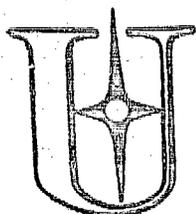


ИАЭ-2185



Ордена Ленина

ИАЭ-2185

Институт атомной энергии

им. И. В. Курчатова

В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, Б. Б. Чайсанов

Реакции окислительного
фторирования дифторида ксенона

B12

Москва 1972

ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ ИМ. И.В.КУРЧАТОВА

В.А. Легазов, В.Н. Прусов,
Б.Б. Чайванов

РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФТОРИРОВАНИЯ ДИФТОРИДА КСЕНОНА

Москва
1972

Ключевые слова: химические реакции, последование, окислительное фторирование, фторид ксенона, элементы, трехокись вольфрама, трехокись алюминия, пятиокись ниобия, пятиокись ванадия, закись-окись урана, двуокись титана, окись берилля, хлорид калия, бромид калия, иодид калия, иодат калия, бромат натрия.

0202

А Н Н О Т А Ц И Я

Изучены реакции дифторида ксенона с целым рядом простых веществ и соединений. Показано, что дифторид ксенона по своей фторокислительной способности близок к такому фторокислителю, как трифторид брома.

Отмечаются две особенности дифторида ксенона как фторагента. Первая - способность образовывать комплексные соединения с некоторыми продуктами реакций; вторая - каталитическое влияние фторидов - акцепторов ионов фтора на реакции с участием дифторида ксенона.

Техн. редактор Н.И.Мазаева
Корректор В.П.Горячева

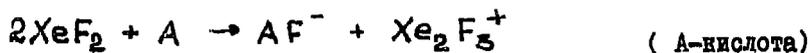
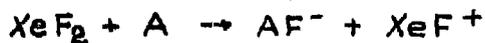
Т-03688.24.09.71г. формат 60x90 1/8.
Уч.-изд. л. 1, 97. Тир. 140 экз. Зак. 9712.
ОНТИ. ИАЭ.

Исследованы реакции дифторида ксенона с 18 элементами, а также с трехокисью вольфрама и алюминия; пентокисью ниобия и ванадия; закисью-окисью урана; двуокисью титана; окисью бериллия; хлоридом, бромидом и иодидом калия; гидратом калия и броматом натрия. Показано, что дифторид ксенона по своей фторирующей способности близок к трифториду брома. Большинство исследованных реакций приводит к образованию высших фторидов элементов. Показано, что реакции окислительного фторирования дифторида ксенона существенно катализируются фторидами - акцепторами ионов фтора.

К настоящему времени синтез и физико-химические свойства дифторида ксенона изучены достаточно полно [1, 2]. Однако возможность использования его в качестве агента окислительного фторирования практически не рассматривалась.

Отмечалось, что дифторид ксенона реагирует с окисью азота при температуре $27+77^{\circ}\text{C}$ с образованием нитрозидфторида [3]. Реакция с двуокисью азота в этих условиях с заметной скоростью не наблюдалась. Рассматривались [4а] реакции дифторида ксенона с элементарным иодом, сернистым и серным (X - форма) ангидридом в растворе ацетонитрила. Было показано, что иод фторируется до пентафторида иода, а сернистый и серный ангидрид до

SO_2F_2 и $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ соответственно. Причем эти реакции фторирования существенно катализируются следами влаги или свободной кислоты, например следами фториного водорода и трифторида брома. Выказано предположение, что ускорение реакций фторирования связано с образованием XeF_2^+ и Xe_2F_3^+ - катионов по следующей схеме:



Исследовались реакции твердого дифторида ксенона с моно- и трихлоридами иода при 20°C [4б]. В результате реакций образуется пентафторид иода и элементарные хлор и ксенон. Замечено, что при комнатной температуре дифторид ксенона не взаимодействует ни с хлором, ни с бромом. Однако при γ - облучении раствора дифторида ксенона и элементарного брома во фреоне-II образуется трифторид брома.

Оценивалась коррозионная активность дифторида ксенона в газовой фазе по отношению к некоторым конструкционным материалам [5], таким, как медь, латунь, мельхиор, сталь 20, алюминий. Установлено, что по своей коррозионной активности дифторид ксенона близок, хотя и несколько уступает, элементарному фтору.

Такого рода отрывочная и несистематизированная информация, хотя и представляет несомненный интерес, не позволяет исчерпывающе судить о дифториде ксенона как агента окислительного фторирования.

В то же время низкая гигроскопичность и коррозионная активность [5] твердого дифторида ксенона, а также его высокая кинетическая устойчивость даже в водных растворах [6] и многих органических растворителях [7] делают дифторид ксенона чрезвычайно удобным в обращении фторирующим агентом. Единственным продуктом его восстановления является элементарный ксенон.

Таким образом, отсутствие в литературе достаточного количества данных о фтороокислительной способности дифторида ксенона и определенные преимущества его по сравнению с другими фторирующими агентами делают целесообразным изучение относительной фторирующей активности дифторида ксенона.

В настоящей работе изложены результаты исследования реакций фторирования титана; циркония; германия; кремния; олова; ниобия; тантала; сурьмы; висмута; фосфора; теллура; хрома; молибдена; вольфрама; селена; иода; брома и хлора, а также трехокиси вольфрама и алюминия; пятиокиси ниобия и ванадия; закиси-оксида урана; двуокиси титана; окиси бериллия; хлорида; бромиды и иодида калия; иодата калия и бромата натрия дифторидом ксенона методами дифференциально-термического; ИК-спектроскопического и вольтметрического анализа.

I. АППАРАТУРА, МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ ФТОРИРОВАНИЯ Si ; Ge ; P ; S ; Bi ; Te ; Cr ; Mo ; W ДИФТОРИДОМ КСЕНОНА

Реакции фторирования с помощью дифторида ксенона изучались следующим образом. На установке для дифференциально-термического анализа, описанной в [8], определялась температура, при которой реакции фторирования протекают с заметной скоростью. Для этой цели в сухом аргоновом боксе приготавливались при пониженной температуре смеси порошкообразных дифторида ксенона и соответствующих элементов с содержанием дифторида ксенона ~ 98 весовых процентов. Приготовленная смесь загружалась в предварительно охлажденные жидким азотом герметичные термографические ампулы, изготовленные из никеля. Начало реакции фторирования определялось по началу отклонения термографической кривой дифференциальной температуры от нулевой линии. Типичные термограммы показаны на рисунке 1.

Для определения состава образовавшихся продуктов реакций реагенты в предполагаемом стехиометрическом соотношении загружались в сухом аргоновом боксе в никелевый, тонкостенный (0,25 мм) реактор (1) диаметром 20 мм. Реактор подключался к установке, принципиальная схема которой показана на рисунке 2. Установка представляла собой никелевую вакуумную гребенку, снабженную никелевыми сильфонными вентилями (2), шарообразным сосудом объемом 2 литра (3), прокатной ловушкой (4), образцовым вакууметром (6), дифференциальным мембранным манометром типа ДП-5 (5) и газовой киветой (7) для ИК-спектрофотометра UR-20. Вакуумирование установки проводилось через емкость (8) с химическим поглотителем фтора.

После загрузки исследуемой смеси в реактор последний подключался к вакуумной гребенке и вакуумировался при температуре -70°C до остаточного давления 10^{-2} мм рт.ст. Затем с помощью нагревателя (9) реактор отогревался до заданной, определенной из термографических данных температуры, которая контролировалась хромель-копелевой термопарой, размещенной по центру реактора в никелевом термопарном чехле. С помощью емкости (3), дифференциального манометра (5) и образцового вакуумметра (6) измерялся объем выделившихся в результате фторирования газов. По прекращении газовыделения реактор вновь охлаждался жидким азотом, при этом продукты фторирования и элементарный ксенон сморазживались из шаровой

емкости (3) и реактор откачивался до остаточного давления 10^{-2} мм рт.ст. Затем температура реактора повышалась до комнатной и проба газа отбиралась в кювету ИК-спектрофотометра UR-20. Кювета была выполнена из никеля и имела оптическую длину около 100 мм. Огня кюветы диаметром 32 мм были изготовлены из пластин монокристалла хлористого серебра толщиной 3 мм.

Сопоставление замеренного количества выделившихся газов с расчетным, а также ИК-спектры продуктов реакций позволяли определить состав продуктов, образовавшихся в результате взаимодействия дифторида ксенона с перечисленными выше веществами.

Исходные навески вещества и дифторида ксенона составляли $(2+6) \cdot 10^{-3}$ и $(1+2) \cdot 10^{-2}$ моля соответственно. При этом объем выделившихся газов находился в диапазоне 200+600 см³. Ошибка в определении объема газов не превышала ± 10 см³.

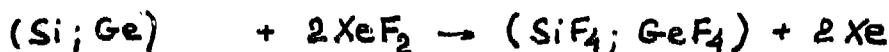
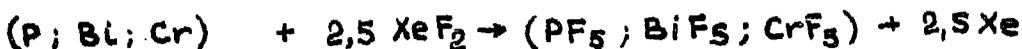
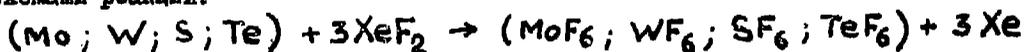
В таблице I приведены результаты исследования двух типичных реакций дифторида ксенона с молибденом и вольфрамом.

Таблица I

Реакция XeF_2 с Mo и W

Элемент	Температура начала реакции (°C)	Навеска элемента (мол)	Навеска XeF_2 (мол)	Объем выделившегося Xe и MF_6 (см ³)		Частоты в ИК-спектре (см ⁻¹)	
				Экспер.	Расчит.	Наблюд.	Литер. [II]
Mo	-II	0,0061	0,0183	580	585	743; 765	
		0,0067	0,0201	653	643	778	741
		0,0064	0,0192	607	615		
W	2I	0,0033	0,0099	298	296	708; 713	
		0,0033	0,0099	293	296	720	712
		0,0034	0,0102	307	304		

Расчетные значения количеств выделившихся газов определялись в соответствии со следующими схемами реакций:



Во всех случаях, за исключением Bi и Cr, где не наблюдалось ни тепло-, ни газо-выделения, экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с приведенными схемами реакций.

В таблице 2 суммированы результаты исследования реакций дифторида ксенона с Mo; W; S; Te; P; Ge; Si; Bi; Cr.

Таблица 2

Окислительное фторирование молибдена; вольфрама; сурь; теллура; фосфора; германия; кремния дифторидом ксенона

Элемент	Температура начала реакции (°C)	Уравнение реакции	Элемент	Температура начала реакции (°C)	Уравнение реакции
Mo	-II	$Mo + 3XeF_2 \rightarrow MoF_6 + 3Xe$	Cr	-	Не реагирует при нагревании до 200°C
W	2I	$W + 3XeF_2 \rightarrow WF_6 + 3Xe$	P	-IC	$P + 2,5XeF_2 \rightarrow PF_5 + 2,5Xe$
S	27	$S + 3XeF_2 \rightarrow SF_6 + 3Xe$	Ge	-I2	$Ge + 2XeF_2 \rightarrow GeF_4 + 2Xe$
Te	I6	$Te + 3XeF_2 \rightarrow TeF_6 + 3Xe$	Si	I6	$Si + 2XeF_2 \rightarrow SiF_4 + 2Xe$
Bi	-	Не реагирует при нагревании до 200°C			

2. РЕАКЦИИ ДИФТОРИДА КСЕНОНА С Ti ; Zr ; Sn ; Nb ; Ta ; Sb

Реакции фторирования титана, циркония, олова, ниобия, тантала и сурьмы дифторидом ксенона исследовались по методике и в аппаратуре, описанной в предыдущем разделе. Характерно, что образовавшиеся в результате реакций фториды не обладали при нормальных условиях заметной упругостью пара. Поэтому состав образовавшихся соединений устанавливался с помощью ИК-спектрального анализа твердых продуктов по методу, описанному в [9]. Кроме того, в случае реакций с ниобием, танталом и сурьмой снимались термограммы конечных продуктов для идентификации по имеющимся диаграммам плавкости бинарных систем $XeF_2 - NbF_5$;

$XeF_2 - TaF_5$ и $XeF_2 - SbF_5$ [8].

Результаты исследования реакций дифторида ксенона с титаном, ниобием, танталом, цирконием, сурьмой и оловом представлены в таблице 3. Температуры начала реакций фторирования титана, циркония, тантала, сурьмы, олова, ниобия, определенные термографически, составили 28; II; 6; 22; 33 и 27°C соответственно. Термограммы продуктов реакции дифторида ксенона с ниобием, танталом и сурьмой показаны на рисунке 3. ИК-спектры продуктов реакции дифторида ксенона с титаном и оловом приведены на рисунке 4.

Окислительное фторирование сурьмы, ниобия, тантала, титана, циркония
и олова дифторидом ксенона

Элемент	Исходное соотнош. $\text{э}/\text{XeF}_2$	Количество ^{x)} Xe, выделяющегося на I г-атом элемента (мол)	ИК-спектр про- дуктов реакции (см^{-1})	Примечание	Продукты реакции
Sb	I:3,5	2,45 (2,5)	485,615,655,690	ИК-спектры пол- ностью соответств. ИК-спектрам комп- лексных соединений дифторида ксенона с пентафторидом сурьмы [9]	$\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{SbF}_6^-$
	I:3	2,43 (2,5)	488,529,620,655		
	I:4,5	2,43 (2,5)	440,498,572,584 617, 655,690		
	I:2,5	2,44 (2,5)	690, 750	ИК-спектр [17] 688, 705, 742	SbF_5
Nb	I:2,5	2,45 (2,5)	Широкая полоса 700-750	ИК-спектр [17] 688, 734	NbF_5
	I:3	2,46 (2,5)	490,520,600, 560,630,665, 680	То же, что и для Sb	$\text{XeF}^+\text{Nb}_2\text{F}_{11}^-$
Ta	I:2,5	2,43 (2,5)	Широкая полоса 700-750	ИК-спектр отсут- ствует	TaF_5
	I:3,5	2,44 (2,5)	467,561,603, 630,660,718	То же, что и для Sb	$\text{XeF}^+\text{TaF}_6^-$
	I:3	2,45 (2,5)	473,529,570, 605,630,670,700		$\text{XeF}^+\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$
Ti	I:2	2,03 (2,0)		Удовлетворит. ИК- спектр получить не удалось	TiF_4
	I:4	1,96 (2,0)	445,520,525, 550,572,590, 612,670,705	ИК-спектр $(\text{TiF}_6)^{2-}$ [18]: 455,578,613,616. ИК-спектр XeF_2^+ [19]: 520, 547. ИК-спектр XeF^+ в $\text{XeF}_2\text{SO}_3\text{F}$ [20]: 520	$(\text{XeF}^+)_2$ $(\text{TiF}_6)^{2-}$
Zr	I:2	1,93 (2,0)		Удовлетворительный ИК-спектр получить не удалось	ZrF_4
	I:4	1,93 (2,0)			$(\text{XeF}^+)_2:(\text{ZrF}_6)^{2-}$
Sn	I:2	1,94 (2,0)	480,530,550, 585,630,700,	Литературные данные по ИК-спектрам SnF_4 и SnF_6^{2-} отсутствуют [21]	SnF_4
	I:4	1,96 (2,0)	715		$(\text{XeF}^+)_2:(\text{SnF}_6)^{2-}$

^{x)} В скобках указаны расчетные значения.

3. РЕАКЦИИ ДИФТОРИДА КСЕНОНА С ХЛОРОМ, БРОМОМ, ИОДОМ. ВЛИЯНИЕ ПЕНТАФТОРИДОВ ТАНТАЛА И СУРЬМЫ НА СКОРОСТЬ ФТОРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО БРОМА ДИФТОРИДОМ КСЕНОНА В РАСТВОРЕ ТРИФТОРИДА БРОМА

Реакции дифторида ксенона с хлором, бромом и иодом, так же как и реакции брома с $XeF^+SbF_6^-$, $Xe_2F_3^+SbF_6^-$ и $XeF^+Ta_2F_{11}^-$, изучались, как описано в разделе I. Соединения $XeF^+SbF_6^-$, $Xe_2F_3^+SbF_6^-$ и $XeF^+Ta_2F_{11}^-$ получены согласно работе [8].

Результаты исследования реакций дифторида ксенона с галогенами представлены в таблице 4.

Таблица 4

Окислительное фторирование хлора, брома и иода дифторидом ксенона и комплексными соединениями $XeF^+SbF_6^-$; $Xe_2F_3^+SbF_6^-$; $XeF^+Ta_2F_{11}^-$

Элемент	Фторирующий агент	Исходное соотношение (элемент фторагент)	Количество выделивш. ксенона на 1г-атом эл. (мол) ^x	Температура начала реакции (°C)	ИК-спектр продукта (в газовой фазе), см ⁻¹	Продукт реакции
Cl	XeF_2	Не реагирует при 150°C	(в течение 3 часов)			
Br	XeF_2	I:3	2,97 (3)	140	650, 685 695	BrF_3
I	XeF_2	I:5	4,95 (5)	32	642, 702 711, 720	IF_5
Br	$Xe_2F_3^+SbF_6^-$	I:1,5	2,93 (3)	61		$BrF_3(BrF_2^+SbF_6^-)$
Br	$XeF^+SbF_6^-$	I:3	2,91 (3)	63		$BrF_3(BrF_2^+SbF_6^-)$
Br	$XeF^+Ta_2F_{11}^-$	I:3	2,94 (3)	132		$BrF_3(BrF_2^+Ta_2F_{11}^-)$
BrF_3	XeF_2	Не реагирует при 150°C	(в течение 3 часов)			
IF_5	XeF_2	I:1	-	80	495, 630 680 ^{xx}	$XeF_2 \cdot IF_5$

x) В скобках указаны расчетные значения.

xx) ИК-спектр твердого продукта.

Изучение влияния пентафторидов тантала и сурьмы на скорость фторирования элементарного брома дифторидом ксенона в растворе трифторида брома проводилось при 19±2°C на установке для изучения реакций фторирования. Скорость процессов фторирования определялась по измерению давления выделившегося ксенона после установления в реакторе температуры 19±2°C. Операции загрузки компонент и растворителя в реактор были идентичны операциям, описанным в разделе I. Необходимый в работе BrF_3 был получен, как рекомендовано в [10], и очищен

от примесей обработкой дифторидом ксенона и вакуумной дистилляцией. По данным химического и дифференциально-термического анализа, BrF_3 имел чистоту не менее 98%.

Исходные концентрации дифторида ксенона и элементарного брома в растворе трифторида брома не определялись.

В таблицах 5, 6 и 7 приведены результаты исследования реакций дифторида ксенона с элементарным бромом с добавками и без добавок пентафторидов тантала и сурьмы. Приведенные в таблицах константы скорости выделения ксенона определялись исходя из уравнений

$$\lg\left(\frac{P_0 - P}{P_\infty}\right) = \frac{1}{2.3} K\tau, \quad K = 2.3 \frac{\sum_i \lg\left(\frac{P_\infty - P_i}{P_\infty}\right)}{\sum_i \tau_i},$$

где P_i - давление Xe в момент времени τ_i ,

P_∞ - давление Xe в момент времени $\tau \rightarrow \infty$,

K - константа скорости реакции I -го порядка.

Зависимости $P - \tau$ и $\lg\left(\frac{P_\infty - P}{P_\infty}\right) - \tau$ приведены на рисунках 5, 6 и 7. Из рисунков видно, что зависимости $P - \tau$ достаточно удовлетворительно спрямляются в координатах $\lg\left(\frac{P_\infty - P}{P_\infty}\right) - \tau$.

В связи с тем что условия эксперимента выдерживались недостаточно строго (неопределенность концентраций реагентов в растворе, отсутствие перемешивания), полученные значения констант скоростей реакций следует рассматривать как оценочные, которые могут быть использованы лишь для качественного сравнения скоростей реакций фторирования брома дифторидом ксенона в различных условиях.

Таблица 5

Кинетика реакции дифторида ксенона с элементарным бромом
в растворе BrF_3

№	P (усл. дел.)	τ (сек)	P (усл. дел.)	$K = 2,3 \frac{\sum \lg\left(\frac{P_\infty - P}{P_\infty}\right)}{\sum \tau}$	№	P (усл. дел.)	τ (сек)	P (усл. дел.)	$K = 2,3 \frac{\sum \lg\left(\frac{P_\infty - P}{P_\infty}\right)}{\sum \tau}$
1	46	0	0	0,0088	2	0	0	45	0,0078
		30	11			30	7		
		60	19			60	15		
		90	25,5			90	21		
		120	30,5			120	27		
		150	34,5			150	31		
		180	37			180	34		
3	25	0	0	0,0078					$K = (0,0081 \pm 0,0004) \text{сек}^{-1}$
		60	9						
		120	16						
		180	19						
		240	21						

Таблица 6 х)

Кинетика реакции дифторида ксенона с элементарным бромом в растворе BrF_3 в присутствии добавки пентафторида сурьмы

№	Р	τ	Р	К	№	Р	τ	Р	К	№	Р	τ	Р	К	
I		0	0	0,049	2	8,5	0	0	0,048	3	64	0	0	0,037	
		15	21				15	4					15		14
		30	46				30	6					30		29
		45	59				45	7					45		47
		60	62				60	7,5					60		56
		75	63,5				75	8					75		60
													90		62
													105		63
													120		63,5
													135		63,7

х) Обозначения те же, что и в таблице 5.

$$K = (0,045 \pm 0,008) \text{сек}^{-1}$$

Таблица 7х)

Кинетика реакции дифторида ксенона с элементарным бромом в растворе BrF_3 в присутствии добавки пентафторида тантала

№	Р	τ	Р	К	№	Р	τ	Р	К	№	Р	τ	Р	К			
I	48	0	0	0,016	2	68	0	0	0,016	3	68	0	0	0,015			
			15				8					15	12			15	16
			30				15					30	21			30	27
			45				22,5					45	29			45	35
			60				30					60	39			60	41
			75				36					75	48			75	45
												90	55			90	49
																105	53
																120	57,5
																135	59
							150	60									
							165	61									

х) Обозначения те же, что и в таблице 5.

$$K = (0,016 \pm 0,0005) \text{сек}^{-1}$$

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов исследования реакций взаимодействия дифторида ксенона с галогенами видно, что дифторид ксенона реагирует с элементарными бромом и иодом с образованием трифторида брома и пентафторида иода соответственно. С другой стороны, даже длительная выдержка, в течение 2-х - 3-х часов, смеси дифторида ксенона с хлором, пентафторидом иода и трифторидом брома при температуре 250°C не приводит к образованию фторидов хлора, пентафторида иода и пентафторида брома. При нагревании смеси дифторида ксенона с пентафторидом иода на термограммах наблюдается значительный экзотермический эффект, однако на основании данных ИК-спектроскопического анализа и изучения бинарной системы $XeF_2 - JF_5$ установлено [13], что этот эффект обусловлен не фторированием пентафторида иода, а связан с образованием молекулярного аддукта $XeF_2 \cdot JF_5$.

Полученные данные хорошо согласуются с величинами изобарно-изотермических потенциалов процессов взаимодействия твердого дифторида ксенона с галогенами и фторидами галогенов (см. таблицу 8). Значения изобарно-изотермических потенциалов рассчитаны с использованием энтальпии образования твердого дифторида ксенона, равной 33 ккал/моль [12], и энтропии равной 34 кал.град⁻¹мол⁻¹ [2]. Значения изобарно-изотермических потенциалов фторидов галогенов взяты из [14].

Таблица 8 x)

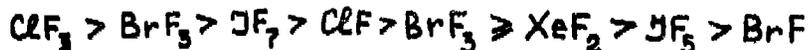
Изобарно-изотермические потенциалы реакций дифторида ксенона с галогенами и фторидами галогенов

Р е а к ц и я	$-\Delta Z$ (ккал / мол)
$Cl_2(гас) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + 2ClF(гас)$	(-13,8) ^{xx} 6,0
$ClF(гас) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + ClF_3(гас)$	(-28,4) -8,0
$ClF_3(гас) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + ClF_5(гас)$	(-35,2) -16
$Br_2(ж) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + 2BrF(гас)$	(-18,7) 15
$BrF(гас) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + BrF_3(ж)$	(-66,6) 25
$BrF_3(ж) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + BrF_5(гас)$	(-84,1) -5,3
$I_2(тв) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + 2IF(гас)$	(53)
$0,2 I_2(тв) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + 0,4 IF_5(ж)$	(-190) 53
$JF_5(ж) + XeF_2(тв) \rightarrow Xe + JF_7(гас)$	(-200,8) -12

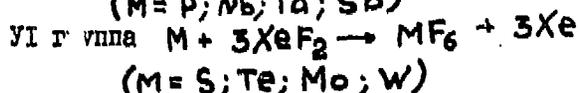
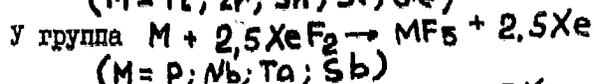
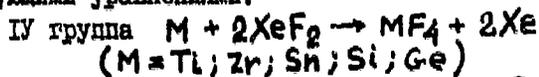
x) $\Delta Z XeF_2(тв) = -23$ ккал/мол.

xx) В скобках приведены значения изобарно-изотермических потенциалов фторидов галогенов.

Таким образом, на основании исследования процессов взаимодействия дифторида ксенона с галогенами и фторидами галогенов, расчетов изобарно-изотермических потенциалов этих процессов, а также ряда относительной реакционной способности фторидов галогенов [14] можно сделать вывод, что дифторид ксенона и фториды галогенов по своей фтор-окислительной способности располагаются в следующий ряд:



Свойства дифторида ксенона как агента окислительного фторирования, близкого по своей активности к такому фторизирующему агенту, как трифторид брома, хорошо иллюстрируется реакциями дифторида ксенона с рядом металлов и неметаллов. Действительно, когда процессы фторирования термодинамически возможны, продуктами взаимодействия металлов и неметаллов с дифторидом ксенона, как правило, являются их высшие фториды, и сами процессы могут быть описаны следующими уравнениями:



Более того, из данных, приведенных в таблицах 1, 2, 3, видно, что в пределах ошибки измерений количество выделяющихся газов хорошо согласуется с расчетным, указывая на близкое к количественному протекание реакций фторирования.

Металлические хром, кобальт и висмут заметно не реагируют с дифторидом ксенона даже при температуре его плавления (140°C [13]). Это может быть связано с образованием нерастворимых в расплавленном дифториде ксенона и не реагирующих с ним поверхностных пленок фторидов металлов.

Исследование реакций фторирования металлов и неметаллов дифторидом ксенона методом дифференциальной термографии показало, что, подобно жидкому трифториду брома [15], твердый дифторид ксенона взаимодействует с большинством изученных веществ с воспламенением уже при температурах, близких к комнатной.

Представляло интерес сопоставить температуры воспламенения металлов в среде фтора и твердого дифторида ксенона. Такое сопоставление, правда, не совсем правомочно, поскольку условия теплопередачи в этих средах существенно отличны. Однако такое сопоставление дает возможность выделить две группы реакций с металлами, причем условия теплопередачи для этих двух групп практически идентичны. Как видно из таблицы 9, в том случае, когда продуктами реакций являются летучие фториды (Mo; W; Si; Ge; P; S; Te), температуры реакций фторирования дифторидом ксенона и элементарным фтором достаточно близки. В тех же случаях, когда в результате реакций образуются низколетучие, но обладающие высокой акцепторной по отношению к фтор-иоду способностью фториды, реакции фторирования с участием дифторида ксенона протекают при существенно более низких по сравнению с элементарным фтором температурах. Это обстоятельство может быть объяснено растворением пленки образующихся фторидов в дифториде ксенона. Ранее нами исследовались фазовые равновесия "жидкость-твердое" в ряде бинарных систем на основе дифторида ксенона [8] и было показано, что в этих системах наблюдается взаимная неограниченная растворимость компонент с образованием конгруэнтного и inconгруэнтного плавящихся соединений.

Действительно, при наличии соответствующего избытка дифторида ксенона в исходной реакционной смеси продуктами реакций с ниобием, танталом, сурьмой, титаном, цирконием и оловом являются комплексные соединения соответственно пента- и тетрафторидов перечисленных элементов. Стехиометрия реакций соответствует уравнениям:

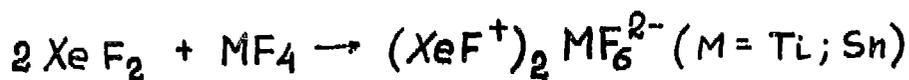
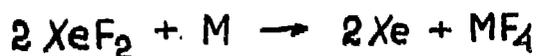
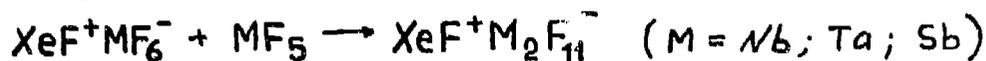
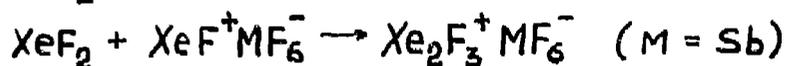
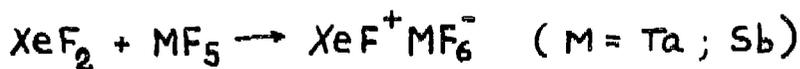


Таблица 9

Окислительное фторирование металлов дифторидом ксенона и элементарным фтором

Элемент	Фтор [22]		Дифторид ксенона	
	Реакция	Температура (°C)	Реакция	Температура (°C)
Mo	$\text{Mo} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{MoF}_6$	25	$\text{Mo} + 3\text{XeF}_2 \rightarrow \text{MoF}_6 + 3\text{Xe}$	-11
W	$\text{W} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{WF}_6$	25	$\text{W} + 3\text{XeF}_2 \rightarrow \text{WF}_6 + 3\text{Xe}$	21
Te	$\text{Te} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{TeF}_6$	25	$\text{Te} + 3\text{XeF}_2 \rightarrow \text{TeF}_6 + 3\text{Xe}$	16
S	$\text{S} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$	25	$\text{S} + 3\text{XeF}_2 \rightarrow \text{SF}_6 + 3\text{Xe}$	27
P	$\text{P} + 2.5\text{F}_2 \rightarrow \text{PF}_5$		$\text{P} + 2.5\text{XeF}_2 \rightarrow \text{PF}_5 + 2.5\text{Xe}$	-10
Ge	$\text{Ge} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{GeF}_4$		$\text{Ge} + 2\text{XeF}_2 \rightarrow \text{GeF}_4 + 2\text{Xe}$	-12
Si	$\text{Si} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$		$\text{Si} + 2\text{XeF}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{Xe}$	16
Nb	$\text{Nb} + 2.5\text{F}_2 \rightarrow \text{NbF}_5$	350	$\text{Nb} + 2.5\text{XeF}_2 \rightarrow \text{NbF}_5 + 2.5\text{Xe}$	6
Ta	$\text{Ta} + 2.5\text{F}_2 \rightarrow \text{TaF}_5$	350	$\text{Ta} + 2.5\text{XeF}_2 \rightarrow \text{TaF}_5 + 2.5\text{Xe}$	22
Sb	$\text{Sb} + 2.5\text{F}_2 \rightarrow \text{SbF}_5$	300	$\text{Sb} + 2.5\text{XeF}_2 \rightarrow \text{SbF}_5 + 2.5\text{Xe}$	33
Sn	$\text{Sn} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SnF}_4$	200	$\text{Sn} + 2\text{XeF}_2 \rightarrow \text{SnF}_4 + 2\text{Xe}$	27
Ti	$\text{Ti} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{TiF}_4$	350	$\text{Ti} + 2\text{XeF}_2 \rightarrow \text{TiF}_4 + 2\text{Xe}$	28

В качестве второго фактора, повышающего фтор-окислительную способность дифторида ксенона, на основании литературных данных [4а, 16] следует рассматривать автокаталитическое влияние образующихся в результате реакций фторидов-анкцентров ионов фтора.

Для проверки возможности такого каталитического влияния были сопоставлены температуры начала реакций фторирования элементарного брома чистым дифторидом ксенона и комплексными соединениями дифторида ксенона с сурьмой и танталом. Как видно из таблицы 4, в случае

использования в качестве фторагентов комплексных соединений дифторида ксенона температуры начала реакций фторирования заметно ниже, чем в случае использования чистого дифторида ксенона. Однако при протекании гетерогенных процессов с участием твердофазного фторизирующего агента картина осложняется различием в энергиях кристаллических решеток фторизирующих агентов.

Для исключения этого осложняющего обстоятельства было проведено полуколичественное исследование влияния пентафторидов тантала и сурьмы на кинетику взаимодействия дифторида ксенона с элементарным бромом в растворе трифторида брома.

Как видно из рисунков 5, 6 и 7, процесс выделения газообразного ксенона удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакций первого порядка: $\lg\left(\frac{P_{\infty}-P}{P_{\infty}}\right) = kT$, и, следовательно, скорости реакций дифторида ксенона в растворе трифторида брома без добавок и с добавками пентафторидов тантала и сурьмы могут характеризоваться константой этого уравнения.

В таблице 10 приведены определенные графические константы скоростей рассматриваемых реакций.

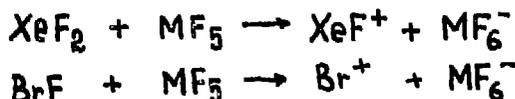
Таблица 10

Каталитическое влияние пентафторидов тантала и сурьмы на реакцию дифторида ксенона с элементарным бромом в растворе трифторида брома

Р е а к ц и я	Температура (°C)	Константа скорости выделения ксенона (сек ⁻¹)
$3\text{XeF}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{BrF}_3} 2\text{BrF}_3 + 3\text{Xe}$	19 ± 2	0,0081 ± 0,0004
$3\text{XeF}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{TaF}_5} 2\text{BrF}_3 + 3\text{Xe}$	19 ± 2	0,016 ± 0,0005
$3\text{XeF}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{SbF}_5} 2\text{BrF}_3 + 3\text{Xe}$	19 ± 2	0,045 ± 0,008

Из таблицы видно, что рассмотренная реакция существенно катализируется пентафторидами тантала и сурьмы, причем порядок возрастания констант скорости реакции в ряду

$\text{BrF}_3 < \text{TaF}_5 < \text{SbF}_5$ (константы относятся, как 1:2:6) согласуется с их относительной акцепторной способностью. Механизм каталитического влияния, вероятнее всего, связан с протеканием следующих элементарных процессов:

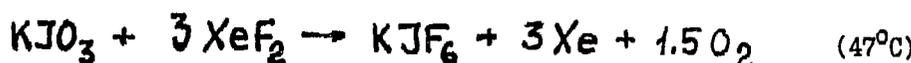
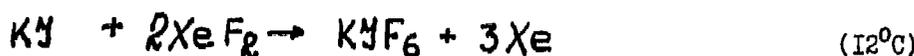
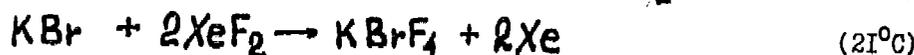
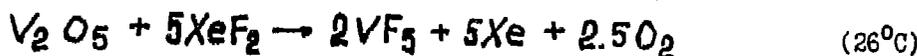
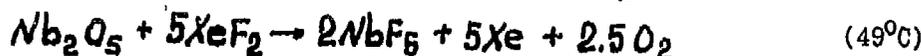


(известно [14], что монофторид брома всегда присутствует в растворах элементарного брома в трифториде брома).

Дополнительной иллюстрацией фторизирующей активности дифторида ксенона могут служить его реакции с некоторыми окислами и хлоридами. По методикам, описанным выше, нами исследованы реакции дифторида ксенона с порошкообразными WO_3 ; U_3O_8 ; Nb_2O_5 :



Исследования показали, что реакции с перечисленными соединениями протекают в соответствии со следующими схемами:



В скобках указаны значения температур начала реакций фторирования. Стехиометрия приведенных реакций предположительна, поскольку полного материального баланса не проводилось. Состав продуктов реакции устанавливался ИК-спектроскопически. Из приведенных реакций видно, что, так же как и в случае реакций с участием трифторида брома [14], процессы взаимодействия дифторида ксенона с оксидами протекают уже при умеренных температурах, причем продуктом реакции является соответствующий высший фторид. Некоторые устойчивые по отношению к действию фторокислителей оксиды металлов, например Al_2O_3 , TiO_2 и BeO , не взаимодействуют с дифторидом ксенона вплоть до температур 300–400°C. Следует заметить, что поведение трифторида брома по отношению к этим оксидам во многом подобно поведению дифторида ксенона.

Подводя итог вышесказанному, можно отметить, что дифторид ксенона является сильным агентом окислительного фторирования, близким по своей активности к трифториду брома. Благодаря удобству обращения дифторид ксенона может найти применение в лабораторной и аналитической практике. Реакции фторирования дифторидом ксенона существенно катализируются фторидами-акцепторами ионов фтора. Такое поведение дифторида ксенона особенно ярко проявляется в случае реакций в ионизирующих растворителях (BrF_3 , CH_3CN).

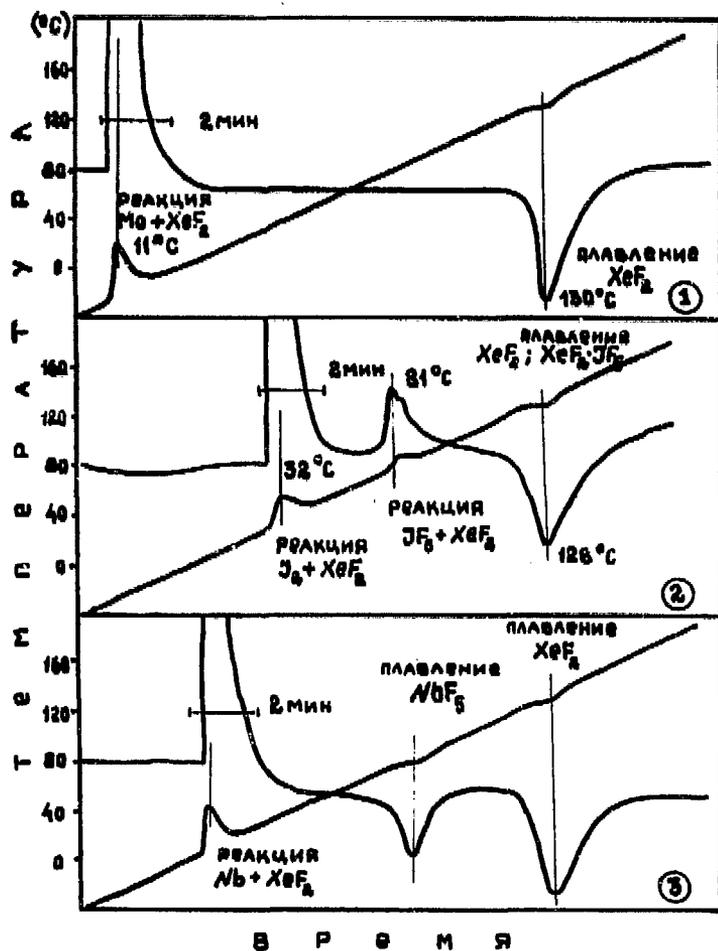


Рис. 1. Термограммы смесей $Mo + XeF_2$; $J_2 + XeF_2$; $Nb + XeF_2$.

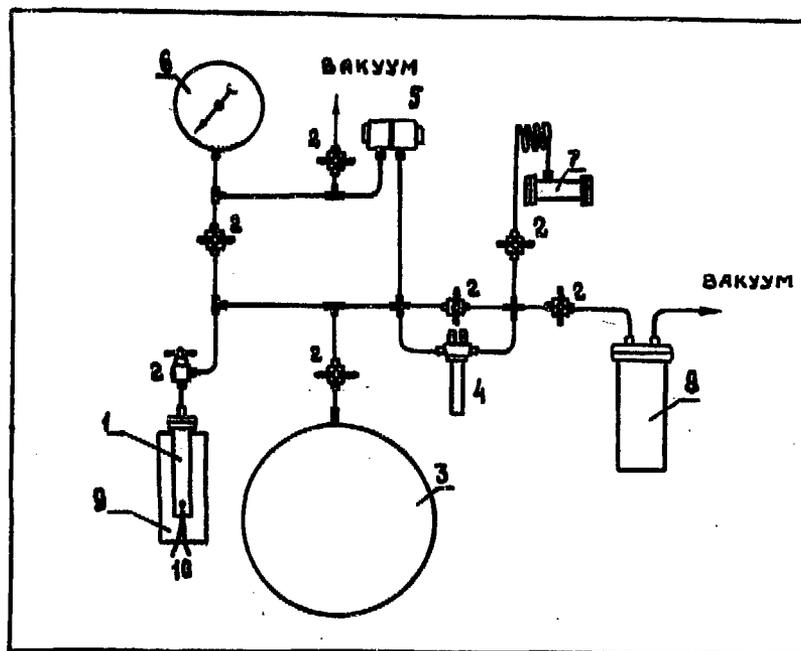


Рис. 2. Установка для изучения реакции фторирования. 1-реактор, 2-никелевый вентиль, 3-сферический объем, 4-ловушка, 5-дифференциальный мембранный манометр, 6-вакуумметр, 7-ИК-клетка, 8-емкость с химическим поглотителем фтора, 9-электро-нагреватель.

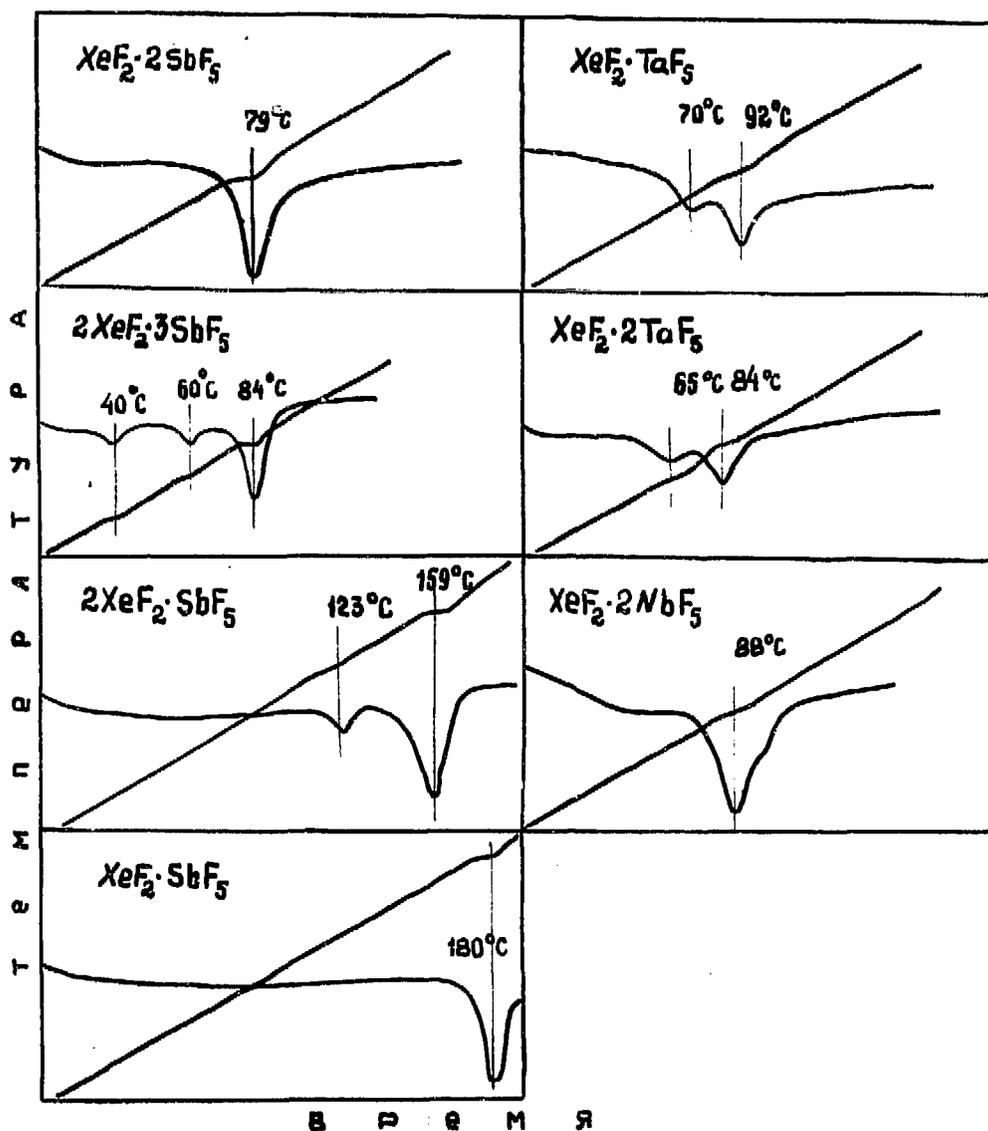


Рис.3. Термограммы продуктов реакций XeF_2 с Sb ; Ta ; Nb .

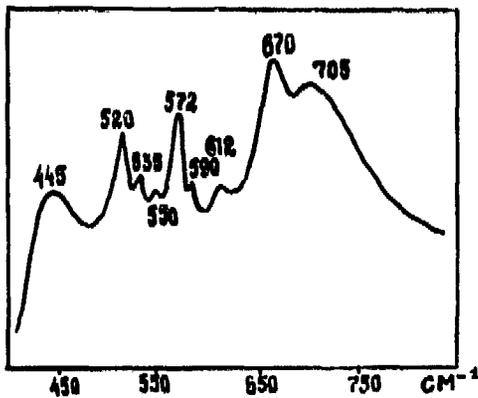


Рис. 4 а. ИК-спектр продуктов реакции Ti с XeF_2 .

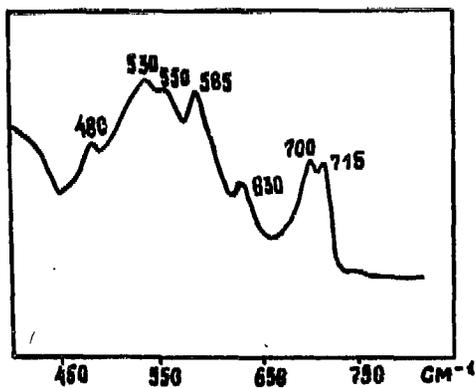


Рис. 4 б. ИК-спектр продуктов реакции Sn с XeF_2 .

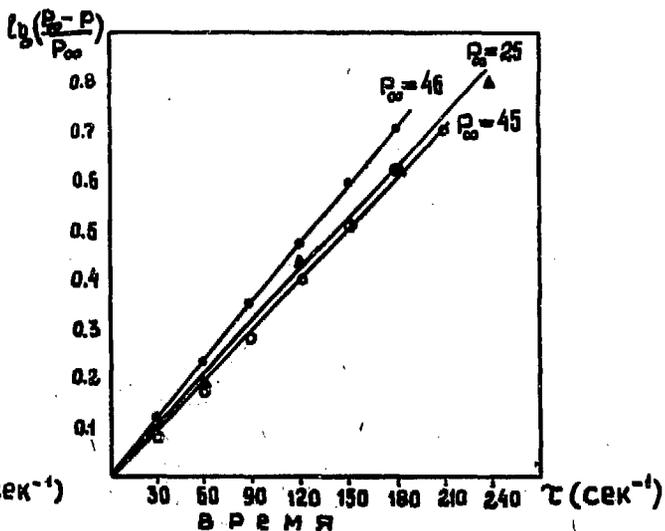
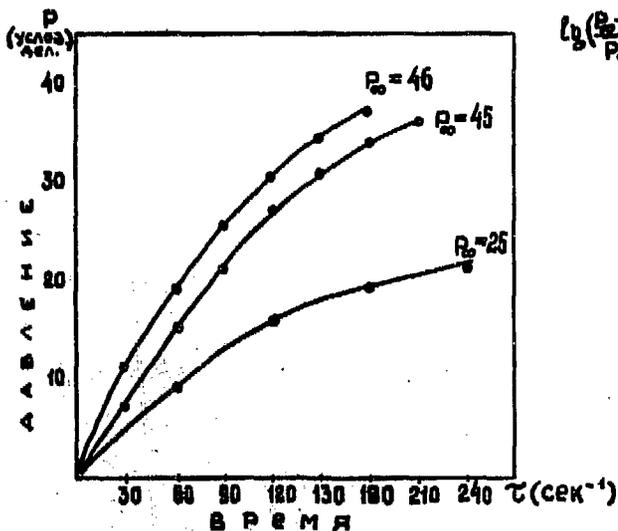


Рис. 5. Кинетика реакции $3XeF_2 + Br_2 \xrightarrow{BrF_3} 2BrF_3 + 3Xe$.

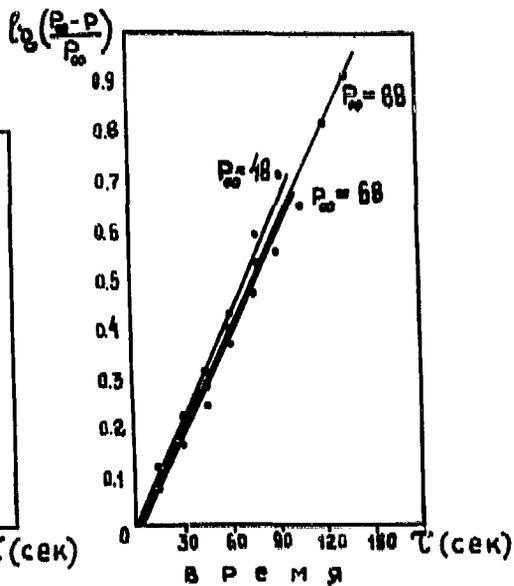
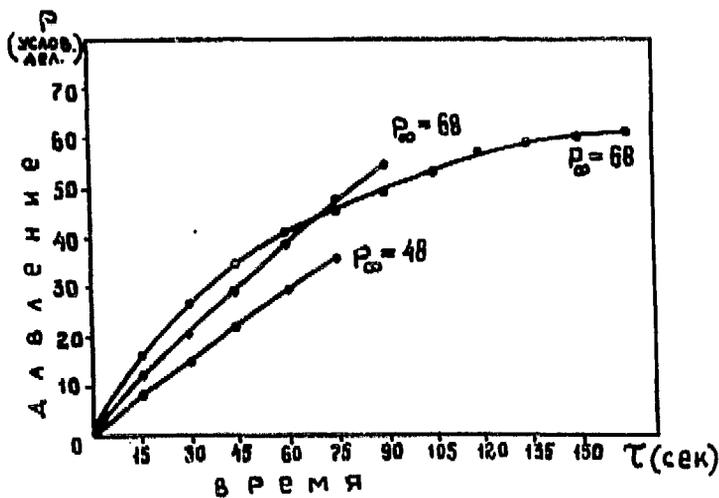


Рис.6. Кинетика реакции $3\text{XeF}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow[\text{BrF}_3]{\text{TaF}_5} 2\text{BrF}_3 + 3\text{Xe}$.

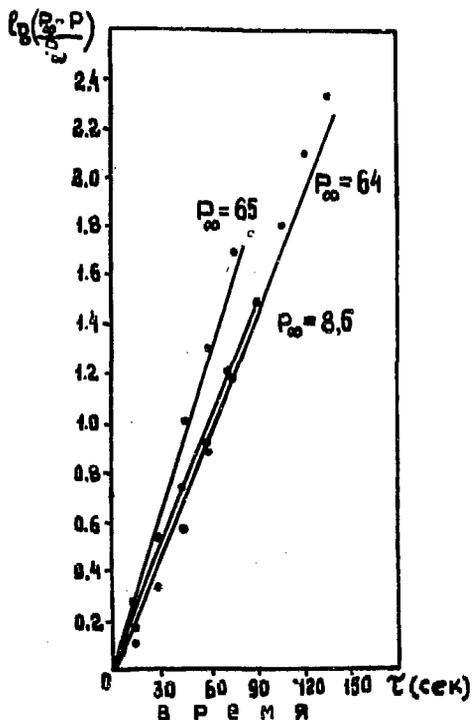
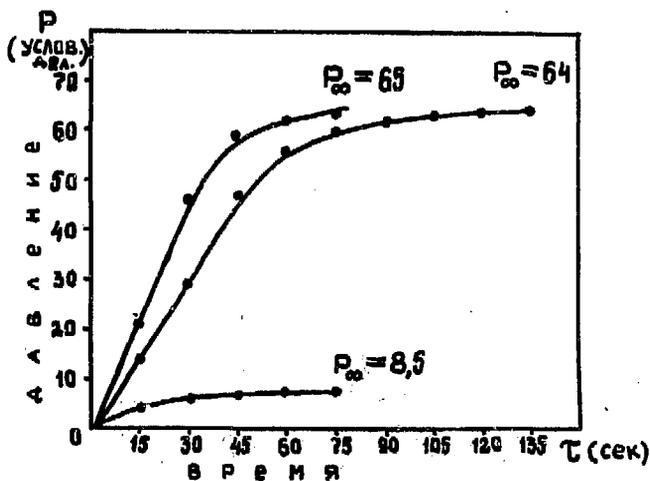


Рис.7. Кинетика реакции $3\text{XeF}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow[\text{BrF}_3]{\text{SbF}_5} 2\text{BrF}_3 + 3\text{Xe}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weinstock B., Weaver E.E., Knop C.P. *Inorg. Chem.* 5, 2189 (1966).
2. Schreiner F., McDonald G.N., Chernick C.L. *J. Phys. Chem.* 72, 1162 (1968).
3. Johnston H.L., Woolfolk R. *J. Chem. Phys.* 41, 269 (1964).
- 4a. Bartlett N., Sladky F.O. *Chem. Commun.* 1046 (1968).
- 4b. Meinert H., Groß U. *Z. Chem.* 9, 343 (1968).
5. Климов В.Д., Легасов В.А., Прусаков В.Н. *ЖХХ* 42, 2822 (1969).
6. Легасов В.А., Прусаков В.Н., Чайванов Б.Б. *ЖХХ* 42, 1167 (1968).
7. Meinert H., Kauschka G. *Z. Chem.* 9, 114 (1969).
8. Чайванов Б.Б., Легасов В.А., Прусаков В.Н., Соколов В.Б. Доклад на II Всесоюзном симпозиуме по неорганическим фторидам. М., февраль 1970.
9. Чайванов Б.Б. Доклад на II Всесоюзном симпозиуме по неорганическим фторидам, М., февраль 1970.
10. Kwasnik W. *Naturforsch.* 23, 168 (1939).
11. Накомто К. "Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений". Изд. "МИР", М., 1966.
12. Цепочки В.И., Лебедев Ю.А., Алин А.Я. *ЖХХ* 43, 1564 (1969).
13. Легасов В.А., Соколов В.Б., Чайванов Б.Б. *ЖХХ* 43, 2935 (1969).
14. Николаев Н.С., Суковеров В.Ф., Шинков Ю.Д., Алещикова И.Ф. "Химия галогенных соединений фтора". Изд. "Наука", М., 1968.
15. Booth H.S., Pinkston J.T. *Chem. Rev.* 41, 421 (1947).
16. Meinert H., Rüdiger S. *Z. Chem.* 9, 35 (1969).
17. Beattie J.R., Livingston K.M.S. Ozin G.A. *J. Chem. Soc., A*, 29 (1969).
18. Lane P.A. Sharp D.W.A. *J. Chem. Soc. A*, 2942 (1969).
19. Malm J.G. et. al. *Chem. Rev.* 65, 199 (1965).
20. Bartlett N. et. al. *Chem. Commun.* 703 (1969).
21. Лоусон К. "Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ". Изд. "Мир", М., 1964.
22. Мьюттертиг, Таллок. В об. "Синтезы неорганических соединений", стр. 306. Изд. "МИР", М., 1967.

