NF_3 с F_2 и SnF_4 (573 K, ~150 атм) соль ТФА не образуется [41]. При комнатной температуре $(\text{NF}_4)_2\text{SnF}_6$ синтезирован из Cs_2SnF_6 и NF_4SbF_6 (1 : 2) в безводном HF с последующим фильтрованием раствора при 193 K [41]. Реакция эквимолярных количеств NF_4BF_4 и SnF_4 в безводном HF при 298 K дает практически чистый NF_4SnF_5 . Если же NF_4BF_4 взять в двухкратном избытке, то кроме NF_4SnF_5 можно получить лишь небольшое количество $(\text{NF}_4)_2\text{SnF}_6$, даже при длительном взаимодействии реагентов [41].

$\text{NF}_4^+\text{XeF}_7^-$, $(\text{NF}_4^+)_2\text{XeF}_8^{2-}$. Реакцией XeF_6 с NF_4HF_2 в HF получен [42, 43] образец NF_4XeF_7 98%-ной чистоты. Продолжительная экспозиция образца излучением лазера с длиной волны 4880 Å при комнатной температуре приводит к разложению NF_4XeF_7 с образованием $(\text{NF}_4)_2\text{XeF}_8$ и XeF_6 .

$\text{NF}_4^+\text{WF}_7^-$. Образец NF_4WF_7 , содержащий примесь 1,61% CsSbF_6 , синтезирован [44] реакцией WF_6 с NF_4HF_2 .

$\text{NF}_4^+\text{WO}_5^-$, $\text{NF}_4^+\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9^-$. Взаимодействием WO_5 с концентрированным раствором NF_4HF_2 в HF при 298 K получен NF_4WO_5 [45]. При нагревании в сапфировом реакторе под вакуумом NF_4WO_5 полностью превращается в $\text{NF}_4\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9$.



В безводном HF происходит сольволиз NF_4WO_5 , также приводящий к образованию $\text{NF}_4\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9$.

$\text{NF}_4^+\text{BiF}_6^- \cdot n\text{BiF}_5$. Нагревание эквимолярных количеств NF_4BF_4 и $\alpha\text{-BiF}_5$ при 448–453 К приводит к выделению BF_3 и к образованию NF_4BiF_6 [23]. Эту же реакцию можно осуществить при комнатной температуре в безводном HF. При прямом синтезе фторовисмутата ТФА из NF_3 , F_2 и BiF_5 , так же как и в случае синтеза фтороантимоната ТФА, образуются соли полианионов, главным образом, аниона $\text{Bi}_2\text{F}_{11}^-$. Нагреванием смеси NF_3 с F_2 и BiF_5 при 448 К и давлении 167 атм получен образец, описываемый формулой $\text{NF}_4\text{BiF}_6 \cdot 0,6\text{BiF}_5$. Пиролизом под вакуумом при 553 К из $\text{NF}_4\text{BiF}_6 \cdot n\text{BiF}_5$ можно получить NF_4BiF_6 [23]. Оценка [46] свойств NF_4BiF_6 как возможного заменителя NF_4SbF_6 в методе получения солей ТФА обменной реакцией с солями щелочных металлов показала, что NF_4BiF_6 не имеет преимуществ перед NF_4SbF_6 .

$\text{NF}_4^+\text{UF}_7^-$. Образец NF_4UF_7 , содержащий примесь NF_4SbF_6 и CsSbF_6 , получен [44] реакцией UF_6 с NF_4HF_2 с выходом 88 % по NF_4HF_2 .

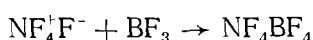
$\text{NF}_4^+\text{UOF}_5^-$. Соль синтезирована [47] из UOF_4 и NF_4HF_2 в безводном HF. Метод синтеза NF_4UOF_5 обменной реакцией NF_4SbF_6 и соответствующей соли щелочного металла в данном случае непригоден вследствие очень малой растворимости NF_4UOF_5 в HF. Провести синтез соли из UOF_4 , CsF и NF_4SbF_6 в HF также оказалось невозможно.

Синтез прочих солей ТФА. В работе [11] сообщено об окончившейся неудачей попытки получить NF_4ClOF_4 и NF_4BrOF_4 обменной реакцией между NF_4SbF_6 и соответствующими цезиевыми солями в среде BrF_5 при комнатной температуре. При взаимодействии NF_4SbF_6 с CsBrOF_4 образуются NF_3 , фтор, BrOF_3 и CsSbF_6 , а CsClOF_4 реагирует с BrF_5 , давая CsBrF_6 и ClOF_3 . Безводный HF не может быть применен в качестве растворителя, так как он взаимодействует с CsBrOF_4 . Получить нитрат ТФА обменной реакцией в HF невозможно вследствие взаимодействия CsNO_3 с HF, дающего NO_2^+ . Осуществить F–Cl-обмен между NF_4^+ и BCl_3 или между NF_2O^+ и BCl_3 и получить соли катионов NCl_4^+ и NCl_2O^+ также не удалось [11]. Обменная реакция между CsIO_2F_4 и NF_4SbF_6 в HF не дает $\text{NF}_4\text{IO}_2\text{F}_4$, а приводит к образованию *цис*- и *транс*-изомеров OIF_4OF [11, 48]. Сообщено [49] (без указания каких-либо деталей экспериментов) о синтезе NF_4MF_6 , где M= Ru, Rh, Pt, Au, с помощью KrF_2 , а также [50] о получении NF_4MnF_5 , образующегося в системе $\text{HF} + \text{KrF}_2 + \text{MnO}_3\text{F} + \text{NF}_3$ (или N_2F_4).

О возможности существования NF_5

Катион NF_4^+ формально можно рассматривать как ион, образовавшийся в результате отнятия фторид-иона от гипотетического высшего фторида азота NF_5 . Существование этого фторида в виде достаточно устойчивого соединения маловероятно [12]. Тем не менее, нельзя полностью исключить возможность существования соединения с эмпирической формулой NF_5 , например, в виде сольватированной ионной пары NF_4^+F^- при низкой температуре в инертной среде.

Образование нового неустойчивого фторида азота было отмечено авторами работы [51] при исследовании продуктов, полученных радиолизом смеси NF_3 с F_2 осколками деления урана. Надежная идентификация соединения оказалась практически неосуществимой, так как вещество образовывалось в количестве 1–10 мкмоль; однако авторы [51] высказали предположение, что ими был синтезирован NF_5 или F_3NNF_3 . Образование неустойчивого неидентифицированного фторида азота отмечено также при облучении жидкого NF_3 при 77 К электронами с энергией 800 кэВ [52]. Авторы [27] наблюдали образование небольших количеств белого твердого вещества при действии на смесь NF_3 с избытком фтора при 77 К тормозного излучения электронов дозой в 100 Мрад. Это вещество разлагалось при 143 К, давая NF_3 . Конденсацией BF_3 на смесь продуктов после облучения при 77 К и последующим нагреванием этой смеси получено небольшое количество NF_4BF_4 , что может подтверждать протекание реакции распада:

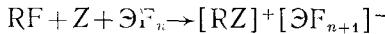


О механизме реакций синтеза солей ТФА

Общий метод получения солей фтор-катионов заключается в действии акцептора фторид-иона EF_n на ковалентный фторид RF :



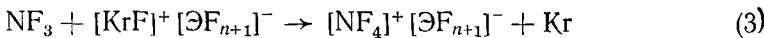
где E – атом B, P, V, As, Sb и т. п.; R – радикал, например, ONF_2 , OCIF_2 , ClF_4 и т. п. В ряде случаев многоатомные катионы, построенные из атомов неметаллов, образуются при действии EF_n на смесь двух соединений



где $\text{Z} = \text{Cl}_2$, H_2S и др. [12]. Реакцию (2), описывающую образование солей ТФА, принято называть реакцией прямого синтеза солей ТФА:



Второй путь к катиону NF_4^+ основан на окислении трифторида азота, что можно осуществить лишь с помощью весьма сильного окислителя, такого как соль криптона:



Поскольку пентафторид азота как исходное вещество не существует, реакция (1) не может привести к синтезу NF_4^+ , и прямой синтез катиона NF_4^+ достигается тепловым или иным энергетическим воздействием на систему $\text{NF}_3 + \text{F}_2 + \text{EF}_n$ (реакция (2)). Из описанных выше способов получения солей ТФА следует, что ион NF_4^+ можно синтезировать как нагреванием исходных веществ, так и плазмохимическим, фотохимическим или радиационно-химическим способами.

Прямой синтез солей ТФА возможен в том случае, когда EF_n – достаточно сильная кислота Льюиса, мономерная, летучая и устойчивая в условиях осуществления реакции. Этим требованиям полностью или частично удовлетворяют BF_3 , PF_5 , GeF_4 , AsF_5 , SbF_5 , BiF_5 . Вводимая в реакцию прямого синтеза кислота Льюиса акцептирует фторид-ион и образует устойчивый комплексный фтор-анион.

Действием более сильной кислоты Льюиса на соль ТФА с анионом, образованным более слабой кислотой Льюиса (например, на NF_4BF_4) можно вытеснить более слабую кислоту (BF_3) и получить новую соль с фтор-анионом более сильной кислоты. Таким методом из NF_4BF_4 действием PF_5 , TiF_4 , GeF_4 , SnF_4 , BiF_5 получены соли ТФА и соответствующих комплексных фтор-анионов. Трифторид бора способен вытеснить HF из NF_4HF_2 и давать NF_4BF_4 .

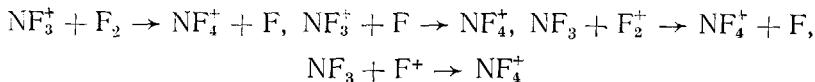
Третью группу реакций синтеза солей ТФА составляют обменные реакции с участием NF_4SbF_6 и солей цезия, проводимые в безводном HF . Главное условие этих реакций: растворимость исходных веществ и нерастворимость одного из продуктов (CsSbF_6) в HF ; при выполнении этого условия удается выделить новую соль ТФА, захватывающую, впрочем, заметные количества примесей. Таким способом получены NF_4HF_2 , $\text{NF}_4\text{SO}_3\text{F}$, NF_4ClO_4 , $(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$, $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$, NF_4SnF_5 .

В качестве особой группы реакций синтеза солей ТФА можно выделить реакции, основанные на использовании гидрофторида ТФА. Применение этого соединения плодотворно в тех случаях, когда обменные реакции провести невозможно по причине нерастворимости исходных соединений либо из-за их взаимодействия с растворителем, а кислота Льюиса EF_n полимерна и нелетучая. Реакциями NF_4HF_2 с BeF_2 , AlF_3 , SiF_4 , XeF_6 , WF_6 , WOF_4 , UF_6 , UOF_4 синтезированы соли ТФА и соответствующих комплексных фтор-анионов.

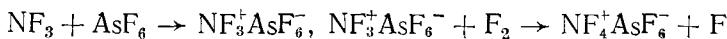
Окислением трифторида азота (реакция (3)) получены NF_4SbF_6 , NF_4PF_6 , $(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$, NF_4NbF_6 и некоторые другие соли ТФА.

Механизм образования катиона NF_4^+ первоначально представляли в виде набора элементарных стадий без сколько-нибудь веских экспериментальных доказательств возможности протекания этих стадий. Для

синтеза NF_4^+ в электрическом разряде была, например, предложена [8] такая схема:

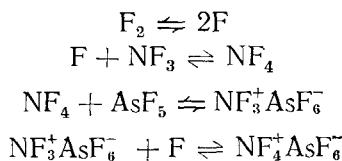


Образование ионов NF_3^+ , F_2^+ , F^+ возможно в плазме тлеющего разряда, которая отличается значительной неравновесностью, обусловленной наличием электронов с энергией достаточной для ионизации NF_3 , F_2 или F . Однако такая ионизация не может происходить при тепловом или фотохимическом воздействии на реагенты. Данное соображение побудило авторов [17] рассмотреть возможность образования радикала AsF_6 в качестве промежуточного продукта прямого синтеза NF_4AsF_6 . Радикалы AsF_6 могли бы образоваться по реакции атомов F с молекулами AsF_5 и должны были бы быть, по мнению авторов работы [17], очень сильными окислителями, сравнимыми с PtF_6 и способными окислять NF_3 :



Подобное представление о роли радикалов AsF_6 можно было бы распространить и на реакции синтеза других солей ТФА, а также солей диоксигенила или ксенона. Подтверждением возможности такого механизма образования NF_4^+ служит работа [30], в которой методом ЭПР зарегистрированы как устойчивые пирамидальные радикал-катионы NF_3^+ , так и неустойчивые радикалы AsF_6 , SbF_6 , Sb_2F_{11} , возникающие при γ -облучении образцов NF_4AsF_6 и $\text{NF}_4\text{SbF}_6 \cdot 0.8\text{SbF}_5$, охлажденных до 77 К. Образование радикал-катионов NF_3^+ наблюдалось также [53] с помощью метода ЭПР при низкотемпературном фотолизе смесей $\text{NF}_3-\text{F}_2-\text{AsF}_5$ и $\text{NF}_3-\text{F}_2-\text{BF}_3$. Спектры ЭПР радикал-катионов $^{14}\text{NF}_3^+$ и $^{15}\text{NF}_3^+$, генерируемых γ -облучением солей ТФА или низкотемпературным УФ-фотолизом, изучены в работе [54].

Более детальные исследования [55] термического распада NF_4BF_4 и NF_4AsF_6 показали, однако, что механизм синтеза солей, базирующийся на радикалах типа AsF_6 , неприемлем. Методом ЭПР не удалось обнаружить признаков взаимодействия атомов F с AsF_5 и образования радикалов AsF_6 . Кроме того, кинетическое исследование термического разложения NF_4BF_4 и NF_4AsF_6 позволило авторам работы [55] исключить из рассмотрения ряд предполагаемых стадий распада или синтеза этих солей и сформулировать вывод о том, что единственная схема, описывающая образование и распад NF_4AsF_6 и не противоречащая всем известным экспериментальным данным, должна включать следующие обратимые реакции:



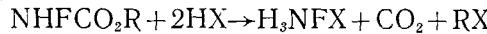
По мнению авторов [55], эта схема применима и к другим солям ТФА, за исключением тех, у которых при разложении происходит окислительное фторирование аниона. Схема не содержит реакций с участием NF_3 , существование которого не доказано, однако предполагает участие радикала NF_4 , существование которого экспериментально также не доказано. По оценке авторов работы [55], сделанной ими на основании цикла Борна–Габера, стадия $\text{F} + \text{NF}_3 \rightarrow \text{NF}_4$ должна быть термонейтральна и, вероятно, протекает без энергии активации.

Степень диссоциации молекул фтора в условиях опытов [55] по синтезу NF_4SbF_6 из NF_3 , F_2 и SbF_5 составляет $\sim 10^{-7}$. Трудно решить, может ли довольно низкая концентрация атомов F обеспечить сравнительно высокую скорость образования NF_4SbF_6 , отмеченную авторами [55], если учитывать только взаимодействие атомарного фтора с NF_3 .

и солью NF_3^+ и не допускать возможности протекания реакций с участием молекулярного фтора. Предложенная в работе [55] схема, описывающая синтез и распад солей ТФА, по-видимому, нуждается в детализации и дальнейшем экспериментальном обосновании.

Соли монофтораммония и дифтораммония

Из трех возможных смешанно-лигандных фтороаммонийных катионов $\text{H}_n\text{NF}_{4-n}$ ($n=1-3$) получены H_3NF^+ и H_2NF_2^+ . Действием сильных протонных кислот HX на алкилфторокарбаматы синтезированы $\text{H}_3\text{NF}^+\text{X}^-$ [56, 57]:



где R — этил, изопропил; $\text{X}=\text{ClO}_4^-$, CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- . Более слабые неорганические кислоты, такие как соляная, разлагают фторокарбаматы. Реакция кислот с NHFCO_2R быстро протекает при комнатной или несколько повышенной температуре в растворителе (хлористом метилене). Весьма гигроскопичные H_3NFCIO_4 и $\text{H}_3\text{NFSO}_3\text{CH}_3$ плавятся и разлагаются при 373–378 К; они разъедают стекло и разлагаются при хранении. Менее гигроскопичен и более устойчив $\text{H}_3\text{NFSO}_3\text{CF}_3$, который плавится с частичным разложением при 437–438 К, не взаимодействует со стеклом, растворим в простых эфирах и нитрилах.

Соли дифтораммония $\text{H}_2\text{NF}_2^+\text{AsF}_6^-$ и $\text{H}_2\text{NF}_2^+\text{SbF}_6^-$ получены [58] обычным для синтеза фтор-катионов способом: действием $\mathcal{E}\text{F}_5$ ($\mathcal{E}=\text{As}$, Sb) на дифторамин и HF в среде HF при 195 К. Соли устойчивы при 223 К, но при комнатной температуре быстро разлагаются с образованием HF , $\mathcal{E}\text{F}_5$, N_2 , NF_3 и малых количеств *транс*- N_2F_2 . Попытка получить фтораммониевые катионы действием фтора на соль аммония NH_4AsF_6 в HF не привела к успеху [58]. Не отмечено также образования аддукта в системе $\text{NF}_3 + \text{HF} + \text{SbF}_5$ [58].

III. СВОЙСТВА СОЛЕЙ ТЕТРАФТОРАММОНИЯ

Ионная природа соединений ТФА была установлена уже в ранних работах [3, 7, 8, 15]. Тетраэдрическое строение иона NF_4^+ подтверждают колебательные спектры и спектры ЯМР ^{19}F . Для структуры NF_4^+ с симметрией T_d существуют четыре формы нормальных колебаний: $A_1 + E + 2F_2$. Все колебания активны в спектре КР, причем линия A_1 поляризована; в ИК-спектре активны лишь трижды вырожденные колебания. В лазерном КР-спектре NF_4AsF_6 [16] зарегистрированы частоты колебаний групп (NF_4^+) при 847 см^{-1} (v_1, A_1), 445 см^{-1} (v_2, E), 1160 см^{-1} (v_3, F_2) и 611 см^{-1} (v_4, F_2). Интенсивное поглощение при 1159 см^{-1} (v_3, F_2) и поглощение средней интенсивности при 611 см^{-1} (v_4, F_2) наблюдались в ИК-спектре NF_4AsF_6 [59]. При детальном изучении [19] колебательных спектров $^{14}\text{NF}_4\text{AsF}_6$ в сравнении с $^{15}\text{NF}_4\text{AsF}_6$ для нормальных колебаний иона $^{14}\text{NF}_4^+$ получены значения $v_1=848,2$; $v_2=443,3$; $v_3=1158,95$ и $v_4=611,15 \text{ см}^{-1}$; для $^{15}\text{NF}_4^+$ те же колебания проявляются при $848,2$; $443,3$; $1129,7$ и $609,35 \text{ см}^{-1}$. Силовая постоянная валентных колебаний группы NF иона NF_4^+ (6,15 мдин/Å) значительно превышает силовые постоянные 2,15 мдин/Å для FNO или 4,31 мдин/Å для NF_3 , что указывает на необычно высокую для фторидов азота прочность связи NF в ионе NF_4^+ . Межатомное расстояние N–F в NF_4^+ оценено в 1,24 Å (1,512 Å для FNO и 1,365 Å для NF_3) [19]. Анионы солей практически не влияют на колебательные спектры иона NF_4^+ . Зарегистрированные в спектрах всех синтезированных солей нормальных колебаний NF_4^+ находятся в узких частотных интервалах шириной по $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, причем эта ширина интервалов, возможно, определяется не столько свойствами солей, сколько качеством экспериментально полученных спектров.

На эквивалентность атомов фтора в ионе NF_4^+ и тетраэдрическую симметрию иона указывают спектры ЯМР ^{19}F солей ТФА. Спектр NF_4AsF_6 (раствор в HF , 298 К, 94,6 МГц) содержит триплет очень узких равноинтенсивных полос, соответствующих иону NF_4^+ с химическим сдвигом $-213,5$ м. д. (CFCl_3) и константой спин-спинового взаимодей-

Кристаллографические данные для солей ТФА

ТАБЛИЦА 1

Соль	Параметры ячейки, Å		ρ, г/см ³	Ссылки
	<i>a</i>	<i>c</i>		
NF ₄ BF ₄	7,01	5,22	2,29	[27]
NF ₄ PF ₄	9,944	5,229	2,27*	[18]
NF ₄ AsF ₆	7,577	5,653	2,41	[18]
NF ₄ SbF ₆	7,70	5,73	2,72	[15]
NF ₄ BiF ₆	7,903	5,806	2,98	[23]
(NF ₄) ₂ TiF ₆	8,006	5,824	3,68	[23]
(NF ₄) ₂ MnF ₆	6,99	9,28	2,51	[38]
(NF ₄) ₂ NiF ₆	6,90	9,23	2,64	[38]
(NF ₄) ₂ GeF ₆	6,828	9,270	2,71	[60]
(NF ₄) ₂ SnF ₆	6,92	9,25	2,75	[38]
	7,05	9,41	2,93	[38]

* $Z = 4$.

ствия 234 Гц [59]. Ширина полос на полувысоте не превышает 10 Гц, что свидетельствует об отсутствии квадрупольного взаимодействия N—F. Аналогичные спектры ЯМР ¹⁹F получены и для других солей ТФА.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследован [28] тетрафторборат ТФА. Энергия отрыва 1s-электрона атома N для NF₄BF₄ составляет 417,3 эВ, что заметно превышает все известные величины для соединений азота. Энергия отрыва 1s-электрона атома F для NF₄⁺ (694,4 эВ) также превышает все известные значения. Из этих данных следует, что отрицательный заряд на атомах F в NF₄⁺ минимален, а связь N—F менее полярна, чем C—F или B—F. К выводу о большей ковалентности связей в NF₄⁺ по сравнению с BF₄⁻ пришли авторы работы [27] на основе анализа интенсивностей линии ν₁ в КР-спектре NF₄BF₄.

Кристаллическая структура некоторых низкотемпературных модификаций солей ТФА определена из рентгенограмм порошка. Соли имеют тетрагональную решетку со значением $Z=2$. Параметры элементарных ячеек и значения вычисленной плотности ρ даны в табл. 1. Вычисленные в работах [18, 37, 39, 41] величины параметров *a* и *c* для решеток (NF₄)₂ЭF₆, где Э=Ge, Ti, Ni, Sn, были исправлены в работе [38] и приведены в табл. 1 в исправленном виде. Для NF₄AsF₆ в среде перфторированного амина измерена плотность, равная 2,98 г/см³ при 298 К [15].

Кристаллографические исследования [60], выполненные для порошка и монокристаллов (NF₄)₂NiF₆ 98,9%-ной чистоты, показали, что соединение имеет объемноцентрированную тетрагональную ячейку, пространственная группа *I* 4/*m*. Соль построена из октаэдрических анионов NiF₆²⁻ и тетраэдрических катионов NF₄⁺ и принадлежит к структурному типу антифлюорита. Межатомное расстояние N—F в тетраэдрах NF₄⁺ оценивается в 1,30—1,40 Å, расстояние F...F равно ~2,2 Å [60].

Соли ТФА представляют собой бесцветные кристаллические вещества, за исключением ярко-красного соединения (NF₄)₂NiF₆ и желтых соединений (NF₄)₂MnF₆, NF₄XeF₇, NF₄UF₇ и NF₄UOF₅. Соли не возгоняются и почти все разлагаются без плавления. Температуры плавления составляют ~591 К для NF₄SbF₆ 614 К для NF₄BiF₆; NF₄Sb₂F₁₁ плавится при 451 К, расплав застывает при 434 К. Температура плавления NF₄H₂·*n*HF возрастает с уменьшением количества сольватирующих молекул HF и приближается к комнатной при *n*→0.

Соли ТФА в различной степени растворимы в безводном HF; растворимость (NF₄)₂MnF₆ превышает 1,30 г/г HF при 297 К, растворимость NF₄SbF₆ и NF₄BiF₆ составляет 259 и 173 мг/г HF при 195 К, NF₄UOF₅ плохо растворим. В качестве растворителя можно использовать и пентафторид брома, в котором соли ТФА растворимы хуже, чем в HF. Соли весьма гигроскопичны и бурно реагируют с водой, а также с обычными органическими растворителями.

1. Термические и термохимические свойства солей ТФА

Солям ТФА свойственна необычно высокая термическая устойчивость. При этом, если устойчивость фтороантимоната и фтороарсената еще можно было бы предвидеть по аналогии с другими солями фтор-калионов, то существование весьма устойчивого тетрафторобората оказалось весьма неожиданным. При синтезе каждой новой соли ТФА, естественно, исследовали ее термическую стабильность. К сожалению, опубликованные сведения не стандартизованы, а полученные данные следует рассматривать лишь как ориентировочные, что объясняется, в частности, сильным каталитическим влиянием на скорость разложения стенок сосуда и примесей, содержащихся в солях. В табл. 2 даны температуры начала разложения некоторых солей ТФА, зарегистрированные методами ДТА или ДСК, а также манометрически или визуальными наблюдениями за поведением вещества при нагревании в запаянном капилляре. Несмотря на вполне понятную неточность этих значений, они полезны для оценки относительной стабильности солей.

Соль NF_4HF_2 устойчива в HF до комнатной температуры, быстро разлагается при 328 K; NF_4SbF_11 при 523—533 K под вакуумом отщепляет SbF_5 и превращается в NF_4SbF_6 [23]; соль NF_4BiF_6 , по-видимому, наиболее устойчива и плавится при ~614 K [23]. Из табл. 2 видно, что устойчивость солей сильно зависит от природы анионов. Соли с кислородсодержащими анионами разлагаются при температурах ниже 373 K, тогда как соли с комплексными фтор-анионами BF_4^- и анионами типа EF_{n+1}^- ($n=4-6$) или EF_6^{2-} значительно более устойчивы, и даже соль такой слабой кислоты Льюиса, как SiF_4 , устойчива до ~363 K. По последним данным [61], полученным методом ДСК, разложение NF_4BF_4 , NF_4PF_6 , NF_4AsF_6 , NF_4SbF_6 , NF_4GeF_5 и $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$ начинается соответственно при 435, 446, 518, 578, 374, 440 K, а максимумы эффектов отмечены при 530, 533, 596, 655, 475 и 481 K. Для NF_4GeF_5 за температуру начала разложения (374 K) принята температура превращения соли в $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$ по схеме



а максимум эффекта (475 K) соответствует стадии распада



По данным [38], образец $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ за 6 ч при 373 K разлагается на 9%, однако авторы [62] отмечают, что температура начала разложения этой соли составляет 407 K. Разложение $(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$ при 373 K в течение 20 мин протекает с некоторым ускорением, после чего давление газообразных продуктов распада растет линейно [38]. При 373 K за 17 ч разлагается 0,17% взятого образца $(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$, при 403 K за то же время разлагается 0,66%. Под вакуумом NF_4XeF_7 разлагается со

ТАБЛИЦА 2
Температура начала разложения солей ТФА (T, K)

Соль	T	Соль	T
NF_4BF_4	513	$(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$	363
NF_4GeF_5	522*	$(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$	473
NF_4SnF_5	543	$(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$	373
NF_4PF_6	518*	$(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$	383
NF_4AsF_6	543	$(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$	511*
NF_4SbF_6	>573	$(\text{NF}_4)_2\text{SnF}_6$	513
NF_4XeF_7	348	$\text{NF}_4\text{SO}_3\text{F}$	283
NF_4WF_7	>398**	NF_4ClO_4	273
NF_4UF_7	>398**	NF_4WO_5	358
		NF_4UOF_5	333

* Температура начала быстрого разложения; ** под вакуумом.

скоростью 1,6 и 28% в час при 348 и 373 К; NF_4WF_7 при 418 К под вакуумом за 1 ч разлагается на 1,4%, NF_4UF_7 — на 25% [44]. При 358 К NF_4WOF_5 разлагается со скоростью $\sim 0,03\%$ в час, а при 428 К за 6,5 ч на 90% превращается в $\text{NF}_4\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9$ [45].

При разложении солей ТФА с анионами EF_{n+1}^- ($n=3-6$) и EF_6^{2-} образуются NF_3 , F_2 и соответствующие фториды EF_n , например, $\text{NF}_3\text{BF}_4 \rightarrow \text{NF}_3 + \text{F}_2 + \text{BF}_3$. Распад $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ приводит к образованию фторида никеля нестехиометрического состава и описывается реакцией $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6 \rightarrow 2\text{NF}_3 + (3-x/2)\text{F}_2 + \text{NiF}_{2,x}$. При разложении $(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$ образуется MnF_3 по схеме: $2(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6 \rightarrow 4\text{NF}_3 + 5\text{F}_2 + 2\text{MnF}_3$.

Разложение солей с кислородсодержащими анионами сопровождается взаимодействием фтора с анионами и приводит к иному набору продуктов распада. Разложение NF_4UOF_5 описывается уравнениями $\text{NF}_4\text{UOF}_5 \rightarrow \text{NF}_3 + \text{F}_2 + \text{UOF}_4$, $2\text{UOF}_4 \rightarrow \text{UF}_6 + \text{UO}_2\text{F}_2$; продукты распада содержат смесь UOF_4 с UO_2F_2 , кроме того, при распаде NF_4UOF_5 образуется OF_2 (в небольшом количестве). При 453 К под вакуумом NF_4WOF_5 превращается в более устойчивый продукт $\text{NF}_4\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9$, по схеме: $3\text{NF}_4\text{WOF}_5 \rightarrow 2\text{NF}_3 + \text{OF}_2 + \text{WF}_6 + \text{NF}_4\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9$. Термический распад NF_4ClO_4 и $\text{NF}_4\text{SO}_3\text{F}$ открывает новый путь синтеза соответствующих гипофторитов: $\text{NF}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NF}_3 + \text{FOClO}_3$, $\text{NF}_4\text{SO}_3\text{F} \rightarrow \text{NF}_3 + \text{FOSO}_2\text{F}$. Именно путем разложения NF_4ClO_4 получен очень чистый образец FOClO_3 , не взрывающийся при манипуляциях с ним [63]. Еще один гипофторит FOIOF_4 синтезирован [48] в виде смеси *цикло*- и *транс*-изомеров путем термического разложения соединения $\text{NF}_4\text{IO}_2\text{F}_4$, образующегося в качестве промежуточного продукта при взаимодействии CsIO_2F_4 с NF_4SbF_6 в HF .

В первой работе, посвященной исследованию кинетики термического распада солей ТФА [64], изучен распад образцов NF_4AsF_6 в сосуде из монель-металла. Образцы были синтезированы из NF_3 , F_2 и AsF_5 в тлеющем электрическом разряде по методу, описанному в работе [15]. Найдено, что зависимость суммарного давления p газообразных продуктов распада NF_4AsF_6 от времени t в температурном интервале 448–495 К выражается уравнением $p^{3/2} = At + B$, где A и B — коэффициенты. Высказано предположение, что распад соли описывается стадиями $\text{NF}_4\text{AsF}_6 \rightleftharpoons \text{NF}_5 + \text{AsF}_5$, $\text{NF}_5 \rightarrow \text{NF}_3 + \text{F}_2$, однако изолировать возможный промежуточный продукт NF_5 в Не-матрице и снять его ИК-спектр авторам не удалось.

Результаты работы [64] вызывают сомнение, потому что распад соли изучен при 448–495 К, тогда как данные ДТА указывают на более высокую температуру начала разложения, например, равную ~ 543 К [8]; это несоответствие было отмечено в работе [12]. По-видимому, авторы работы [64] располагали образцами NF_4AsF_6 , содержащими значительные количества примесей; кроме того, стеки сосуда из монель-металла при повышенной температуре взаимодействуют с кислотами Льюиса в присутствии фтора, что делает такие сосуды непригодными для кинетических исследований.

В работе [55] предпринято исследование кинетики термического разложения NF_4BF_4 и NF_4AsF_6 в сосуде из синтетического сапфира, устойчивого по отношению к смесям F_2 с BF_3 или AsF_5 . Разложение NF_4AsF_6 изучено при 473–511 К, разложение NF_4BF_4 — при 455–488 К. Так же, как и в работе [64], оказалось, что зависимость суммарного давления продуктов распада солей от времени подчиняется аналогичному закону, однако распад протекает значительно медленнее, чем найдено в [64]. Специальным опытом с малой навеской NF_4BF_4 при 526 К показано, что разложение не происходит автокатализически, и линейная зависимость $p^{3/2}$ от t сохраняется до $\sim 25\%$ -ной степени распада соли. Добавка гелия в систему практически не сказывается на скорости распада солей, добавки фтора и NF_3 несколько замедляют, а добавки BF_3 к NF_4BF_4 или AsF_5 к NF_4AsF_6 сильно замедляют распад.

Реакции разложения солей характеризуются довольно высокими значениями энергии активации: $36,6 \pm 0,8$ ккал/моль для NF_4BF_4 и $44,7 \pm 4,2$ ккал/моль для NF_4AsF_6 [55]. Предварительные исследования

ТАБЛИЦА 3
Фазовые переходы в солях ТФА

Соль	Температура начала эффекта, К	Температура максимума эффекта, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
NF_4BF_4	497	510	7,58	15,27
NF_4PF_6	404	415	5,90	14,50
NF_4AsF_6	418	428	4,62	10,96

[39] термического распада $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ в области 353—401 К показали, что разложение этой соли не автокаталитическое и протекает с энергией активации 35,161 ккал/моль. Реакция распада $(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$ в интервале температур 361,5—372,5 К имеет энергию активации 26,6 ккал/моль [33].

Для нескольких солей ТФА зафиксированы фазовые переходы: для NF_4BF_4 при 493—503 К [10], или при 507 К [18], или при 509 К [27]; для NF_4PF_6 при 398 К [18]; для NF_4AsF_6 при 406 К [18]; для NF_4GeF_5 при 402 К [18]. Полученные в [61] результаты исследования солей методом ДСК даны в табл. 3. В NF_4SbF_6 фазовый переход почти совпадает с началом разложения и не может быть точно зарегистрирован; по оценке, переход начинается при 598 К [61].

Полученная в [61] рентгенограмма порошка высокотемпературной модификации NF_4AsF_6 показывает, что соль при 439 К имеет кубическую решетку с параметром 9,13 Å. Для одного из образцов NF_4SbF_6 кубическая решетка с $a=5,66$ Å найдена при комнатной температуре [61].

Данные о термодинамических характеристиках солей ТФА до недавнего времени отсутствовали. К 1979 г. лишь для NF_4BF_4 была по энталпии разложения экспериментально найдена стандартная энталпия образования, равная —337,4 ккал/моль (неопубликованные данные, см. [27, 55, 61]), откуда следует, что энталпия реакции $\text{F}_2(\text{г}) + \text{NF}_3(\text{г}) + \text{BF}_3(\text{г}) \rightarrow \text{NF}_4^+\text{BF}_4^-$ (тв) составляет —34,6 ккал/моль [55]. По сделанной в [55] оценке, $\Delta H_f^\circ(\text{NF}_4\text{AsF}_6) \sim -372$ ккал/моль. При исследовании термического разложения $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ и NF_4SbF_6 методом ДСК для стандартных энталпий образования этих солей получены значения —247 и —393 ккал/моль соответственно [62]. Ранее [39] энталпия образования $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ была оценена в —230 ккал/моль.

Методом ДСК в сравнении с результатами измерения теплот гидролиза солей ТФА водой и некоторыми водными растворами в [61] найдены энталпии образования нескольких солей ТФА. Рекомендованы следующие значения ΔH_f° (кДж/моль) твердых солей:

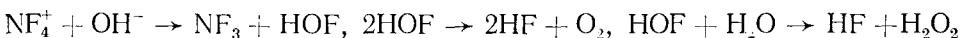
NF_4BF_4	-1410 ± 5	NF_4SbF_6	-1669 ± 12
NF_4AsF_6	-1538 ± 11	NF_4PF_6	-1841 ± 7
NF_4GeF_5	-1473 ± 1	$(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$	-1606 ± 5

Средство NF_3 к иону F^+ оценено в —845 кДж/моль, а энталпия образования $\text{NF}_4^+(\text{г})$ — в 784 кДж/моль [61]. По оценке авторов работы [27], энталпия образования $\text{NF}_4^+(\text{г})$ составляет 204 ккал/моль (853 кДж/моль). Из рассмотрения цикла Борна — Габера в предположении, что энергия кристаллической решетки NF_4^+F^- равна —630 кДж/моль, для энталпии реакции $\text{NF}_3(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NF}_4^+\text{F}^-$ (тв) получено значение 36 ± 40 кДж/моль [61]. В [65] при сопоставлении величин энталпий образования солей ТФА и других фтор-азотных соединений высказано предположение, что процесс образования NF_4^+F^- может быть экзотермическим.

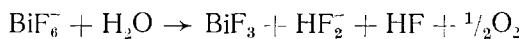
2. Химические свойства солей ТФА

Соли ТФА, как и соли других фтор-катионов [12], химически весьма активны. Они бурно реагируют с водой, спиртами, углеводородами и прочими органическими соединениями, но могут в отсутствие влаги продолжительное время храниться в контейнерах из тefлона, стали, кварца; они нечувствительны к удару, если не находятся в контакте с веществом, способным окисляться.

Гидролиз солей приводит к количественному выделению NF_3 , который весьма устойчив по отношению к гидролизу и практически не растворим в воде. На измерении количества выделившегося NF_3 основан метод элементного анализа, неоднократно применявшийся во всех работах по синтезу солей ТФА. Чтобы избежать бурной реакции, воду в количестве нескольких миллилитров конденсируют при 77 К в сосуд, содержащий навеску соли массой 0,5—1,0 г, а затем медленно нагревают содержимое сосуда до комнатной температуры. Газообразные продукты гидролиза либо разделяют фракционной конденсацией, либо анализируют хроматографическим методом [66]. Количественное выделение кислорода в молярном отношении $\text{NF}_3 : \text{O}_2 = 2 : 1$ при гидролизе солей ТФА происходит, по-видимому, лишь в случае NF_4AsF_6 [61]. При гидролизе, например, NF_4SbF_6 на 1 моль NF_3 выделяется 0,45 моля O_2 [23]. Уменьшение количества выделяющегося кислорода вызвано образованием перекиси водорода:

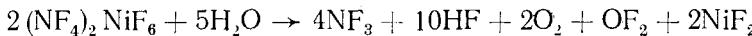


Соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_2$ при этом может меняться от опыта к опыту в зависимости от условий. Иная картина наблюдается при гидролизе NF_4BiF_6 , при котором на 1 моль NF_3 выделяется 0,86 моля O_2 [23]. Анион BiF_6^- окисляет воду по реакции:

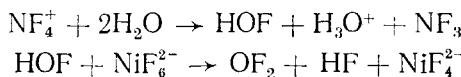


и эта реакция тоже может сопровождаться образованием H_2O_2 .

Соль $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ представляет собой сочетание фтор-катиона с фтор-анионом, каждый из которых является сильным окислителем. Соответствующее аниону NiF_6^{2-} нейтральное соединение NiF_4 неустойчиво и разлагается до низших фторидов никеля с выделением фтора. Гидролиз соли приближенно описывается уравнением

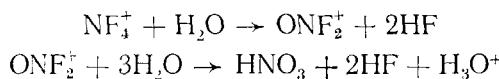


причем соотношение $\text{O}_2 : \text{OF}_2$ меняется от опыта к опыту. Интересно, что образование OF_2 происходит лишь при совместном присутствии NF_4^+ и NiF_6^{2-} и не наблюдается при гидролизе NF_4^+ или NiF_6^{2-} , взятых по отдельности [39]. Причиной появления OF_2 в продуктах гидролиза может быть фторирование промежуточного продукта HO^{\cdot} анионом NiF_6^{2-} :



Кроме перекиси водорода при гидролизе солей ТФА водой как побочный продукт всегда образуется озон в количестве нескольких мол. %, даже если гидролиз вести очень осторожно [61].

В работе [28] методом рентгеноэлектронной спектроскопии зарегистрировано образование ONF_2^+ и NO_3^- при взаимодействии NF_4BF_4 с влагой воздуха:



До настоящего времени в центре внимания исследователей находилась, главным образом, разработка методов синтеза солей ТФА, благодаря чему удалось получить достаточно большой набор этих соединений. Дальнейшие исследования, вероятно, будут ориентированы на изучение химических свойств солей. Соли ТФА достаточно устойчивы термически, содержат большое количество активного фтора, разлагаются с выделением фтора в широком температурном диапазоне, их реакции можно осуществлять с регулируемой скоростью. Эти обстоятельства позволяют рассматривать соли ТФА как перспективные фторирующие агенты в неорганическом и органическом синтезе. К сожалению, пока исследовано весьма мало реакций с участием солей ТФА.

В ранней работе [67] обнаружено, что NF_4SbF_6 в HF фторирует хлор до ClF_3 при комнатной температуре. Термическое разложение солей ТФА с кислородсодержащими катионами служит методом синтеза гипофторитов [36, 48, 63]. Реакцией TeF_5OH с NF_4HF_2 при 250 К получен устойчивый гипофторит FOTeF_5 , возможность существования которого ранее вызывала сомнения [68].

Реакции NF_4BF_4 с некоторыми ароматическими соединениями изучены в работе [69]. Выбор NF_4BF_4 в качестве фторирующего агента, в частности, обусловлен тем, что продукты его распада NF_3 и BF_3 при низкой температуре инертны по отношению к органическим соединениям. Реакции NF_4BF_4 протекают по механизму электрофильного замещения. Бензол, толуол и нитробензол быстро реагируют с NF_4BF_4 в безводном HF при 273 К, давая фторзамещенные производные. На стадии быстрой реакции замещаются до четырех атомов водорода, причем метильная группа толуола не фторируется. После стадии быстрого замещения атомов водорода наступает намного более медленная стадия присоединения атомов фтора по ароматическим связям. Реакция NF_4BF_4 с гексафторбензолом при 298 К в HF дает с 94%-ным выходом C_6F_8 , в котором присоединившиеся атомы F находятся в *пара*-положении друг к другу.

3. Применение солей ТФА

Соли ТФА представляют собой твердые источники так называемого «используемого фтора», выделяющегося из них в виде F_2 и NF_3 при термическом разложении. Термин «используемый фтор» предпочтительнее термина «активный фтор», так как последний скорее относится только к F_2 , но не к фтору, входящему в состав NF_3 . Из известных в настоящее время соединений ТФА наивысшим содержанием используемого фтора обладают (%):

$(\text{NF}_4)_2\text{XeF}_8$	65,6	NF_4XeF_7	59,0
$(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$	64,6	$(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$	55,6
$(\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$	59,9	NF_4BF_4	53,7
$(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$	59,0		

При термическом распаде 1 см³ твердого $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ используемого фтора образуется на 12% больше, чем из того же количества жидкого фтора при 86 К [39]. Однако лишь для NF_4XeF_7 и $(\text{NF}_4)_2\text{XeF}_8$ можно достичнуть полного использования содержащегося в них фтора; в остальных случаях часть фтора после распада соли остается прочно связанный с элементом, входящим в состав аниона.

Соли ТФА привлекли внимание как возможные компоненты твердых ракетных топлив [70] и газогенераторов для химических $\text{HF}-\text{DF}$ лазеров [23, 71, 72]. Топливная масса повышенной плотности [70] содержит 25—70% соли ТФА, 5—50% высокомолекулярного политетрафторэтилена и 10—25% низкомолекулярного политетрафторэтилена. Смесь указанных компонентов диспергируют в подходящем фторированном растворителе, затем удаляют растворитель и прессуют или экструдируют гомогенизированную массу.

Принцип действия газогенератора [23, 73] основан на выделении F_2 и NF_3 при сгорании гранул, содержащих соль ТФА с небольшим количеством горючего, которым может служить, например, порошок тефлона. Теплота, выделяющаяся при сгорании тефлона, вызывает пиролиз соли ТФА и диссоциацию NF_3 на атомы F и молекулы F_2 . Разложение солей ТФА с комплексными фтор-анионами на основе летучих и полностью или частично мономерных кислот Льюиса приводит к выделению этих кислот в газовую фазу и, тем самым, к загрязнению генерируемой смеси. Предотвратить выделение кислоты Льюиса в газовую фазу можно введением в композицию сильного основания Льюиса, такого как KF , для связывания кислоты в комплекс; однако присутствие KF ухудшает характеристики композиции. Альтернативный вариант решения этой проблемы — создание самоспекающихся композиций. В качестве осно-

вы для таких композиций предложен $(\text{NF}_4)_2\text{SnF}_6$, дающий при распаде нелетучий полимерный SnF_4 [41, 74], а также $\text{N}_2\text{F}_3\text{SnF}_5$ [75]. Соли ТФА предлагаются также использовать для увеличения дистонационного давления органических взрывчатых веществ [76].

ЛИТЕРАТУРА

1. Price W. C., Passmore T. R., Roessler D. M. Disc. Faraday Soc., 1963, v. 35, p. 20.
2. Wilson J. N. Adv. Chem. Ser., 1966, v. 54, p. 30.
3. Tolberg W. E., Rewick R. T., Stringham R. S., Hill M. E. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1156.
4. Craig A. D. Ibid., 1964, v. 3, p. 1628.
5. Tolberg W. E., Stringham R. S., Hill M. E. AIAA Bull., 1965, v. 2, p. 112.
6. Nielsen R. P., Wagner C. D., Campanile V. A., Wilson J. N. Adv. Chem. Ser., 1966, v. 54, p. 168.
7. Tolberg W. E., Rewick R. T., Stringham R. S., Hill M. E. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1966, v. 2, p. 79.
8. Christe K. O., Guertin J. P., Pavlath A. E. Ibid., 1966, v. 2, p. 83.
9. Синельников С. М., Родоловский В. Я. Авт. свид. СССР 336267 (1970); Бюл. изобр., 1972, № 14, с. 72.
10. Синельников С. М., Родоловский В. Я. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1341.
11. Christe K. O., Wilson W. W., Wilson R. D. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 1494.
12. Родоловский В. Я. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 867.
13. Родоловский В. Я. Тонкий неорганический синтез. М.: Знание, 1973.
14. Christe K. O., Guertin J. P., Pavlath A. E. Пат. США 3503719 (1970); С. А., 1970, v. 72, № 123534.
15. Guertin J. P., Christe K. O., Pavlath A. E. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1921.
16. Christe K. O., Pilipovich D. Ibid., 1971, v. 10, p. 2803.
17. Christe K. O., Wilson R. D., Axworthy A. E. Ibid., 1973, v. 12, p. 2478.
18. Christe K. O., Schack C. J., Wilson R. D. Ibid., 1976, v. 15, p. 1275.
19. Christe K. O. Spectrochim. Acta, 1980, v. 36A, p. 921.
20. Tolberg W. E., Stringham R. S., Rewick R. T. Пат. США 3708570 (1973); РЖХим., 1973, 23Л62.
21. Никитина З. К., Родоловский В. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2173.
22. Christe K. O., Schack C. J., Wilson R. D. J. Fluor. Chem., 1976, v. 8, p. 541.
23. Christe K. O., Wilson R. D., Schack C. J. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 937.
24. Wilson W. W., Christe K. O. J. Fluor. Chem., 1980, v. 15, p. 83.
25. Артюхов А. А., Хорошев С. С. Координац. химия, 1977, т. 3, с. 1478.
26. Solomon I. J. C. A., 1969, v. 71, № 18410.
27. 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.
28. Родоловский В. Я., Нефедов В. И., Синельников С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1445.
29. Merritt J. A. Пат. США 4075072 (1978); РЖХим., 1978, 21Л35.
30. Mishra S. P., Symons M. C. R., Christe K. O., Wilson R. D., Wagner R. I. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1103.
31. Christe K. O., Schack C. J., Wilson R. D. Пат. США 4107275 (1978); РЖХим., 1979, 12Л53.
32. Christe K. O., Wilson W. W., Schack C. J. J. Fluor. Chem., 1982, v. 20, p. 751.
33. Wilson W. W., Christe K. O. Ibid., 1982, v. 19, p. 253.
34. Christe K. O., Schack C. J. Пат. США 4102984 (1978); РЖХим., 1979, 8Л41.
35. Christe K. O., Schack C. J. Пат. США 4172881 (1979); РЖХим., 1980, 8Л96.
36. Christe K. O., Wilson R. D., Schack C. J. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 3046.
37. Christe K. O., Schack C. J. Ibid., 1977, v. 16, p. 353.
38. Christe K. O., Wilson W. W., Wilson R. D. Ibid., 1980, v. 19, p. 3254.
39. Christe K. O. Ibid., 1977, v. 16, p. 2238.
40. Christe K. O. Пат. США 4108965 (1978); РЖХим., 1979, 12Л206.
41. Christe K. O., Schack C. J., Wilson R. D. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 849.
42. Christe K. O., Wilson W. W. J. Fluor. Chem., 1982, v. 21, p. 10.
43. Christe K. O., Wilson W. W. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 4113.
44. Wilson W. W., Christe K. O. Ibid., 1982, v. 21, p. 2091.
45. Wilson W. W., Christe K. O. Ibid., 1981, v. 20, p. 4139.
46. Christe K. O., Wilson W. W., Schack C. J. J. Fluor. Chem., 1978, v. 11, p. 71.
47. Wilson W. W., Wilson R. D., Christe K. O. J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, p. 1551.
48. Christe K. O., Wilson R. D. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1979, v. 15, p. 375.
49. Артюхов А. А., Рыжков А. В., Соколов В. Б., Чайванов Б. Б. Тезисы докл. VI Всес. симп. по химии неорганических фторидов. Новосибирск, 1981, с. 252.
50. Артюхов А. А., Рыжков А. В., Соколов В. Б. Там же, с. 257.
51. Miller A. R., Tsukimura R. R., Veltén E. Science, 1967, № 3763, p. 688.
52. Ильин Е. К., Дмитриевский В. А., Мигачев А. И. Тезисы докл. IV Всес. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе, 1975, с. 86.
53. Christe K. O., Goldberg I. B. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 759.
54. Goldberg I. B., Crowe H. R., Christe K. O. Ibid., 1978, v. 17, p. 3189.
55. Christe K. O., Wilson R. D., Goldberg I. B. Ibid., 1979, v. 18, p. 2572.
56. Grakauskas V., Remanick A. H., Baum K. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3839.

57. Grakauskas V. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 3034.
58. Christe K. O. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 2821.
59. Christe K. O., Guertin J. P., Pavlath A. E., Sawodny W. Ibid., 1967, v. 6, p. 533.
60. Charpin P., Lance M., Bui Huy T., Bougon R. J. Fluor. Chem., 1981, v. 17, p. 479.
61. Bougon R., Bui Huy T., Burgess J., Christe K. O., Peacock R. D. Ibid., 1982, v. 19, p. 263.
62. Bougon R., Bui Huy T. Ibid., 1981, v. 18, p. 87.
63. Christe K. O., Curt's E. C. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 2938.
64. Solomon I. J., Keith J. N., Snelson A. J. Fluor. Chem., 1972, v. 2, p. 129.
65. Woolf A. A. Ibid., 1982, v. 20, p. 627.
66. Rushworth R., Schack C. J., Wilson W. W., Christe K. O. Analyt. Chem., 1981, v. 53, p. 845.
67. Панкратов А. В. Химия фторидов азота. М.: Химия, 1973, с. 228.
68. Schack C. J., Wilson W. W., Christe K. O. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 18.
69. Schack C. J., Christe K. O. J. Fluor. Chem., 1981, v. 18, p. 363.
70. Gotzmer C. Пат. США 3981756 (1976); РЖХим., 1977, 12П217.
71. Lubowitz H. R., Gaskill W. G. Пат. США 3980509 (1976); РЖХим., 1977, 13Н494.
72. Channell R. E., O'Pray J. E., Roberto F. Q. Пат. США 4001136 (1977); РЖХим., 1977, 17Н347.
73. Pilipovich D. Пат. США 3963542 (1976); РЖХим., 1977, 6П257.
74. Christe K. O., Schack C. J., Wilson R. D. Пат. США 4172884 (1979); РЖХим., 1980, 8П279.
75. Christe K. O., Schack C. J. Пат. США 4163773 (1979); РЖХим., 1980, 13П271.
76. Christe K. O. Пат. США 4207124 (1980); РЖХим., 1981, 5Н243.

Институт новых химических проблем
АН СССР, Черноголовка Московской области