

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ФТОРИДА НИТРИЛА FNO₂

© 2023 г. М. И. Никитин^а, К. Г. Сморгачев^а, А. С. Алиханян^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Рассмотрены и проанализированы противоречивые литературные данные о термической устойчивости, некоторых методах синтеза и термодинамических характеристиках фтористого нитрила. Получены надежные оценки энтальпий реакций: $2\text{FNO}_2 = 2\text{FNO} + \text{O}_2$, $\Delta_f H^\circ(0) \geq 173.5$; $\text{NO}_2 + 2\text{CoF}_3(\text{к}) = \text{FNO}_2 + \text{Co}_2\text{F}_5(\text{к})$, $\Delta_f H^\circ(0) = -7.4$; $3/2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NaF}(\text{к}) = \text{FNO}_2 + \text{NO} + \text{NaNO}_3(\text{к})$, $\Delta_f H^\circ(0) = 11.3$ кДж/моль. Рекомендована новая величина энтальпии образования фторида нитрила $\Delta_f H^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -161 \pm 15$ кДж/моль. На примере взаимодействия FNO₂ с V₂O₅(к) показана невозможность образования кристаллического пентафторида ванадия.

Ключевые слова: оксогалогениды азота, фторид нитрила, равновесия, энтальпии реакций, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044457X23600676, **EDN:** FFFRKK

ВВЕДЕНИЕ

Известны два оксид-фторида азота с одним атомом фтора и связью F–N: фтористые нитрозил FNO и нитрил FNO₂. Эти вещества применяются в синтезе как органических, так и неорганических соединений [1] в качестве фторирующих агентов [2] и для введения в молекулы нитрозо- и нитрогрупп [3]. Фторид нитрила является сильным окислителем и рассматривается как перспективный компонент ракетного топлива [4]. Однако необходимая для количественных оценок этих свойств энтальпия образования FNO₂, в отличие от FNO [5], определена, по-видимому, недостаточно надежно и приводит к принципиальному различию рассчитанных значений равновесного содержания продуктов реакций с его участием и экспериментально полученных. В настоящей работе рассмотрены такие примеры с целью уточнения энтальпии образования газообразного FNO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Первичные экспериментальные данные по целевому определению энтальпии образования газообразного FNO₂ фактически отсутствуют. Это недоступная работа [6], в которой измерена энтальпия $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 = 2\text{FNO}_2$, и частное сообщение в [7] об определении энтальпии его растворения в воде.

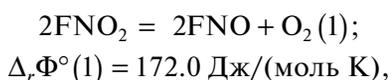
Обе работы проанализированы в [8], где приведено значение $\Delta_f H^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -102.9 \pm 20.9$ кДж/моль. Столь большая экспериментальная погрешность, не характерная для калориметрических измерений, уже свидетельствует о возможных методических ошибках и ненадежности полученных результатов. Уточнение термодинамических функций NO₂(г) в [9] практически не изменило величину $\Delta_f H^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -102.9 \pm 20$ кДж/моль, так как, по-видимому, был проведен только пересчет энтальпий реакций из [8] к 0 К.

Рассмотренные ниже экспериментальные данные состоят из набора измерений и полуколичественных наблюдений о реакциях с участием фторида нитрила. Они привычны для синтетиков и, как правило, приводятся в литературе. Это температуры синтеза и разложения веществ (в вакууме и при атмосферном давлении), их фазовое состояние, выход целевого продукта, визуально наблюдаемые изменения цвета и состояния поверхности реагентов. Расчеты с их использованием имеют характер оценок. Подробно они рассмотрены в следующем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [10] фторид нитрила относится к термически нестойким соединениям азота с фтором и кислородом, диссоциирующим при 473–573 К. Из ок-

софторидов устойчив только фторид нитрозила FNO. Рассмотрим разложение FNO₂ при 573 К до наиболее близкого по составу устойчивого соединения FNO по реакции:



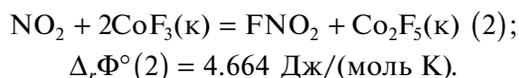
для которой $\Delta_rH^\circ(1, 0) = 80.5 \text{ кДж}/\text{моль}$ [9]¹. Из условия стехиометрии $P(\text{FNO}) = 2P(\text{O}_2)$, общее давление $P(\text{FNO}) + P(\text{O}_2) + P(\text{FNO}_2)$ равно 1 атм., величина $K^\circ(1) = 44 - P(\text{FNO}_2) = 0.0033 \text{ атм.}$ Таким образом, качественное утверждение о термической нестойкости FNO₂ хорошо согласуется с расчетом, а возможно, и основано на нем.

Авторы данной работы не обнаружили в литературе подтверждения справедливости этих экспериментальных данных. Более того, многие реакции с участием фторида нитрила, в том числе и некоторые его синтезы, проводятся как раз при $T \sim 573 \text{ К.}$ Несмотря на неустойчивость, его выход оказывается высоким. Объяснить это можно значительно завышенной энтальпией образования FNO₂.

Необходимым условием для проведения эффективного синтеза FNO₂ является малая величина парциального давления продуктов его диссоциации по реакции (1). При 573 К в заданном соотношении $(P(\text{FNO}) + P(\text{O}_2))/P(\text{FNO}_2) < 0.1$ и $P(\text{FNO}_2) = 1$ парциальное давление FNO равно 0.066 атм, O₂ – 0.033 атм. Соответственно, $K^\circ(1) = 1.48 \times 10^{-4}$ и $\Delta_rH^\circ(1) = 140.5 \text{ кДж}/\text{моль}$. Уменьшение парциального давления в 10 раз дает $K^\circ(1) = 1.48 \times 10^{-5}$ и $\Delta_rH^\circ(1) = 151.5 \text{ кДж}/\text{моль}$. Это возможно, если величина $\Delta_rH^\circ(\text{FNO}_2)$ на 30–35 кДж/моль является более отрицательной, чем принятая в [9]. Еще большее отличие (на 46.5 кДж/моль) получается при $(P(\text{FNO}) + P(\text{O}_2))/P(\text{FNO}_2) < 0.01$, $P(\text{FNO}_2) = 1$, $P(\text{FNO}) = 0.00666$, $P(\text{O}_2) = 0.00333 \text{ атм.}$, когда $K^\circ(1) = 1.48 \times 10^{-7}$ и $\Delta_rH^\circ(1) \geq 173.5 \text{ кДж}/\text{моль}$. Последняя величина приводит к $\Delta_rH^\circ(\text{FNO}_2(\text{г})) \leq -149.4 \text{ кДж}/\text{моль}$, которую следует рассматривать только как оценку сверху.

Простой и эффективный синтез фторида нитрила фторированием диоксида азота $\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{CoF}_3(\text{к}) = 2\text{FNO}_2 + 2\text{CoF}_2(\text{к})$ при 573 К и атмосферном давлении был предложен в [13]. Использовали проточный реактор с перемешиванием предварительно фторированного в нем до трифторида кобальта(II). Соотношение количеств исходных продуктов составляло 0.87 моль NO₂/9 моль CoF₃(к). Синтез продолжали 30 мин. Выход по FNO₂ составил 89.5%. С учетом диссоциации в реакторе N₂O₄ до NO₂ и существования смешанного

фторида кобальта Co₂F₅(к) [14] реакцию фторирования NO₂ следует записать в виде:



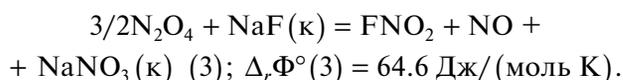
В охлаждаемом жидким азотом приемнике продуктов, выходящих из реактора, конденсировался почти чистый FNO₂ с небольшой примесью NO₂. Оценить соотношение давлений, численно равное константе равновесия реакции (4), можно по величине выхода FNO₂: $K^\circ(2) = 89.5/10.5 = 8.5$.

Предполагается, что 100%-ный выход не достигается вследствие протекания обратной реакции по схеме (2). Активности Co₂F₅(к) и CoF₃(к) приняты равными единице благодаря большому избытку фторида кобальта(III). Энтальпия реакции (2) $\Delta_rH^\circ(2) = -7.4 \text{ кДж}/\text{моль}$. $\Delta_rH^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -59.5 \pm 11.0 \text{ кДж}/\text{моль}$. В расчете использована найденная в [14] энтальпия образования кристаллического трифторида кобальта, скорректированная с учетом существования соединения Co₂F₅(к), $\Delta_rH^\circ(\text{CoF}(\text{к}), 0) = -872.3 \pm 10 \text{ кДж}/\text{моль}$. При этом разность $[2\Delta_rH^\circ(\text{CoF}_3(\text{к}), 0) - \Delta_rH^\circ(\text{Co}_2\text{F}_5(\text{к}), 0)] = -189.1 \text{ кДж}/\text{моль}$ [15].

Следует отметить, что анализ равновесия реакции (2) планировался для решения обратной задачи – проверки разности энтальпий образования фторидов кобальта. Последняя величина найдена только в работе [15] и сама нуждается в подтверждении.

Очевидно, для решения задачи нужно использовать реакцию, константа равновесия и термодинамические свойства всех участников которой, кроме FNO₂, надежно и достаточно точно определены.

В [16] рекомендуется синтез фторида нитрила по реакции $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NaF}(\text{к}) = \text{FNO}_2 + \text{NaNO}_3(\text{к})$. Взаимодействие проводили в стеклянном реакторе, содержащем обезвоженный прогревом в вакууме фторид натрия, на который при температуре жидкого азота намораживался N₂O₅. Количество N₂O₅ определяли объемом вакуумной системы так, чтобы при протекании и завершении реакции при последующем повышении температуры до 308 К давление в стеклянном реакторе не превышало атмосферное. Доведение реакции до состояния равновесия сопровождалось разложением N₂O₅ и достигалось за несколько циклов нагрева–охлаждения с откачкой, как сказано в [16], кислорода. Таким образом, в равновесии находились газообразные N₂O₄, N₂O₃, NO₂ и NO и кристаллические NaF и NaNO₃. С их участием можно рассмотреть только одно независимое уравнение реакции, например:



¹ В этом и последующих расчетах использованы энтальпии образования и термодинамические функции участников реакций, взятые из работ [9, 11, 12].

Таблица 1. Общее ΣP_i и парциальные давления (атм), константы равновесия при 300 К и энтальпия реакции (3) при 0 К кДж/моль

T, К	N ₂ O ₄	FNO ₂	NO	NO ₂	N ₂ O ₃	ΣP_i	$K^\circ(3)$	$\Delta_r H^\circ(3)$
Выход 30.2–28.7%								
270	0.04	0.42	0.42	0.02	0.01	0.92	22.0	10.50
280	0.04	0.42	0.42	0.04	0.01	0.93	22.0	10.89
290	0.04	0.42	0.42	0.06	0.009	0.94	22.0	11.28
300	0.04	0.42	0.42	0.08	0.007	0.97	22.0	11.67
310	0.04	0.42	0.42	0.1	0.006	1.0	22.0	12.06
Выход 32.2–31.3%								
270	0.01	0.42	0.42	0.01	0.008	0.87	176	5.84
280	0.01	0.42	0.42	0.02	0.007	0.88	176	6.05
290	0.01	0.42	0.42	0.03	0.005	0.88	176	6.27
300	0.01	0.42	0.42	0.04	0.004	0.89	176	6.49
310	0.01	0.42	0.42	0.06	0.003	0.91	176	6.70

В табл. 1 приведены парциальные давления основных компонентов газовой фазы, полученные исходя из следующих соображений и допущений. Общее давление $\Sigma P_i \leq 1$ атм. определяли техническими возможностями аппаратуры, поэтому парциальные давления основных продуктов реакции (3) – FNO₂ и NO в соответствии со стехиометрией приняты равными и близкими к 0.5 атм. Теоретический выход фторида нитрила составляет 33.3% на один атом азота из N₂O₄. В предположении достаточно большого практического выхода рассмотрены два варианта равновесия, когда равновесное парциальное давление N₂O₄ мало по сравнению с давлением продуктов реакции (3) и равно 0.01 или 0.04 атм. Давления NO₂ и N₂O₃ рассчитаны по константам равновесий оксидов азота с их участием. При температурах синтеза NaF(к) и NaNO₃(к) вряд ли образуют твердый раствор, поэтому при расчете $K^\circ(3)$ их активности приняты равными единице.

Благодаря узкому интервалу довольно низких температур, изменение $K^\circ(3)$ в 8 раз приводит к изменению $\Delta_r H^\circ((3), 0)$ всего лишь на 5–6 кДж/моль, тем не менее окончательно принято среднее значение $\Delta_r H^\circ((3), 0) = 11.3$ кДж/моль из первого варианта. Это приводит к $\Delta_r H^\circ(FNO_2(g), 0) = -162.0$ кДж/моль.

Рекомендованная величина энтальпии образования фторида нитрила $\Delta_r H^\circ(FNO_2(g), 0) = -161 \pm 15$ кДж/моль равна среднему арифметическому значению, полученному по энтальпиям реакций (2), (3). Оценка энтальпии реакции (1), основанная на качественном противоречии литературных данных, служит только подтверждением сделанного выбора. Объективно определить погрешность полученного значения крайне затруднительно, по-

этому приведенное значение имеет характер экспертной оценки.

Использованные выше для расчета $\Delta_r H^\circ(FNO_2(g), 0)$ работы выбраны с максимальной осторожностью. Критерием отбора служила прежде всего надежность оценок констант равновесия исследованных в них реакций. Пример, который мог привести к существенной ошибке, рассмотрен ниже.

В [17] исследовано взаимодействие оксида ванадия(V), помещенного в стеклянную трубку, с потоком фторида нитрила при слабом нагревании. Отмечено изменение цвета препарата с темно-красного на желтый, объясненное как образование VOF₃(к). На следующей стадии цвет менялся на белый, вещество плавилось, быстро реагировало с FNO₂, переносилось потоком в холодную зону и конденсировалось. По мнению авторов [17], происходило образование промежуточного продукта кристаллического VF₅, быстро превращающегося в легколетучий (NO₂)VF₆. Оксофторид ванадия(V) также давал похожее соединение (NO₂)VOF₃. Состав двух последних соединений был подтвержден методом химического анализа. Анализ промежуточных продуктов не проводили.

Из приведенной информации достоверными являются изменение цвета, плавление белого вещества и образование нитрильных комплексов. Оценить интервал температур опыта (“слабое нагревание”) можно из табл. 1 работы [17] (комнатная 270–310 К). При таких температурах давление насыщенного пара VF₅ может находиться в интервале от 0.2 атм. до нескольких атмосфер [18].

Расчет давления VF₅ по реакции:



возможен с использованием $\Delta_r H^\circ(FNO_2(g), 0)$ из [9] VF₅ при условиях: $a(V_2O_5) = 1$; $P(FNO_2) = 1$ атм.;

Таблица 2. Энергия разрыва связей D_0° в молекулах трифторида и оксофторидов азота

Энергия связи, кДж/моль	Молекула			Данные
	NF ₃	FNO ₂	FNO	
N–F	240.3 –	217.3 275.0	230.7 –	[9] Наст. работа
N–O	– –	287.1 344.9	567.4 –	[9] Наст. работа

$T = 500$ К. С учетом стехиометрии $K^\circ(4) = p^2 \times (5p)^{10} \times (1.25p)^{2.5} / P(\text{FNO}_2)^{10} = 1.291 \times 10^7 \times p^{14.5} / P(\text{FNO}_2)^{10} = 3.833 \times 10^{32}$, где $p = P(\text{VF}_5) = 56$ атм.

Такое давление явно проявилось бы визуально в виде быстрого испарения исходного препарата, образования толстых налетов и т.п. Скорее всего, белое вещество в [17] и было легкоплавким нитрильным комплексом $(\text{NO}_2)\text{VF}_6$.

С новым значением энтальпии образования FNO_2 при этих же условиях $K^\circ(4) = 6.132 \times 10^{-29}$ и $P(\text{VF}_5) = 3.6 \times 10^{-3}$ атм. Таким образом, можно допустить существование VF_5 как промежуточного участника реакций, но не как конденсированной фазы с единичной активностью.

В табл. 2 представлены некоторые энергетические характеристики оксофторидов и трифторида азота, характеризующие их способность к диссоциации. Видно, что новая величина энтальпии образования FNO_2 приводит к увеличению энергии разрыва связей на 58 кДж/моль. При этом равновесные давления фтора, оксидов азота и кислорода (особенно при умеренно высоких температурах) оказываются на порядки меньше ожидаемых по расчету с использованием прежних данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендованная величина энтальпии образования FNO_2 может быть использована при планировании экспериментов с целью ее подтверждения и уточнения. Возможен количественный пересмотр эффективности FNO_2 как окислителя, фторирующего и нитрующего агента.

Квантово-механические расчеты энергии разрыва связей молекул, состоящих только из p -элементов с малым порядковым номером в Периодической системе Д.И. Менделеева (по сравнению с фторидами d -элементов), не слишком трудоемки и дают надежные результаты. Поэтому интересным представляется их сопоставление с экспериментальными оценками, сделанными в этой работе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haupt A.* Organic and Inorganic Fluorine Chemistry Methods and Applications. De Gruyter, 2021. ISBN 978-3-11-065929-0
2. *Schmutzler R.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968. V. 7. P. 440. <https://doi.org/10.1002/anie.196804401>
3. *Liu J.* Characteristics of Nitrating Reagents. In: *Nitrate Esters Chemistry and Technology.* Singapore Springer, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5_2
4. *Beighley C.M., Fish W.R., Anderson R.E.* // *Space Engineering. Astrophysics and Space Science Library.* V. 15. Dordrecht, Springer, 1970. https://doi.org/10.1007/978-94-011-7551-7_13
5. *Johnston H.S., Henry J.B.Jr.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 24. P. 6402. <https://doi.org/10.1021/ja01533a018>
6. *Breazeale J.D., MacLaren R.O.* Thermochemistry of Oxygen-Fluorine Bonding. Tech. Summary Report, Contract № Nonr 3433(00), ARPA Order № 184-62, Unaiated Technology Corporation, Sunnyval, Calif., 1963.
7. *Hetherington G., Robinson P.L.* // *Special Publication.* V. 10. The Chem. Soc., London, 1957.
8. JANAF <https://janaf.nist.gov/>
9. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. 82 с.
10. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. III. 639 с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5.

- Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения.
<http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
12. *Puranik P.G., Rao E.V.* // *Indian J. Phys.* 1961. V. 35. P. 177. <http://hdl.handle.net/10821/2421>
13. *Davis R.A., Rausch D.A.* // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. № 6. P. 1300.
<https://doi.org/10.1021/ic50010a048>
14. *Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 1. С. 81.
15. *Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 3. С. 302.
16. *Ogg R.A., Ray J.D.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. № 4. P. 797.
<https://doi.org/10.1063/1.1743081>
17. *Aynsley E.E., Hetherington G., Robinson P.L.* // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 1119.
<https://doi.org/10.1039/JR9540001119>
18. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Галкина Н.П. М.: Атомиздат, 1976.