

N - A



1961

N-F  
Hunting

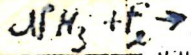
Recent developments in N-F chemistry. Charles B. Colburn (Rohm & Haas Co., Huntsville, Ala.). *J. Chem. Educ.* 38, 180-2(1961).—21 references. P. M. B.

00300 no NF<sub>3</sub>, FN<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, HN<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>  
u NF<sub>2</sub>Cl.

HN<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: Kennedy, Colburn, J.A.C.S.,  
1959, 81, 2906.

C.A.1961.55.14.13143H

1960



$NF_3$   
 $NF_2$   
 $N_2F_2$   
 $N_2F_4$   
и т.д.

14B62. Фторирование аммиака. Morrow Scott I., Perry Donald D., Cohen Murray S., Schoenfelder Carl. Fluorination of ammonia. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 20, 5301—5304 (англ.).—Исследованы продукты р-ции между  $NH_3$  и  $F_2$ , разбавленным азотом, в Cu-реакторе, пустом или заполненном Cu-сеткой или дробью. Р-ция экзотермична и протекает медленно. При избытке  $F_2$  продуктами р-ции являются только  $NF_3$ ,  $NH_4F$  и, возможно, малые кол-ва  $N_2$ . При избытке  $NH_3$  (мол. отношении  $NH_3 : F_2$  1,5—2) образуются также  $N_2F_4$  (с выходом до 5%),  $N_2F_2$  и  $NMF_2$ . Предположено, что р-ция начинается с термич. или каталитич. диссоциации  $F_2$  на атомы; далее протекают цепные р-ции  $NH_3 + F \rightarrow NH_2 + HF$ ,  $NH_2 + F_2 \rightarrow NH_2F + F$ ,  $NH_2F + F \rightarrow NHF + HF$ ;  $NHF + F_2 \rightarrow NHF_2 + F$ ,  $NHF_2 + F \rightarrow NF_2 + HF$  и  $NF_2 + F_2 \rightarrow NF_3 + F$ . К образованию  $N_2F_4$  и  $N_2F_2$  приводят р-ции  $NF_2 + NF_2 \rightarrow N_2F_4$  и  $NHF + NF_2 \rightarrow [NHF - NF_2] \rightarrow N_2F_2 + HF$ .

И. Рысс

00.1961.14

1961

Recent developments in N-F chemistry. Charles B. Colburn (Rohm & Haas Co., Huntsville, Ala.). *J. Chem. Educ.* 38, 180-2(1961).—21 references. P. M. B.

~~00300~~ no NF<sub>3</sub>, FN<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>,  
u NF<sub>2</sub>Cl.

NF<sub>2</sub>: Kennedy, Colburn, J.A.C.S.,  
1959, 81, 2906.

C.A. 1961.55.14.13143h

1962

NF<sub>x</sub>

23B37. Фториды азота и их органические производные. Hoffman Charles J., Neville Roy G. Nitrogen fluorides and their organic derivatives. «Chem. Revs», 1962, 62, № 1, 1—18 (англ.).—Обзор. Библ. 183 назв.

2.1962.23

NF<sub>3</sub>

N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

N<sub>3</sub>F

HNF<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>NF

CNF<sub>2</sub>

NOF

NO<sub>2</sub>F

T<sub>8</sub>, T<sub>m</sub>, M<sub>IV</sub>, T<sub>IV</sub>, T<sub>IV</sub>, T<sub>IV</sub>

M<sub>IV</sub>

Koffman J.C. in gr

Chem. Rev., 1962, 62, N2, 2

N<sub>3</sub>F<sub>2</sub>

M<sub>IV</sub>nes

HNF<sub>2</sub>

M<sub>IV</sub>nes

H<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>

Smith D.F., Rao C.N.R., Gen. J. Chem., 1958, 36, 1174

участие в реакции

гидролиз, образование M<sub>IV</sub> =

= - S<sub>IV</sub> / M<sub>IV</sub>

CeNF<sub>2</sub>

M<sub>IV</sub>nes

NOF<sub>2</sub>

Stephenson C.V., Jones E.A., J. Ch. Ph., 1952, 20, 135

образование T-9.

u. D. All previous  $2NO + F_2 = 2NOF$  u. p. 238  
conclude  $\Delta H_f^{298} = -15,8$  kcal, & p. 106 Johnston  
Bertin, (1959)

$NO_2F_2$  B. Bertin  $\Delta H_f = 26$  kcal/mole, All previous  
= 32 kcal/mole u. Hetherington G., Robinson P. L.,

In Recent Aspects of the Inorganic Chemistry of  
Nitrogen, pp 23-32, Special Publication No. 10, The Che-  
mical Society London (1952), *angrenuare cloiste*

*den yemle nepedovpenti* Hetherington G., Robinson  
P. L. J. Chem. Soc., 1955, 2230, *ame ucipululu nepovpene*  
*penne Raff ... Z.a.ch* 1932, 208, 253.

1963

A(N-F)

1,2-Bis(difluoroamino)-4-methylpentane: heats of combustion, formation, and vaporization; vapor pressure; and N-F thermochemical bond energy. W. D. Good, D. R. Douslin, and J. P. McCullough (U.S. Dept. of the Interior, Bartlesville, Okla.). *J. Phys. Chem.* 67, 1312-14(1963). The heat of combustion was measured by rotating-bomb calorimetry and the vapor pressure was measured between  $-20$  and  $+20^\circ$  with an inclined-piston gage. Exptl. techniques suitable for studying compds. of this class were developed. The results were used to calc. the following thermochem. data in kcal. mole<sup>-1</sup> at 298.15°K.: standard heat of formation of the liquid  $-60.09$ , heat of vaporization  $10.51$ , and standard heat of formation of the gas  $-49.58$ . The N-F thermochem. bond energy in this compd. is  $67$  kcal. mole<sup>-1</sup>, about the same as the N-F thermochem. bond energy in  $\text{NF}_3$  and  $\text{N}_2\text{F}_4$ , but significantly less than that in perfluoropiperidine. RCKG

C.A. 1963.59.2

1110d



№ 78

Панкратов А. В. (Усп. химии) 1963

16 В19. Химия некоторых неорганических фторидов азота. Панкратов А. В. «Успехи химии», 1963, № 3, 336—353  
Обзор. Библ. 75 назв.

X. 1963. 16

V-F

BP-III-5321

1964

(coll.)

Boivin J. G.

(no. 49.)

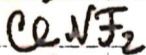
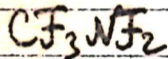
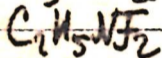
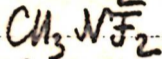
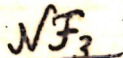
Canad. J. of Chem. #

1964, 42, 2744-48

$F_2NH$

$F_2N$  uspr.

1985



The chemistry of difluoramines. G. A. Ward, A. D. Craig, C. M. Wright, and J. C. W. Chien (Hercules Powder Co., Wilmington, Del.). *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints* 9(1), 172-82(1965)(Eng). Difluoramines of the type  $XNF_2$  (where  $X = F, H, Me, Et, CF_3, Cl,$  and  $NF_2$ ) have been studied to gain an understanding of the nature of the N-F and N-X bonds, to get a picture of the relative electron distributions in  $X-NF_2$  compds., and to det. the existence and stabilities of N-F radicals and ions. These compds. have been studied by electrochemistry, complexation, ir spectroscopy, and theoretical calens. Oxidn.-redn. reactions have been carried out and the effects of various environments on the N-F and N-X bonds have been investigated. The results of these studies are presented with emphasis on the chemistry of difluoramine and on the existence and stability of  $NF_2^+, \cdot NF_2^-, NF_2^-,$  and  $H_2NF_3^+$ .

RCBM

C. A. 1966. 65. 12  
18147 fg

1987

N-F coes.

N-F-O coes.

coes

26364a Fluorinated and oxyfluorinated nitrogen compounds.  
 Yves Macheteau (C.E.N. Saclay, France). *Commis. Energ.*  
~~At. (Fr.)~~, *Serv. Doc., Ser. "Bibliogr."* No. 96, 32 pp. (1967)  
 (Fr). A literature survey is presented for the N fluorides and  
 oxyfluorides:  $N_2F_2$ ,  $NF_2$ ,  $N_2F_4$ ,  $NF_3$ ,  $N_3F$ ,  $NF$ ,  $NOF$ ,  $NO_2F$ ,  
 $NO_3F$ , and  $NOF_3$ . Special attention is given to phys. and chem.  
 properties and to methods of synthesis. 97 references.  
 M. M. de Maine

C.A. 1988. 68. 6



N - фторидные производные.

1967

15 В15. Фторидные и оксифторидные производные азота, Macheleau Yves. Les dérivés fluorés et oxyfluorés de l'azote. «Bibliogr. CEA», 1967, № 96, 30 p., ill. (франц.; рез. англ.)

Библиография?

ж. 1968. 15

N-F-

1967

13 В20. Производные фторидов азота. Ruff  
John K. Derivatives of the nitrogen fluorides. «Chem.  
Revs», 1967, 67, № 6, 665—680 (англ.)

Обзор методов получения и свойств соединений, со-  
держащих связи N—F, включая и комплексы  $\text{HNF}_2$ ,  
 $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$  и  $\text{NF}_3\text{O}$ , а также соли  $\text{NF}_4^+$ . Библ. 142.

И. Г. Рысс

(обзор)

Л: 1968. 13

1969

N-F

16 В25 Деп. Синтез и превращения фторидов азота  
в электрическом разряде. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Ин-т новых хим. пробл. АН СССР.  
Черноголовка, 1969, 29 стр., илл., библиогр. 35 назв.

X. 1970. 16

1969

N-F-coeg

109694a Estimation of the thermodynamic properties of some nitrogen fluorides and chlorides. Pankratov, A. V.; Rips, S. M.; Zercheninov, A. N.; Kuznetsova, T. V. (USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1969, 43(2), 380-5 (Russ). Crit. temp., pressure, vol., and d., heat of vaporization, Trouton's const., and consts. *a* and *b* in van der Waals equation were calcd. for inorg. N fluorides and chlorides by incremental correlation formulas. Calcd. results were in good agreement with exptl. data for these compds. Increments for N, F, Cl, and O atoms were calcd. from exptl. data on the thermodynamic properties of  $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{FNO}_2$ , and  $\text{ClNO}$ .  
M. Simmer

T. ab-ba

C.A. 1969.

70.24

+1

IX



N-F

1970

1 В45. Фториды азота и их неорганические производные. Колберн Ч. Б. В сб. «Успехи химии фтора. Т. 3-4». Л., «Химия», 1970, 7—34  
Обзор. Библ. 66

Обзор

Х. 1971.1

Монографич

1973

20 В26К. Химия фторидов азота. Панкратов А. В. М., «Химия», 1973, 262 с., ил., 88 к.

Монография посвящена химии фторидов азота. Рассмотрены хим. константы, структура молекул, термодинамич. св-ва, р-ции и методы синтеза фторидов азота.

По резюме

есть у Г.А. Беркина

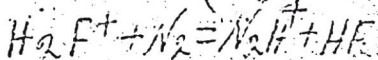
Х. 1973. N 20

50910.7503

40534 (4HF)

1975

Ch, Ex-C, TC



4350

Foster Michael S., Beauchamp J.L. Proton affinity and gas-phase ion chemistry of hydrogen fluoride. "Inorg. Chem.", 1975, 14, N 6, 1229-1232 (англ.)

0441 ПИК

427 428

0433

ВИНИТИ

Фториды азота

1977

20 Б26. Расчет некоторых физико-химических параметров фторидов азота методами полного и частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Фоккин А. В., Кабанкин А. С., Ландау М. А., Якутин В. И. «Ж. физ. химии», 1977, 51, № 5, 1073—1076

Расчеты молекул фторидов азота показывают, что малая величина дипольного момента некоторых молекул обусловлена взаимной компенсацией вкладов, вносимых достаточно большими по абс. величине и противоположно направленными векторами; связь N—F при этом достаточно полярна. Вычисленные из данных расчетов

индексы  $r_{\text{нф}}$  связи N—F в ряду молекул изменяются симбатно с силовыми коэф. и энергиями этой связи.

Резюме

Физ. хим.  
параметры

Ж. 1977 № 5

$NF_4^+HF_2^-$   
 $\cdot HF$

24 В25. Синтез и свойства  $NF_4^+ClO_4^-$  и  $NF_4^+HF_2^-$ .  
 $\cdot nHF$  и некоторые реакции солей  $NF_4^+$ . Christie  
Karl O., Wilson William W., Wilson Ri-  
chard D. Synthesis and properties of  $NF_4^+ClO_4^-$  and  
 $NF_4^+HF_2^- \cdot nHF$  and some reaction chemistry of  $NF_4^+$   
salts. «Inorg. Chem.», 1980, 19, № 6, 1494—1498 (англ.)

1980

синтез,  
св-ва,  
(Тм)

$CsClO_4$  не претерпевает изменений в р-ре в  $HF$   
(спектры КР). Р-цией эквимол. кол-в  $NF_4SbF_6$  с  
 $CsClO_4$  в безводн.  $HF$  (15 час. при  $-78^\circ$  и 2 часа при  
 $-45^\circ$ ) с последующим отделением осадка  $CsSbF_6$  от  
р-ра и медленной отгонкой  $HF$  из р-ра при т-ре от  
 $-78$  до  $-45^\circ$  получен  $NF_4^+ClO_4^-$  (I), чистота образ-  
цов к-рого достигает 95%. Белый тв. I устойчив до  
 $\sim -13^\circ$ , при 0 и  $25^\circ$ , соотв., медленно и быстро разла-  
гается на  $NF_3$  и  $FOClO_3$ , в  $HF$  разл. I протекает мед-  
леннее и дает те же продукты. Ионное строение I как  
в  $HF$ , так и в тв. виде подтверждено ИК-спектрами,  
спектрами КР и ЯМР  $^{19}F$ , сделано отнесение колебаний.  
При работе с I следует соблюдать осторожность, т. к.  
разпад I приводит к образованию весьма чувстви-  
тельного к удару  $FOClO_3$ . I значительно менее чувстви-  
телен к удару, чем  $FOClO_3$ , и запрессовывание I между  
пластинками  $AgCl$  для съемки ИК-спектра взрывами не  
сопровождается.  $CsB_1O_4$  в р-ре в  $HF$  устойчив, его

X. 1980 W24

р-тность при 25° превышает 1 г/г HF. Р-ция эквимол. кол-в  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  и  $\text{CsBrO}_4$  в HF при  $-78^\circ$  дает  $\text{CsSbF}_6$  и  $\text{NF}_4\text{BrO}_4$  (II). Р-р II в HF медленно разлагается при комн. т-ре с выделением  $\text{NF}_3$ ,  $\text{FBrO}_2$  и  $\text{O}_2$ ; II  $\rightarrow \text{NF}_3 + [\text{FOBrO}_3]$ ,  $[\text{FOBrO}_3] \rightarrow \text{FBrC}_2 + \text{O}_2$ . Попытки выделить II из 'р-ра при  $-78^\circ$  приводят к взрывам образца со вспышкой. Синтез  $\text{NF}_4\text{JO}_4$  обменной р-цией невозможен вследствие взаимодействия  $\text{JO}_4^-$  с HF или  $\text{BrF}_5$ . Взаимодействием  $\text{CsJF}_4\text{O}_2$  с  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  в HF с последующим разл. продукта получены цис- и транс- $\text{OJF}_4\text{OF}$ .  $\text{CsBrF}_4\text{O}$  реагирует с HF, однако не взаимодействует с  $\text{BrF}_5$ . Р-ция  $\text{CsBrF}_4\text{O}$  с  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  в  $\text{BrF}_5$  при 25° дает  $\text{CsSbF}_6$ ,  $\text{BrF}_2\text{O}$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{NF}_3$ ; образование этих продуктов свидетельствует о неустойчивости  $\text{NF}_4\text{BrF}_4\text{C}$ , причем  $\text{BrF}_4\text{O}^-$  отщепляет F, а не фторируется до  $\text{BrF}_4\text{OF}$  или  $\text{BrF}_5\text{O}$ . При взаимодействии  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  с  $\text{CsBrF}_6$  в  $\text{BrF}_5$  при 25°  $\text{BrF}_6^-$  превращается в  $\text{BrF}_5$ , а при р-ции  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  с  $\text{KBrF}_4$  в  $\text{BrF}_5$  происходит фторирование  $\text{BrF}_4^-$  до  $\text{BrF}_5$ . Обменная р-ция между  $\text{CsClF}_4\text{O}$  и  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  не изучена вследствие взаимодействия  $\text{CsClF}_4\text{O}$  с  $\text{BrF}_5$ :  $\text{CsClF}_4\text{O} + \text{BrF}_5 \rightarrow \text{CsBrF}_6 + \text{ClF}_3\text{O}$ . Р-ры  $\text{CsNO}_3$  в HF не содержат ионов  $\text{NO}_3^-$  вследствие взаимодействия  $\text{NO}_3^- + 4\text{HF} \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}_2^-$ . Р-ция  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  с  $\text{CsF}$  в HF при  $-78^\circ$  дает  $\text{NF}_4\text{HF}_2 \cdot n\text{HF}$  (III), устойчивый в HF при комн. т-ре. Присутствие ионов  $\text{NF}_4^+$  и только сольватированных  $\text{F}^-$  в кач-ве анионов в 'р-ре показано с помощью спектров КР. При  $-45^\circ$  под вакуумом из 'р-ра может быть удалена часть р-рителя, остаток при  $-45^\circ$  представляет собой прозрачную жидкость, затвердевающую при  $-78^\circ$ . При 25° III диссоциирует:  $\text{III} \rightarrow \text{NF}_3 + \text{F}_2 + (n+1)\text{HF}$ , причем мол. отношение  $\text{NF}_3 : \text{HF} \sim 10,1$  в начале разл. и 1,54 в конце процесса. Полностью удалить сольватированные молекулы HF весьма трудно, т. к. соль при этом разлагается. С уменьшением содержания HF т. пл. III возрастает и достигает комн. т-ры при  $n \rightarrow 0$ . Попытки синтеза  $\text{NCl}_4^+$  и  $\text{NCl}_2\text{O}^+$  обменными р-циями  $\text{BCl}_3$  с  $\text{NF}_4^+$  и  $\text{NF}_2\text{C}^+$  не привели к успеху. При взаимодействии  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  с 10-кратным избытком  $\text{BCl}_3$  (3 часа, 20°) образуются  $\text{NF}_3$  и  $\text{BF}_x\text{Cl}_{3-x}$ , а также малое кол-во  $\text{NO}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ . Аналогичная р-ция  $\text{NF}_2\text{OSbF}_6$  с  $\text{BCl}_3$  дает  $\text{BF}_x\text{Cl}_{3-x}$  и  $\text{NOSbF}_6$  с почти колич. выходом.

И. В. Никитин

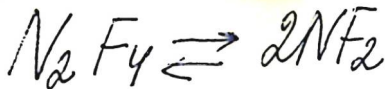
1980

Suga H.,

$\text{NH}_4 \cdot \text{X}$   
X-2amr.  
(cp)

Kobutsugaku Zasshi  
1980, 14 (Tokubetsugo  
2), 284-96.

(coll. KCN; I)



1982

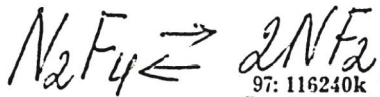
20 Б804. Исследование равновесия  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$  с помощью перестраиваемого инфракрасного диодного лазера. Davies Paul B., Kho Choon J., Leong Weng K., Lewis—Bevan Wyn. The  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$  equilibrium studied with a tunable infrared diode laser. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1982, № 12, 690—691 (англ.)

При  $t$ -рах 50—200° С и давл. 5—26 мм с помощью ИК диодного лазера по интенсивностям полос  $\nu_1$  определены относит. конц-ии  $\text{NF}_2$  в равновесной смеси  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$ . Вычисл. из эксперим. данных  $\Delta H$  р-ции составила  $78 \pm 6$  кДж/моль, что хорошо согласуется с пред. измерениями. По резюме

Кр, ДН

Х. 1982, 19, N 20



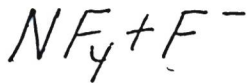


1982

 $\Delta H, K_p$ 

97: 116240k The dinitrogen tetrafluoride = nitrogen difluoride equilibrium studies with a tunable infrared diode laser. Davies, Paul B.; Kho, Choon J.; Leong, Weng K.; Lewis-Bevan, Wyn (Dep. Phys. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EP). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, (12), 690-1 (Eng). The enthalpy change for the equil.  $\text{N}_2\text{F}_4 = \text{NF}_2$  was detd. at 50-200° and 5-26 torr by using an IR diode laser to measure relative  $\text{NF}_2$  concns. By using lines in the  $\nu_1$  band of  $\text{NF}_2$  to det. intensities and allowing for the finite degree of dissocn. at the pressures used a value of  $78 \pm 6$  kJ/mol was calcd.

C.A. 1982, 97, N 14



1983

Christe K.O., Wilson  
W.W., et al.

 $\Delta H_f^\circ;$ 

J. Fluor. Chem., 1983,  
23, N4, 399-402.

(see  $\text{NF}_4\text{XeF}_4; \text{I}$ )

$F_2N-NF_2$  [Om. 21261] 1984

Berkowitz J.,  
Greene J.P., et al.

Do  
J. Chem. Phys., 1984,  
81, N12, Pt 2, 6166 -  
- 6175

(see  $NF_2^+$ ; ~~II~~)

FN-F

[OM. 21261] 1984

F<sub>2</sub>N-F

Berkowitz J.,

Greene J.P., et al.

J. Chem. Phys., 1984,

81, N12, Pt 2, 6166 -

-6175

(see NF<sub>2</sub> + ~~hν~~<sup>I</sup>)

FN<sub>3</sub>

1986

101: 177538y Hot hydrogen atom reactions moderated by molecular hydrogen and helium. Aronowitz, S.; Scattergood, I.; Flores, J.; Chang, S. (Fairchild Res. Cent., Palo Alto, CA 94303).

SA). *J. Phys. Chem.* 1986, 90(9), 1806-11 (Eng). Photolysis experiments were performed on the H<sub>2</sub>-CD<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> and He-CD<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> systems. The photolysis (1849 Å) involved only NH<sub>3</sub>. Mixts. of t-CD<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> included all combinations of the ratios (200,400,800):(10=2,40):4. Two He:CD<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> mixts. were examd. where the ratios equalled the combinations 100:(10,20):4. Abstraction of a D from CD<sub>4</sub> by the photolytically produced hot H from NH<sub>3</sub> was monitored by mass spectrometric detn. of HD. H<sub>2</sub> is a very poor thermalizer of hot H with excess kinetic energy of ~2 eV. Application of the hard-sphere collision model to the H<sub>2</sub>-CD<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> system resulted in predicted ratios of net HD prodn. to NH<sub>3</sub> decompn. that were 2 orders of magnitude smaller than the exptl. ratios. He is a very efficient thermalizer. The classical model yields reasonable agreement with expts. Application of a semiempirical hot-atom program gave quantitative agreement with expt. for either system.

(ΔFH)

C.A. 1986, 104, N20

$\text{NH}_4\text{F}(\text{aq})$

1987

Система

$\text{NH}_3 - \text{HF}$

$\Delta_2\text{H}_1$

16 Б3215. Калориметрические, денсиметрические и кондуктометрические исследования безводных растворов  $\text{NH}_3-\text{HF}$  и водных систем  $\text{NH}_4\text{F}$  (или  $\text{NH}_4-\text{HF}_2$ ) +  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ . Сравнительное обсуждение полученных результатов. Etudes calorimetrique, densimetrique, conductimetrique des solutions  $\text{NH}_3-\text{HF}$  anhydre et  $\text{NH}_4\text{F}$  (ou  $\text{NH}_4-\text{HF}_2$ )— $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ . Exploitation comparee des resultats obtenus. B e n d a d o u d S., Carré J., Thourew Pé-rachon G. «J. Fluor. Chem.», 1987, 35, № 1, 247—248

Обзор. Представлены работы по калориметрич., денсиметрич. и кондуктометрич. исследованиям в системах  $\text{NH}_3 + \text{HF}$  (безводн.),  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_5\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрены вопросы аппаратурного оформления измерений. Библи. 9. Д. А. Федосеев

x. 1987, 19, N 16

N<sub>3</sub>F

1987

22 В7. Свойства триазадиенилфторида, N<sub>3</sub>F. Properties of triazadienyl fluoride, N<sub>3</sub>F. Chohiv and Khodayar, Schatte Gabriele, Willner Helge. «Inorg. Chem.», 1987, 26, № 13, 2137—2140 (англ.)

В результате р-ции между F<sub>2</sub> и HN<sub>3</sub> в газ. фазе при 20—25° С с послед. конденсированием продуктов р-ции при —160° С и их фракц. выпариванием получен чистый N<sub>3</sub>F (I), выход 50—70%. Т. пл. и т. кип. I —139 и —30±5° С соотв. I имеет жел. окраску в газ., жидк. и тв. состояниях. Экспериментально установлено, что т-рная зависимость давл. пара I определяется соотношением  $\ln p$  (мбар) = —2,683 · 10<sup>3</sup>/T(K) + 17,958. Рассмотрены спектральные св-ва I [ИК, ЯМР <sup>19</sup>F-, масс-, и электронные (в УФ- и видимой области) спектры]. Изучены газофазные р-ции I с NO, CO и COS, приводящие к выделению продуктов [FNO + N<sub>2</sub>O, NF<sub>2</sub>C(O)NCO и FSN соотв.], образование к-рых объяснено взаимодействием с промежут. NF, образующимся при термич. диссоциации I → NF + N<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (цис/транс). С H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, XeF<sub>2</sub>, OF<sub>2</sub> и Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> I не взаимодействует. Приведена схема аппаратуры, позволяющей получать ~20 мг I. Описан синтез чистой безводной HN<sub>3</sub>. Г. П. Ч.

Х. 1987, 19, N 22

ND<sub>4</sub>F

1989

11 Б2032. Структура ND<sub>4</sub>F — II. Structure of ND<sub>4</sub>F-II / Lawson A. C., Roof R. B., Jorgensen J. D., Morosin B., Schirber J. E. // Acta crystallogr. B.— 1989.— 45, № 3.— С. 212—218.— Англ.

Методом нейтронографии (250 ненулевых отражений,  $R_w$  0,0291) определена структура ND<sub>4</sub>F-II (I) при давл. 4,69 кбар и комн. т-ре. Для гексагон.  $I a$  8,508,  $c$  16,337 А,  $Z$  24, ф. гр.  $R3c$ . Структура I состоит из связанных вершинами тетраэдров из атомов F, в каждом из к-рых находится ион ND<sub>4</sub><sup>+</sup> (F—F 3,769—4,938, N—F 2,622—2,770, N—D 0,970—1,068, D—F 1,677—1,880 А). В отличие от вюрцитоподобной структуры низкого давл. ND<sub>4</sub>—I (II) в I тетраэдрич. слои содержат несимм. тетраэдры и тетраэдры с симметрией 3 в соотношении 1:3. Несимм. тетраэдры связаны с несимм. тетраэдрами след. слоя, а тетраэдры с симметрией 3 с тетраэдрами в более высоколежащем слое, образуя пустоты с симметрией 3. Это приводит к сжатию объема на 28% при переходе II—I. I устойчива ниже 50 К, определены ее коэф. термич. расширения. Сообщено также об анизотропной сжимаемости II при комн. тем-пературе.

структура

X. 1990, N II.

Т. А. Топоренская



NF<sub>5</sub>

1990

113: 138782q The electronic structure and stability of nitrogen fluoride and pentafluorophosphorane (NF<sub>5</sub> and PF<sub>5</sub>). Michels, H. H.; Montgomery, J. A., Jr. (United Technol. Res. Cent., East Hartford, CT 06108 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(3), 1805-13 (Eng). An ab initio study of the electronic structure of NF<sub>5</sub> and PF<sub>5</sub> has been carried out using Moller-Plesset perturbation theory. Optimized geometries were calcd. at the SCF and MP2 levels of theory using several basis sets, ranging from 6-31G to 6-311G(2df). A vibrational anal. indicates that NF<sub>5</sub>, in D<sub>3h</sub> symmetry, has all real frequencies, even if d orbital contributions are set to zero. Dissimilar N-F bond lengths ( $r_{eq} = 1.38 \text{ \AA}$ ,  $r_{ax} = 1.58 \text{ \AA}$ ) are found, in contrast to PF<sub>5</sub>, which exhibits nearly equal equatorial and axial bond lengths. A topol. anal. of the calcd. charge distribution in NF<sub>5</sub> indicates true pentavalent coordination. Spectroscopic data for NF<sub>5</sub> have been calcd. using a scaled MP2 force field based on the known NF<sub>3</sub> mol. A comparison of calcd. thermochem. between NF<sub>3</sub> and NF<sub>5</sub> yields a predicted std. state heat of formation for NF<sub>5</sub>(g) of  $\Delta H_f^\circ$  (OK) = +2.51 kJ/mol. These results suggest that synthesis of NF<sub>5</sub> and other hypervalent compds. of first row atoms may be possible.

расчет  
структуры,

и.а.

(4) 18

©.A. 1990, 113, N 16

PF<sub>5</sub>

1995

Om. 38249

$F(NF_3)_n$

$n=244$

Kenzo Hiraoka, Masayuki Na-  
su, and Susumu Fujimaki;

J. Phys. Chem., 1995, 99,

15822 - 15829

Gas-Phase Positive- and

$\text{NF}_2^+(\text{NF}_3)_1$  (Dm: 38249)

1995

Kenzo Hiraoaka, Masayuki Nasu, et al.,

J. Phys. Chem., 1995, 99,

15822 - 15829.

Gas-phase



Positive-and

1995

Om. 38249

$F(NF_3)_n$

$n=244$

Kenzo Hiraoka, Masayuki Na-  
su, and Susumu Fujimaki;

J. Phys. Chem., 1995, 99,

15822 - 15829

Gas-Phase Positive- and

Negative-Ion - Molecule Reactions  
in  $\text{NF}_3$

$NF_n$

$n=1-3$


$NF_n^+$

$n=1-3$

$(\Delta_f H)$

Di  
mean. param  
C.A. 1998,  $\square$

(11)

129,  N23

1998

129: 307173e Heats of formation for  $NF_n$  ( $n=1-3$ ) and  $NF_n^+$  ( $n=1-3$ ). Ricca, Alessandra (Thermosciences Institute, Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 294(6), 454-458 (Eng), Elsevier Science B.V.. Accurate heats of formation are computed for  $NF_n$  and  $NF_n^+$ , for  $n=1-3$ . The geometries and vibrational frequencies are detd. at the B3LYP level of theory. The energetics are detd. at the CCSD(T) level of theory. Basis set limit values are obtained by extrapolation. In those cases where the CCSD(T) calcns. become prohibitively large, the basis set extrapolation is performed at the MP2 level. The temp. dependence of the heat of formation, heat capacity, and entropy are computed for the temp. range of 300-4000 K and fit to a polynomial.

$\text{NF}_2^+(\text{NF}_3)_1$  (Dm. 38249)

1995

Kenzo Hiraoaka, Masayuki Nasu, et al.,

J. Phys. Chem., 1995, 99,

15822 - 15829.

Gas - phase



Positive - and

Negative-Ion - Molecule Reactions  
in  $\text{NF}_3$





2000

F: NF<sub>x</sub>

P: 1

132:185707      The ionization potential of NF<sub>3</sub>: a G3 computational study on the thermochemical properties of NF<sub>x</sub> and NF<sub>x</sub><sup>+</sup> (x=1-3). Aschi, M.; Grandinetti

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"      Rome 00185, Italy      THEOCHEM,      497, 205-209 (English) 2000

The adiabatic ionization potential (IP) of NF<sub>x</sub> (x=1-3) and the enthalpy of formation of NF<sub>x</sub> and NF<sub>x</sub><sup>+</sup> have been computed using the Gaussian-3 (G3) theory. The obtained values are generally found in very good agreement with experimental ones. However, the G3 enthalpy of formation of NF<sub>3</sub><sup>+</sup> at 0 K,

C. A. 2000, 132

261.7 kcal/mol, and the adiabatic IP of NF<sub>3</sub>, 12.63. $\pm$ .0.04 eV, differ appreciably the exptl. values of 269.6 kcal/mol and 13.00. $\pm$ .0.02 eV, resp., based on photoionization mass spectrometry [J. Berkowitz, J.P. Greene, J. Foropoul Jr., O.M. Neskovic, J. Chem. Phys. 81 (1984) 6166] and 268.2 kcal/mol and 12.94. $\pm$ .0.01 eV, resp., based on photoelectron photoion coincidence spectroscopy [R. Ruede, H. Troxler, Ch. Beglinger, M. Jungen, Chem. Phys. 203 (1993) 477]. This confirms the discrepancy recently noted by Ricca [ Ricca, Chem. Phys. Lett. 294 (1998) 454] between the theor. and the exptl adiabatic IP of NF<sub>3</sub>.

---

2000

F: NFx+

P: 1

132:185707      The ionization potential of NF<sub>3</sub>: a G3 computational study on the thermochemical properties of NF<sub>x</sub> and NF<sub>x</sub><sup>+</sup> (x=1-3). Aschi, M.; Grandinetti

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"      Rome 00185, Italy      THEOCHEM,      497,

205-209 (English) 2000      The adiabatic ionization potential (IP) of NF<sub>x</sub> (x=1-3) and the enthalpies of formation of NF<sub>x</sub> and NF<sub>x</sub><sup>+</sup> have been computed using the Gaussian-3 (G3) theory. The obtained values are generally found in very good agreement with experimental ones. However, the G3 enthalpy of formation of NF<sub>3</sub><sup>+</sup> at 0 K,

C. A. 2000, 132

261.7 kcal/mol, and the adiabatic IP of NF<sub>3</sub>, 12.63. $\pm$ .0.04 eV, differ appreciably the exptl. values of 269.6 kcal/mol and 13.00. $\pm$ .0.02 eV, resp., based on photoionization mass spectrometry [J. Berkowitz, J.P. Greene, J. Foropoul Jr., O.M. Neskovic, J. Chem. Phys. 81 (1984) 6166] and 268.2 kcal/mol and 12.94. $\pm$ .0.01 eV, resp., based on photoelectron photoion coincidence spectroscopy [R. Ruede, H. Troxler, Ch. Beglinger, M. Jungen, Chem. Phys. 203 (1993) 477]. This confirms the discrepancy recently noted by Ricca [ Ricca, Chem. Phys. Lett. 294 (1998) 454] between the theor. and the exptl adiabatic IP of NF<sub>3</sub>.

---