

УДК 546.18

ФОСФОНИТРИДЫ

E. B. Борисов, Э. Е. Ницантьев

Обобщены литературные данные о методах получения, строении и свойствах фосфонитрида PN, полифосфонитридов (PN), (P_3N_5) и др., полиоксифосфонитрида (NPO) и его тио-аналога (NPS). Рассмотрены пути их практического применения, в частности, как уникального сырья в производстве фосфоразотистых удобрений, образующегося при непосредственном связывании молекулярного азота.

Библиография — 169 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1604
II. Синтез, свойства и электронное строение молекулы PN	1604
III. Методы получения и свойства полифосфонитридов (PN), (P_3N_5) и др.	1610
IV. Методы получения и свойства полиоксифосфонитрида (NPO) и его тио-аналога (NPS)	1615
V. Электрофизические свойства фосфонитридов	1617
VI. Практическое использование и промышленный синтез фосфонитридов	1618

I. ВВЕДЕНИЕ

Более ста лет прошло со времени первого синтеза фосфонитридов¹, однако достаточно полные и надежные данные об их строении и свойствах получены лишь в последнее время. Это объясняется спецификой высокотемпературного синтеза таких систем, многообразием и трудностью изучения их полимерных форм. Тем не менее возможность широкого практического применения фосфонитридов продолжает привлекать внимание специалистов различных областей химии и физики, техники и сельского хозяйства. Систематические исследования в этой области выполнены в начале века в Германии, в 30-е годы во Франции, в послевоенные годы в США¹. Значительное развитие получили исследования полифосфонитридов в последнее время в Советском Союзе.

К сожалению, обзорная литература по фосфонитридам¹⁻⁴ не освещает в должной мере успехов в изучении их строения, свойств и реакционной способности. В книге Алкока⁵, целиком посвященной фосфоразотистым системам, вообще отсутствуют данные об этих соединениях.

Все это определяет целесообразность публикации настоящего обзора, который охватывает классические работы и всю известную нам современную литературу, опубликованную до января 1976 г.

II. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ PN

1. Синтез

Мономолекулярный фосфонитрид, впервые обнаруженный спектроскопически Карри и Герцбергами⁶, устойчив в парах в интервале температур от ~ 450 до $\sim 800^\circ\text{C}$. При более низких температурах PN оседает

на стенках сосудов в виде аморфного полимера; при более высоких разлагается на элементы⁷⁻¹⁰.

Свободные энергии газофазных реакций синтеза молекул PN:



согласно расчетам¹¹ равны соответственно 12, —97 и 68 ккал/моль при 298° К; 3, —53 и —3 ккал/моль при 2000° К. Таким образом, фосфонитрид сравнительно легко образуется только в случае взаимодействия азота с атомарным фосфором (реакция (2)). Для протекания этой реакции оптимальными являются низкие температуры, однако диссоциация молекул P₂ идет при температурах выше 2500—3000° К*. Синтез PN из P₂ и N₂ требует больших затрат энергии. Еще менее вероятна реакция образования фосфонитрида по схеме (3), тем более, что P₄ при температурах выше 1500° С диссоциирует на двухатомный фосфор^{12,13}.

Расчет равновесного состава гомогенной фазы, включающей P, P₂, P₄, N, N₂, и PN (рисунок) проведен Краснокутским с сотр.^{13,14} (см. также¹²). Показано, что в интервале температур 1000—10 000° К, при давлениях 0,1—1000 атм и отношениях N₂:P₂, равных 1—4, возможен прямой синтез PN из P₂ и N₂. Концентрация PN при 1000 атм и 5000° К достигает 33,8%. Оптимальные условия синтеза — температура 2500—3000° К, давление 1—10 атм и соотношение азота и фосфора, равное 2. При этом концентрация PN составляет 20,5%, а энергозатраты — 0,177 квт·час/моль^{13,14}. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разложению нитрида фосфора. Согласно данным расчетов, температура наибольшей термической стабильности нитрида фосфора связана с давлением в системе соотношением:

$$T_{\text{stab}} = 3,236 p^{0,06295} \cdot 10^3 \pm 20 \text{ } ^\circ\text{K} \quad (4)$$

Повышение давления в системе до 1000 атм приводит к повышению концентрации PN в газе только в 1,4 раза, поэтому применение такого давления при синтезе фосфонитридов нецелесообразно^{13,14}.

Тщательное экспериментальное изучение термодинамики образования молекул PN проведено Гиндерихсом¹⁵. Исследовалось равновесие паров над системой UP—BN. Энталпия реакция (1) и (2) определялась массспектрометрически. Полученные значения ΔH₂₉₈[°] равны соответственно 47,6 и —65,3 ккал/моль.

Кинетику и равновесие реакций синтеза и разложения молекул PN при температурах, меньших 905° С, изучали Хуфман с сотр.⁹ Для константы равновесия синтеза PN из двухатомных молекул (реакция (1)) получены значения 0,01 при 900° С и 0,2 при 2000° С. Терпата образования PN по реакции (1) составляет —14 ккал/моль. Исходя из этой величины, а также из найденной энергии активации разложения молекулы

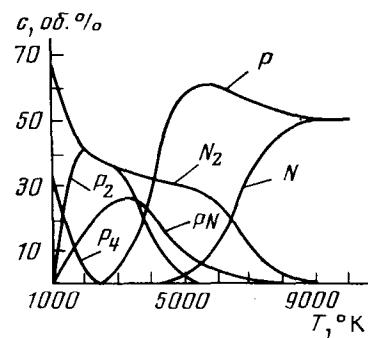


Рисунок. Рассчитанный равновесный состав системы P—N при давлении 1 атм и соотношении азота: фосфор, равном 1

* Максимуму содержания фосфонитрида при его образовании по реакции (2) соответствует интервал температур 3200—3250° К¹².

PN на P_2 и N_2 , рассчитано значение энергии активации реакции (1) (~ 31 ккал/моль). Сопоставив это значение с энергиями диссоциации N_2 и P_2 , авторы⁹ пришли к выводу, что в образовании активированного комплекса при синтезе фосфонитрида не участвуют атомы N и P. Однако исправленное с учетом данных¹⁵ значение энергии активации (~ 47 ккал/моль) показывает, что этот вывод является недостаточно обоснованным. Также преждевременным представляется предположение о том, что скорость реакции образования PN не является фактором, определяющим незначительный выход фосфонитрида.

Исследование кинетики синтеза PN при температурах 3000—7000° К проведено Федоровым с сотр.^{13,16}. Путем численного интегрирования на ЭВМ систем дифференциальных уравнений, соответствующих цепному, молекулярному, атомарному и суммарному механизмам, показано, что удовлетворительное соответствие расчетных и опытных кинетических параметров имеет место только для взаимодействия атомов

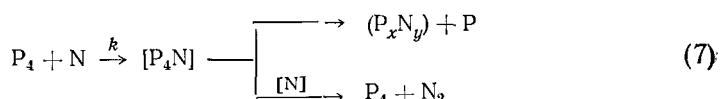


где M — третья частица — атом или молекула (или стенка реактора). Протекание реакции (6)



не оказывает влияния на выход PN, что объясняется большой скоростью разложения молекул исходного фосфора. Таким образом, содержание связанного азота в продукте и скорость образования последнего определяются только реакцией (5), для которой константа скорости в этих условиях составляет $1,25 \cdot 10^9 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Эффективность синтеза молекул PN из элементов может быть повышена при использовании электрического разряда или катализаторов, инициирующих диссоциацию исходных молекул. Взаимодействие атомов азота, полученных действием на молекулы N_2 микроволнового разряда, с молекулами P_4 в интервале температур 100—400° С исследовано в работе Канна, Фурнивала и Винклера¹⁷. По данным этих авторов, верхний предел для константы скорости реакции второго порядка,



составляет около $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Механизм образования молекул фосфонитрида в низкотемпературной плазме проанализирован Мельником с сотр.¹⁸. Показано, что реакция синтеза PN должна протекать по сложному механизму, включающему ряд конкурирующих стадий. Этот цепной процесс инициируют реакции образования атомов фосфора из молекул P_4 и P_2 , а также образования радикалов P_3 .

Зависимость скорости синтеза молекул PN из элементов в тлеющем разряде от напряжения (u), тока разряда (i) и давления (p) в замкнутом реакторе исследована Миллером с сотр.¹⁹. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что существуют максимумы скорости поглощения азота в зависимости от давления, оптимальные значения которого равны 0,08—0,1 и 0,03—0,06 мм рт. ст. Между скоростью реакции и током разряда имеет место линейная зависимость. Изменение массы азота в реакторе, характеризующее динамику реакции, описывается уравнением:

$$dm = -miK(p, i, u)dt, \quad (8)$$

где $K(p) = c \cdot e^{\alpha/p}$, c и α — константы при данном i и u . Эти же авторы исследовали взаимодействие фосфора с азотом в тлеющем разряде при различных способах подачи азота в реактор ¹⁹ (см. также дополнение в конце статьи).

2. Физические константы, электронное строение и свойства

Верхний предел энергии диссоциации молекулы PN (7,8 эв) определен с помощью линейной экстраполяции Бирджа — Шпонера найденных энергий колебательных уровней основного состояния ^{6, 7}. Детальное исследование электронного спектра этой молекулы привело к величине $D_0^0 = 6,3$ эв (получена экстраполяцией энергии колебательных уровней нижнего возбужденного состояния $A' \Pi$). Отмечено ⁷, что относительно малое число идентифицированных колебательных уровней (для основного состояния 10 вместо 95 возможных, для возбужденного состояния 9 вместо 76 возможных) может быть причиной возможной ошибки в определении энергии диссоциации из спектральных данных. Исследование равновесия в эквиатомной смеси азота и фосфора при температурах 895—905°С привело к значению $D_0^0 = 7,1$ эв ⁹. Несколько большее значение (7,57 эв) получили авторы работы ²⁰, исследуя процесс испарения P_3N_5 ; эта работа подверглась критике ^{15, 21}. Значение D_0^0 , полученное из анализа термодинамики испарения фосфонитрида, равно 7,0 эв ²¹. Однако наиболее достоверной представляется величина, найденная Гиндерихом ¹⁵. Рассчитанные им значения энергий диссоциации молекул P_2 и PN приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Сравнительные характеристики молекул N_2 , PN и P_2

Параметр	N_2	PN	P_2	Ссылка
$E_{\text{дис}} (\text{эксп.}), \text{эв}$	9,90	6,43	5,08	15, 31
Межатомное расстояние, Å	1,094	1,49085	1,894	7, 22, 48
Частота колебаний, см^{-1}	2359,61	1337,24	780,43	7, 48
Потенциал ионизации, эв	15,8	11,85	10,2*	20, 31, 40
Энергия соответствующей простой связи, ккал	38	70	50	51
Заселенность 3d-орбиталей, эл. ед.	0,06	0,12	0,17	32, 35, 37
$\Delta E^{**}, \text{эв}$	2,58	—	2,53	32, 35, 37
$E_{\text{хф}}^{\text{св}}, \text{эв}$	5,27	1,80	0,06	
Дополнительная молекулярная энергия корреляции, эв	4,63	4,63	5,02	

* Значение, полученное методом ССП МО ЛКАО ³⁷.

** Понижение полной энергии при включении в расчет 3d-орбиталей.

*** $E_{\text{хф}}^{\text{св}}$ — энергии диссоциации молекул, полученные в квантовохимических расчетах.

Недавно изучен вращательный спектр молекулы PN в микроволновой области ²². Измерены частоты пяти линий квадрупольной сверхтонкой структуры, соответствующих вращательному переходу для основного и первого возбужденного состояний; из них с привлечением литературных данных вычислены эффективные значения вращательной постоянной, постоянных центробежного искажения и колебательно-вращательного взаимодействия. Рассчитанное значение межатомного расстояния хорошо соответствует найденному ранее из анализа колебательного спектра (см. табл. 1). Миллиметровая и субмиллиметровая области вращательного спектра фосфонитрида исследованы в работе ²³.

Потенциальные кривые для основного и первого возбужденного состояний фосфонитрида рассчитаны с использованием трехпараметровой функции Липпинкота в²⁴. Полученные для двух указанных состояний энергии диссоциации равны 6,3 и 4,0 эв (для соответствующих состояний $X^1\Sigma_g^+$ и $B^1\Sigma_u^+$ молекулы Р₂ вычисленные значения энергии диссоциации составляют 5,1 и 2,2 эв). Витчелл²⁵ вычислил межъядерное расстояние для состояния $A^1\Pi$ молекулы PN (1,5466 Å). В работе²⁶ использован полуэмпирический метод построения функции потенциальной энергии молекулы PN, а также Р₂ и N₂. Показано, что построенный по известным спектроскопическим постоянным и экстраполированный с помощью потенциалов Ридберга и Липпинкота потенциал Ридберга — Клейна — Риса хорошо воспроизводит опытные данные в широкой области межъядерных расстояний.

Автор работ^{27, 28} рассчитал факторы Франка — Кондона для некоторых полос системы $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, значение электрического момента перехода в случае межатомных расстояний 1,426—1,630 Å, относительные вероятности переходов, что позволило объяснить особенности электронно-колебательного спектра молекулы PN. Сильвер и Моллер²⁹ показали, что полученные из относительных интенсивностей полос в спектре резонансной флюoresценции значения фактора Франка — Кондона хорошо согласуются со значениями, рассчитанными теоретически. Этими же авторами с помощью эффекта Ханле определено время жизни $A^1\Pi$ -состояния молекулы PN, равное (230 ± 70) мсек²⁹.

Термодинамические функции молекулы PN в интервале температур 273—15 000° K табулированы Поттером и Ди Стефано³⁰ (см. также³¹). Опубликованы результаты двух неэмпирических расчетов основного ($^1\Sigma^+$) состояния молекулы PN методом ССП МО ЛКАО^{32, 34}. Близкий к хартри — фоковскому расчет выполнен Мак-Лином и Иошимине³². Базисный набор включал 25 σ- и 13 π-функций слэйттеровского типа, пропорциональных $e^{-\zeta r}$, где ζ — параметр, в квантовохимической литературе обычно называемый экспонентой. Бояд и Лейскомб³⁴ использовали минимальный базисный набор функций слэйттеровского типа, причем для атома фосфора учитывались 3d-функции, экспоненты которых варьировались. Полученная в расчетах *ab initio* электронная конфигурация молекулы PN... $5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^4$ аналогична рассчитанной для состояния $^1\Sigma_g^+$ молекул N₂ и P₂^{35–37}*. Вклад атомных орбиталей атома фосфора в верхние занятые молекулярные орбитали PN достаточно велик, что и определяет меньшую величину потенциала ионизации молекулы PN по сравнению с N₂ (табл. 1)^{32, 39 **}.

В табл. 1 приведены полученные в наиболее точных из опубликованных неэмпирических расчетов значения энергии диссоциации молекул N₂, PN и P₂. Эти значения отличаются от опытных на величину дополнительной молекулярной энергии корреляции, равной разности энергий корреляции для указанных молекул и для составляющих их атомов⁴¹. Найденные отсюда значения дополнительной молекулярной энергии корреляции практически совпадают для молекул N₂ и PN и незначительно отличаются от (по-видимому, завышенного) значения для молекулы P₂. Это может быть обусловлено с одной стороны близостью энергий корреляции электронов внутренних оболочек молекул и составляющих их ато-

* Соответствие рассчитанных и опытных энергий МО для молекул N₂ и PN проанализировано в работах^{38, 39}.

** По данным Ву и Фелнера⁴⁰, в фотоэлектронном спектре PN имеются два четких максимума — 11,85 и 12,52 эв, относимых к σ- и π-уровням.

мов, с другой — близким характером связей в этих двухатомных молекулах.

Наглядное представление об особенностях распределения электронной плотности в PN, P₂ и N₂ дают полные и разностные карты зарядовой плотности. Образование этих двухатомных молекул приводит к увеличению электронной плотности в области между ядрами и на концах молекулы, и к уменьшению ее у ядер и в направлении от оси, соединяющей ядра^{34, 42, 43}. Сжатие электронного заряда в межъядерной области наряду с перекрыванием атомных орбиталей является, как известно, важной особенностью механизма связывания. Относительное снижение плотности электронного облака в межъядерной области обусловливает уменьшение стабильности указанных двухатомных молекул в ряду N₂>PN>>P₂. Причинами этого являются наличие у атомов фосфора дополнительных внутренних заполненных оболочек и меньшая способность его валентных орбиталей к sp-гибридизации по сравнению с соответствующими валентными орбиталями атома азота^{37, 39}. Анализ разностных карт, характеризующих распределение π- и σ-электронной плотности, показывает, что вклад π-электронов в связывание уменьшается в ряду N₂>PN>P₂. К аналогичному выводу приводит анализ заселенностей перекрывания^{36, 39, 42, 44}.

Включение в расчет 3d-орбиталей, которые для трех указанных молекул играют роль поляризующих добавок, приводит к увеличению электронной плотности в области связывания^{42, 45}. Заселенность 3d-орбиталей повышается при замене атомов азота на атомы фосфора. В свою очередь, изменения полных энергий, имеющие место при включении в расчеты 3d-орбиталей для молекул P₂ и N₂, практически одинаковы (табл. 1). По данным Бойда⁴², изменение экспоненты 3d-атомных орбиталей от 1,0 до 1,5 (значение, оптимальное для неэмпирических расчетов с несбалансированным базисом) приводит к увеличению суммарной заселенности перекрывания, несколько уменьшающейся при дальнейшем сжатии 3d-орбиталей. Оптимальное значение σ-связывающей компоненты заселенности перекрывания также соответствует оптимальному значению экспоненты, тогда как π-связывающая компонента монотонно уменьшается с сокращением размеров 3d-орбиталей. При этом монотонно возрастает заселенность перекрывания с соответствующими орбиталями атома азота d^o-орбиталей фосфора и уменьшается заселенность перекрывания его d^o-орбиталей, увеличивается кинетическая энергия электронов и сумма энергий молекулярных орбиталей⁴².

Гетероатомная молекула PN имеет дипольный момент, значение которого (2,75 D) измерили Раймонди и Клемперер⁴⁵, исходя из данных спектра электрического резонанса в молекулярном пучке. В работе⁴⁶ приведены также зависимости дипольного момента и постоянной квадрупольного взаимодействия от колебательного состояния этой молекулы. Наличие дипольного момента обусловлено перераспределением электронной плотности в молекуле PN по сравнению с «невзаимодействующими» атомами. Политцер⁴⁷, используя предложенный им способ деления пространства на области, относящиеся к атомам, и данные неэмпирического расчета³², вычислил эффективные заряды (Δq) атомов P и N (соответственно 0,25 и —0,25 a. e.) и расстояния от центров положительного и отрицательного зарядов до середины межатомного расстояния (0,715 и 0,768 Å). Центр отрицательного атомного заряда находится вне молекулы, что объяснено наличием неподеленной электронной пары у атома азота. Рассчитанные Политцером эффективные заряды атомов несколько меньше полученных методом ССП МО ЛКАО в валентном

приближении ППДП/2⁴⁹ с учетом и без учета 3d-функций атома фосфора * ($|\Delta q|$ равен соответственно 0,35 и 0,45 $a. e.$ ^{39, 45}).

Как уже отмечалось, молекула фосфонитрида стабильна в узком интервале температур. Весьма лабильны и простейшие производные молекулы PN, структурное многообразие которых часто приводило к известной путанице при интерпретации опытных данных (см. ¹). В этой ситуации представляется необходимым использование, наряду с данными физико-химических исследований, результатов квантовохимических расчетов различных характеристик таких систем, а также проведение расчетов потенциальных поверхностей химических реакций. Последовательное изучение взаимосвязи электронного строения и свойств фосфонитрида и его производных проводится одним из авторов обзора ^{39, 45, 52, 53}.

В работе ⁴⁵ методом ППДП/2 рассчитан фрагмент потенциальной поверхности реакции протонирования молекулы PN. Найдено, что минимум полной энергии соответствует близкая к линейной геометрия катиона с протоном, присоединенным к атому азота. В катионе (HNP)⁺ связь H—N мало полярна за счет акцептирования протоном электронов с s-орбитали атома азота и p^{π} -орбитали атома фосфора. Вычисленная методом ППДП/2 суммарная заселенность 3d-орбиталей в катионе по сравнению с молекулой PN практически не изменяется, и имеет место лишь перераспределение электронной плотности между d^{π} - и d^{σ} -орбиталями.

Особенности электронного строения изомеров H₂NP, а также H₄NP проанализированы в работе ⁵². Подробное теоретическое рассмотрение взаимосвязи электронного строения и свойств аминофосфина H₂NPH₂ проведено в статьях ^{53–56}.

III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИФОСФОНИРИДОВ (PN), (P₃N₅) И ДР.

Общей чертой молекул PN и P₂ является образование полимеров различного строения, что не свойственно азоту. Агрегация приводит к образованию новых σ-связей (по две дополнительные связи на двухатомную молекулу), сумма энергий которых для PN и P₂ больше энергии диссоциации двухатомных молекул на ~62 и 33 ккал соответственно, а в случае N₂ — меньше на 114 ккал (см. табл. 1). Таким образом, способность к образованию устойчивых полимерных систем у фосфонитрида должна быть выражена более ярко, чем у фосфора.

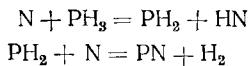
Описаны полимерные соединения азота и фосфора, химический состав которых соответствует формулам (P₃N₅), (P₄N₆) и (PN). Возможны и соединения переменного состава с соотношением азот : фосфор 0,9—1,7¹.

1. Синтез и свойства (PN)

Полифосфонитрид (PN) впервые был получен ⁵⁷ действием тихого электрического разряда напряжением 4000—15 000 в на смесь паров азота и белого фосфора под давлением 200 мм рт. ст. Отмечено, что при давлениях меньше 200 мм рт. ст. одновременно с (PN) образуется красный фосфор, ограничивающий реакцию. Действие тихого электрического разряда на смесь паров азота и фосфора исследовалось также в других работах ^{58, 59}. Миорей и Ветров ⁴⁰ получали (PN), пропуская пары азота и фосфора (при суммарном давлении 1 атм) через электрическую дугу,

* Экспоненты 3d-орбиталей полагались равным 1,6, что соответствует значению, оптимизированному Бойдом ⁴².

поддерживаемую между вольфрамовыми электродами под напряжением несколько тысяч вольт. Полифосфонитрид образуется также при взаимодействии атомов азота с фосфином



в интервале температур 80—290° С⁶⁰ при пропускании высокочастотного разряда через смесь азота и треххлористого фосфора²⁹, при взаимодействии треххлористого фосфора с аммиаком при —78°⁶¹, в реакции трифосфонитрилхлорида с натрием^{62, 63} и т. д.

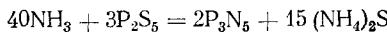
При комнатной температуре (PN) устойчивый, желтый (возможно, из-за загрязнения фосфором) аморфный порошок, не растворимый в воде, жидким аммиаке и обычных органических растворителях^{64, 65}. Полимер (PN) возгоняется без остатка^{9, 62}, конденсируется при температурах ниже 500° С. Легко, но медленнее, чем (P₃N₅), растворяется в горячей серной кислоте с образованием фосфорной кислоты, сульфата аммония и двуокиси серы⁶⁵. Легко окисляется перекисями и нитратом натрия⁶². При температурах выше 500° С в реакции с хлором дает тримерный фосфонитрилхлорид, загрязненный пятихлористым фосфором^{66—68}, а также реагирует с атомарным азотом⁶⁹ и аммиаком⁹ с образованием (P₃N₅).

2. Синтез (P₃N₅)

Твердое вещество состава (P₃N₅) впервые было получено Бриглебом и Гейтером⁷⁰ в 1862 г. взаимодействием азотистого магния с пятихлористым фосфором по реакции



Полученный таким образом азотистый фосфор как авторам работы⁷⁰, так и более поздним исследователям — Шнейдеру⁷¹, Штоку и Грюнбергу⁷² — выделить в чистом виде не удалось; продукт всегда оставался загрязненным небольшим количеством магния и хлора. Чистого продукта не удалось также получить при взаимодействии NH₃ с (NPCl₂)₃⁷³. Достаточно совершенный способ получения чистого (P₃N₅), основанный на взаимодействии пятисернистого фосфора с аммиаком, разработан лишь в начале текущего столетия Штоком и Хоффманом⁷⁴:



Образующийся в этой реакции фосфонитрид представляет собой чрезвычайно пористую массу⁵⁹.

Весьма распространенным является способ получения фосфонитридов нагреванием фосфама (PN₂H) при 400—700°. Эта реакция была открыта Бессоном⁷⁵ в 1892 г. Фосфам обычно получают длительным нагреванием продуктов реакции аммиака с пятихлористым фосфором, нагреванием до 800° С три- и тетрафосфонитрилхлоридов⁴, диамидотетрахлорфосфонитрида⁷⁶, а также гексааминофосфонитрилхлорида⁴.

Термодинамический расчет равновесного состава системы P—N в области температур 1000—10 000° К, давлений 0,1—1000 атм и соотношений N : P, равных 1—4, 12, 24, показал^{13, 14}, что при высоких температурах синтез полифосфонитрида (P₃N₅) по реакции:



может протекать весьма эффективно. При атмосферном давлении ниже 1100° К практически весь PN переходит в (P₃N₅). Повышение давления позволяет сконденсировать нитрид при более высоких температурах.

Отмечено, что наибольший выход имеет место при взаимодействии азота с фосфором в высокотемпературной гомогенной области с последующей закалкой продуктов реакции до температуры ниже 1100° К. При закалке до комнатной температуры максимум выхода (P_3N_5) соответствует максимальной концентрации PN, полученной в гомогенной области (2500—3500° К). Этим же условиям отвечает минимум энергозатрат (3,26 квт·час/кг при 2500° К, отношения N : P = 2 и давлении 1 атм). Повышенное давление, можно увеличить содержание нитрида в продукте до 48 масс. % (при N : P = 1), однако это сопряжено с увеличением энергозатрат до 4—5 квт·час/кг. Увеличивая соотношение N : P, можно получить концентрацию (P_3N_5) в продукте до 61 масс. %, однако энергозатраты при этом возрастают до 4,3 квт·час/кг^{13, 14}.

Исследование синтеза (P_3N_5) в дуговом реакторе проточного типа показало, что максимальный выход продукта достигается при температурах, намного превышающих температуру наибольшей термической стабильности PN, откуда сделан вывод, что процесс протекает в неравновесных условиях¹⁴.

Также неравновесным является процесс синтеза (P_3N_5) в присутствии раскаленной вольфрамовой проволоки. Лимитирующей стадией процесса образования твердого фосфонитрида из молекул P_2 и N_2 при температурах 1720—2127° К является катализируемая реакция диссоциации P_2 на атомы⁹. Это следует из близости полученного значения энергии активации этой реакции (~59 ккал при ~1800° К) к энергии диссоциации P_2 , а также из найденного соотношения между скоростью образования фосфонитрида k и концентраций P_2 :

$$dc_{P_2}/dt = kc_{P_2}^{1/2}$$

Процесс, вероятно, включает стадию адсорбции P_2 на поверхности вольфрамовой проволоки, удаление атомов фосфора с ее поверхности и последующую реакцию атомов фосфора с азотом в газовой фазе*. Понятно, таким образом можно объяснить отличие состава образующегося в условиях эксперимента твердого продукта (N : P = 1,03—1,19) от эквимолекулярного состава исходной газовой смеси.

По мнению авторов работы⁹, реакция атома фосфора с молекулой N_2 приведет к образованию комплекса PNN, который может реагировать с другим атомом фосфора. Возникшие группировки, вероятно, соединяются, давая полимер (PN), или продолжают расти, сталкиваясь попеременно с молекулами азота и фосфора, до тех пор, пока молекулярное соотношение N : P не достигнет наивысшего возможного значения (как в P_3N_5).

3. Строение и свойства полифосфонитридов

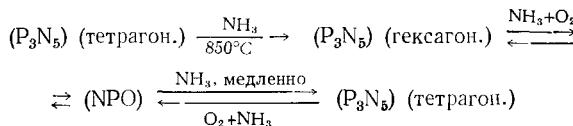
При синтезе обычно образуется аморфный фосфонитрид (P_3N_5), который может быть переведен в кристаллическую форму нагреванием в токе азота или аммиака при температуре выше 800° С⁶⁹. Исследование кристаллической структуры фосфонитридов представляет большой интерес в связи с их возможным многообразием и структурной близостью к соответствующим модификациям фосфора, из которых структуры фосфонитридов могут быть формально выведены регулярной (или проводимой наугад) заменой атомов фосфора на атомы азота². Однако, учитывая высокую термическую стабильность фосфонитридов регулярной структуры, а также порядок изменения энергии простых и кратных свя-

* Нитриды и фосфиды вольфрама при этих температурах не образуются¹.

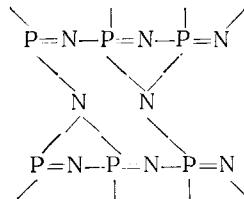
зей NN, NP и PP (табл. 1) можно *a priori* полагать, что подобные соединения не могут иметь фрагментов, содержащих простые и кратные связи NN, а также $\text{—P}=\text{P}$ — и $\text{—P}=\text{N}$ —. Таким образом, основным структурным элементом фосфонитридов должны быть простая P—N и кратная $\text{>} \text{P}=\text{N}$ — связи. Отметим, что рассчитанное исходя из энергии образования аморфного (PN) среднее значение энергии связей (68,3 ккал)⁷⁷ практически совпадает с энергией связи P—N в $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^{50}$ (табл. 1).

Кристаллические фосфонитриды получаются в виде порошков, устойчивых до 700° С; при последующем нагревании до температуры плавления или спекания порошки могут разлагаться или менять свою структуру^{78–80}.

Рентгеноструктурный анализ показал⁸¹, что (P_3N_5) кристаллизуется в гексагональной системе с образованием сферолитов размером 2–5 мкм. Обнаружена также тетрагональная модификация, образующаяся при действии амиака на оксифосфонитрид^{82, 83}. Кристаллы этой модификации имеют размеры около 30 мкм. Обработкой тетрагональной модификации амиаком можно получить гексагональную модификацию. Обратный переход провести не удается⁸⁴:



На основании анализа ИК-спектров Стеджер⁸⁵ высказал предположение, что аморфный (P_3N_5) имеет трехмерную структуру:



Аналогичную, но более упорядоченную структуру, в которой атом фосфора образует четыре σ -связи и одну π (pd)-связь с соседними атомами азота, имеет, судя по данным ИК-спектров, гексагональная модификация (P_3N_5) ⁸⁴. В ИК-спектре тетрагональной модификации отсутствует полоса с $\nu^{\max} = 1260 \text{ см}^{-1}$, относимая к асимметричным колебаниям связей $\text{>} \text{P}=\text{N}$ ⁵, что рассматривается⁸⁴ как свидетельство наличия в таких системах пяти σ -связей P—N. Эта полоса отсутствует и в ИК-спектре кристаллической модификации (P_3N_5) , получающейся при обработке гексагональной модификации амиаком при 500° С и $\sim 40 \text{ atm}$ ⁸⁶. Рентгенограмма этой модификации отличается от рентгенограммы тетрагональной модификации, идентифицированной Миллером с сотр.⁸².

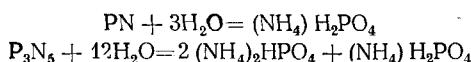
При обычных условиях фосфонитриды (P_3N_5) — белые или желтоватые высоко стабильные вещества, не растворимые в воде, органических растворителях, устойчивые к действию разбавленных азотной и соляной кислот и щелочей^{59, 65}. Сушка (P_3N_5) в атмосфере воздуха при 120° С может проводиться без опасения разложения, которое начинается при нормальном давлении при температуре выше 700° С.

Процесс испарения (P_3N_5) при 690–950° С изучали в работе²⁰. Использовалась комбинация масс-спектрометрических измерений с исследованиями суммарной скорости диффузии препарата. Для условий конгруэнтного испарения и равенства сечений ионизации молекул PN и P_2

были определены величины парциальных давлений N_2 , PN и P_2 , соответствующих протеканию суммарной реакции (8) при 970—1270° К. Наличие ряда методических недостатков, отсутствие идентификации исследуемого вещества привело к тому, что полученные в этой работе термодинамические характеристики испарения имеют большие систематические ошибки. Так, вычисленное значение энергии диссоциации PN заметно превышает приведенное в табл. 1. Гордиенко с сотр.²¹ для определения отношения парциальных давлений PN, P_2 и N_2 использовали термодинамический способ расчета. Анализировались температурные зависимости констант равновесия реакций, выраженных через интенсивности масс-спектрометрических токов соответствующих компонентов пара. Анализ полученных при 950—1100° К и энергии ионизации ~30 эВ масс-спектров показал, что испарение гексагональной и тетрагональной модификаций (P_3N_5) соответствует последовательным реакциям (9) и обратной (1). Характер испарения обеих модификаций одинаков. Однако прочность химических связей в тетрагональной модификации выше, чем в гексагональной. Это подтверждается более высокими значениями теплот испарения (111,0 и 105,1 ккал/моль соответственно), а также большей величиной теплоты образования (352,4 и 339,5 ккал/моль соответственно).

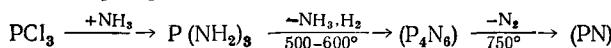
При нагревании в токе азота фосфонитрид (P_3N_5) разлагается на элементарные азот и фосфор; в токе водорода образуются фосфор и аммиак^{59, 64, 65}, в токе воздуха — остаток, состоящий из P_2O_5 ⁵⁹. Подобно (PN), фосфонитриды вида (P_3N_5) хлорируются при 700° С с образованием трифосфонитрилхлоридов⁶⁸; при взаимодействии с фтором или трехфтористым азотом дают тримеры и тетрамеры фосфонитрилфторидов⁸⁷. При нагревании в запаянной трубке азотная кислота разрушает (P_3N_5) количественно. Легкость разложения фосфонитрида горячей концентрированной серной кислотой была использована Постниковым и Кузьминым⁵⁹ при выполнении химических анализов. Разлагаются фосфонитриды и при сплавлении с едкими щелочами и солями щелочных металлов. Нагревание фосфонитрида с окислами Pb, As, Sb и др. приводит к выделению последних в свободном состоянии⁵⁹. При взаимодействии (P_3N_5) с расплавленным магнием образуется фосфонитриламид PN(NMg)₂; аналогичная реакция с кальцием начинается при 200° С⁸⁸.

Подробно исследовано действие воды на фосфонитриды^{1, 59, 89, 90}. При нагревании (P_3N_5) с водой последний совершенно не растворяется и не разлагается. При действии пара при 150° С под давлением время, за которое аморфные фосфонитриды гидролизуются наполовину, составляет около 55 час. Последующее нагревание увеличивает скорость разложения. При температурах выше 250° С под давлением гидролиз протекает количественно за 2—3 часа согласно уравнениям:



причем при равных температурах аморфный фосфонитрид (PN) гидролизуется медленнее (P_3N_5). Энергия активации гидролиза (P_3N_5) составляет около 30 ккал/моль¹.

Полифосфонитрид (P_4N_6) является промежуточным продуктом реакции треххлористого фосфора с аммиаком:



Это вещество желтоватого цвета, самопроизвольно воспламеняющееся на воздухе; гидролизуется водой легче, чем (PN)^{89, 91}. Анализ продуктов

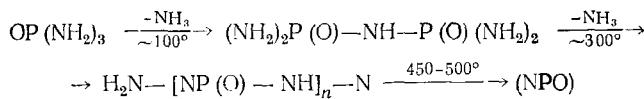
гидролиза показал, что отношение пяты- и трехвалентного фосфора в этом соединении равно трем, причем (P_4N_6) не является простой смесью фосфонитридов (P_3N_5) и (PN) ³.

Авторы работы⁹² реакцией треххлористого фосфора с азидом натрия получили окрашенное вещество, являющееся гексаазидофосфонитрилом $[PN(N_3)_2]_3$. Исключительно нестабильны и взрывоопасны азиды фосфора $P(N_3)_3$, а также $OP(N_3)_3$ ⁴.

IV. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИОКСИФОСФОНИТРИДА (NPO) И ЕГО ТИО-АНАЛОГА (NPS)

Молекулы NPO и NPS не идентифицированы. Однако, учитывая несколько большее сродство фосфора к кислороду и сере⁵⁰, результаты исследования ИК-спектров соответствующих полимерных форм, а также данные о строении и свойствах полифосфонитрилгалогенидов и (Hal_2PN) ⁵ и зakisи азота, можно предположить, что эти молекулы имеют линейную геометрию с двухкоординационным атомом фосфора. Предпочтительность таких структур следует из большей способности к участию в связях $3d$ -орбиталей атомов третьего периода по сравнению с соответствующими атомами второго периода⁹³.

Полиоксинитрид фосфора (NPO), впервые полученный Жераром в 1846 г.¹, имеет аморфную и кристаллическую формы, как и фосфонитрид (P_3N_5) . Аморфный (NPO) получают нагреванием триамида фосфорной кислоты $OP(NH_2)_3$ в вакууме⁹⁴ или взаимодействием фосфонитрилхлоридов с окислами металлов⁹⁵*. Подробное исследование первой реакции проведено недавно в работах^{96, 97}. Анализ ИК-спектров продуктов конденсации показал, что образование группы $P=N-P$ происходит, по-видимому, за счет отщепления молекулы NH_3 с образованием группы $P-NH-P$ и ее последующей перегруппировки в $P=N-P$. Таким образом, процесс образования (NPO) из $OP(NH_2)_3$ можно представить схемой:



Образующийся белый полиоксифосфонитрид обладает крупнопористой структурой и, по-видимому, относительно невысокой удельной поверхностью⁹⁸. Это белое вещество, плавящееся при температуре выше $1000^\circ C$ с образованием черных стеклообразных тел, существующих в трех и более формах. При нормальных условиях (NPO) нерастворим в воде и обычных растворителях⁹⁸. При нагревании атмосферная вода вызывает разрыв связи PN с последующим замещением групп NH_2 на OH путем таутомерной перегруппировки^{96, 97}. Конечным продуктом идущего при $175^\circ C$ гидролиза (NPO) является $(NH_4)_2H_2PO_4$. Полиоксифосфонитрид устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, однако легко разлагается при сплавлении со щелочами с образованием аммиака и фосфатов щелочных металлов. С концентрированной серной кислотой он дает фосфат аммония⁹⁸; при 800° реагирует с хлором с образованием $POCl_3$, и следов фосфонитрилхлоридов⁶⁸. Выше $550^\circ C$ обладает заметной летучестью; за 4 часа убыль составляет $\sim 55\%$ по весу⁹⁶.

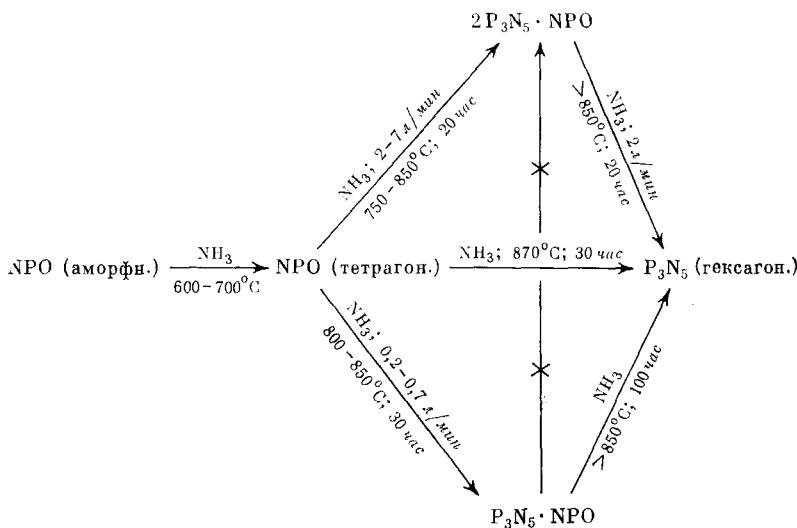
Прессованный при $800^\circ C$ и давлении 140 atm (NPO) превращается в керамикообразное тело, не очень стойкое к гидролизу⁹⁹. Описано¹⁰⁰ по-

* Имеется также указание на возможность образования (NPO) при совместном окислении азота и фосфора в низкотемпературной плазме¹⁸.

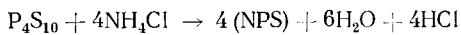
лучение кристаллического (NPO). Полиоксифосфонитрид кристаллизуется в тетрагональной сингонии⁸³.

Опубликованы в¹⁰¹ результаты масс-спектрометрических исследований состава паров кристаллического (NPO), образующихся при испарении в вакууме ($2 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.) при $905\text{--}1225^\circ\text{C}$. Использовалась методика, аналогичная примененной при изучении испарения (P_3N_5)²¹. Найдено, что (NPO) испаряется без изменения состава твердой фазы. В спектрах обнаружены ионы N^+ , N_2^+ , PN^+ , P_2^+ , P_4^+ и $\text{P}_4\text{O}^{+6-10}$, причем основными компонентами пара являются N_2 , PN , P_2 и P_4O_{10} .

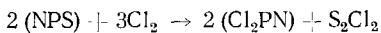
Подробно изучен процесс перехода поликсифосфонитрида в (P_3N_5) при действии аммиака^{102, 103}. При взаимодействии рентгеноаморфного (NPO) с аммиаком в зависимости от температуры, скорости потока аммиака и продолжительности нагрева получены: кристаллический (NPO); кристаллическая фаза с эмпирической формулой ($\text{P}_3\text{N}_5 \cdot \text{NPO}$); не описанная ранее кристаллическая фаза ($2\text{P}_3\text{N}_5 \cdot \text{NPO}$). Суммарно взаимодействие аморфного (NPO) с аммиаком может быть представлено схемой:



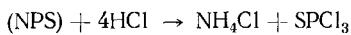
Тиофосфонитрид (NPS) получают аммонолизом пентасульфида фосфора^{74, 104, 105}:



Выход продукта после двух часов нагревания при $\sim 300^\circ\text{C}$ достигает 85%. (NPS) — серое нерастворимое диамагнитное вещество, разлагающееся около 600°C . С водородом реагирует при 450°C с образованием аммиака, сероводорода и фосфина. С хлором взаимодействует по уравнению:



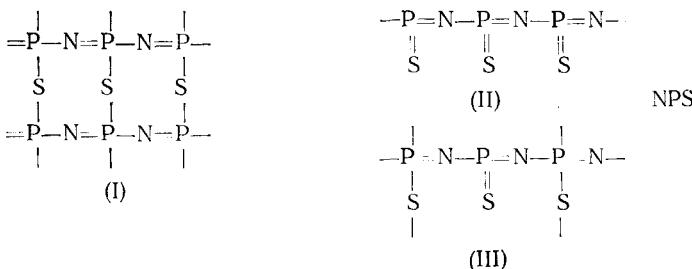
причем образуются фосфонитрилхлориды различного молекулярного веса¹⁰⁵. Реакция с сухим хлористым водородом при 350°C идет по схеме:



Устойчивый до $\sim 700^\circ\text{C}$ аддукт ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NPS}$) образуется при взаимодействии тиофосфонитрида с хлористым алюминием при 350°C ¹⁰⁵.

Сера в (NPS) может быть замещена на кислород в сравнительно мягких условиях, например, при кипячении с водой в течение непродолжительного времени¹.

Основываясь на данных ИК-спектров, Стеджер⁸⁵ высказал предположение, что наиболее вероятной для оксинитрида фосфора является структура, содержащая фосфонитрильные и фосфатные цепи. Предпочтительность подобной структуры следует из значительной разницы ~80 ккал между суммарной энергией двух связей P—O и энергией связи P=O. В свою очередь, разница в энергиях двух связей P—S и связи P=S составляет всего 12 ккал (см.⁵⁰). Таким образом, для тионитрида фосфора наряду со структурой (I), аналогичной предложенной для (NPO), возможны пессшитые или частично сплитые структуры (II) и (III).



V. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОНИТРИДОВ

Как уже отмечалось, вполне уместными являются попытки проведения аналогий при рассмотрении особенностей строения и свойств различных модификаций фосфора, фосфонитридов и их производных.

Известно, что орторомбический черный фосфор является полупроводником¹⁰⁶; электропроводность поликристаллического черного фосфора максимальна при 40° К¹⁰⁷. При очень высоких давлениях и низких температурах фосфор приобретает свойства сверхпроводника^{108, 109}.

Наличие у фосфонитридов большого числа способных к делокализации электронов, по-видимому, является причиной того, что изменение удельной электропроводности с температурой для оксинитрида и нитрида фосфора подчиняется экспоненциальной зависимости, характерной для полупроводниковых материалов^{79 *}. В использованном интервале температур (286—800° К) удельная электропроводность изученных веществ уменьшается в ряду:



Исследовано¹¹¹ электрическое сопротивление постоянному току тиофосфонитрида в интервале температур 20—120°. При 20° С удельная электропроводность (NPS) равна $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на несколько порядков превышает удельную электропроводность циклических фосфазенов $(X_2PN)_n$, равную 10^{-11} — $10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. По мнению авторов¹¹¹, большое число сопряженных связей и π-электронов в тиофосфонитриде (см. структуры (I)—(III)) по сравнению с фосфазенами должно обуславливать преимущественно электронный характер проводимости, которая является омической при напряженности электрического поля 500—1000 в/см. Отмечено, что в используемом температурном интервале величина энергетической щели (E_e) практически постоянна и составляет 0,82 эв. На

* Исследовались порошки, запрессованные в таблетки, которые сжимались в вакуумированной ячейке. Избыток p -электронов, по-видимому, определяется и слабая фотолюминесценция (NPO)¹¹⁰.

электропроводность (NPS) и величину E_s заметно влияет приложенное давление. Для нагрузок 100, 300, 500 и 1000 атм при 20°С значения удельных сопротивлений равны $9,3 \cdot 10^9$; $1,4 \cdot 10^9$; $6,9 \cdot 10^8$ и $4,7 \cdot 10^8$ ом·см соответственно, а величины E_s изменяются в пределах 0,04—1,80 эв¹¹¹.

Расширение температурного интервала при измерении электропроводности фосфонитридов в сторону низких температур представляет значительный интерес. Следует напомнить здесь о металлической проводимости полимера (NS) при гелиевых температурах и его сверхпроводящих свойствах при 0,3° К^{112—115}.

Интересными электрофизическими свойствами может обладать и не синтезированный до настоящего времени полиселенофосфонитрид (NPSe).

VI. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОНИТРИДОВ

1. Применение фосфонитридов

В настоящее время фосфонитриды уже используются в технике. Показано, что (P_3N_5) является активным диффузантом при насыщении поверхности кремния фосфором¹¹⁶. На возможность использования (P_3N_5) в производстве полупроводников указано также в патенте¹¹⁷. Полифосфонитрид, как и (NPO), является более удобным по сравнению с красным фосфором поглотителем газов при производстве ламп накаливания и аналогичных аппаратов^{118, 119}. Изделия из целлюлозы, содержащие 10% (P_3N_5) или 12% (NPO), устойчивы к воспламенению и горению, причем добавки фосфонитридов не ухудшают свойства обрабатываемых изделий¹²⁰.

Несомненный интерес представляет дальнейшее изучение связывания (реакцией с фосфором) молекулярного азота в полифосфонитриды (P_3N_5) и (PN), которые являются весьма заманчивым безбалластным сырьем для получения фосфоразотистых удобрений^{59 *}. Актуальность таких исследований особенно возрастает в последнее время, что обусловлено рядом причин экономического и технологического характера. Среди них следует отметить увеличивающийся спрос на удобрения **, вызванный ростом численности населения земного шара, уменьшением производства зерновых в расчете на единицу веса удобрений^{127, 128}, рост цен на удобрения а также рост цен на сельскохозяйственную продукцию, (вырабатываемую с единицы веса удобрений)^{130—134}, диспропорцию в производстве и потреблении отдельных компонентов удобрений в высоко- и слаборазвитых странах¹²⁷ и т. д.

В результате гидролиза фосфонитридов образуются фосфаты аммония, широко используемые в производстве удобрений (в том числе комплексных, твердых и жидких), кормов для животноводства *** и технических солей^{126, 134—136}. Фосфаты аммония получают взаимодействием

* Применение непосредственно (P_3N_5) в качестве удобрения в чистом виде вряд ли возможно ввиду его устойчивости к действию различных реагентов при обычных условиях. Аллисон¹²¹ вводил (P_3N_5) в почву при необходимых условиях с целью перевода азота в нитратную форму. Так как этого перехода не наблюдалось, им сделано заключение, что (P_3N_5) как таковой не может служить удовлетворительным удобрением. Позднее к аналогичному выводу, исследуя разложение (P_3N_5) в почве в тепличных условиях, пришли другие авторы^{122, 123}. Систематическое изучение возможности использования в качестве удобрений различных соединений со связями PN проведено в^{124, 125} (см. также¹²⁶).

** За последние 15 лет мировое потребление связанного азота возросло на 400%, фосфора — на 150%¹²⁷ (см. также¹³⁰).

*** Производство химических добавок в корма в СССР в 1980 г. достигнет 5 млн. т.¹²⁸.

аммиака с фосфорными кислотами или пятиокисью фосфора, образующейся при сжигании элементарного фосфора^{126, 137-139}. Целесообразность использования самого фосфора в производстве фосфорсодержащих соединений возрастает из года в год в связи с все более широким распространением электротермического производства фосфора. Это обусловлено постепенным истощением фосфатных руд, богатых содержанием (P_2O_5), возрастающими требованиями к чистоте образующихся продуктов*, а также принципиальной возможностью достаточно полного извлечения из шлаков электротермического производства побочных компонентов: фтора, редкоземельных элементов^{140, 141} и т. д. Получение фосфатов аммония гидролизом фосфонитридов, образующихся непосредственно из азота и фосфора, позволит сэкономить фосфорную **, серную и азотную кислоты, использующиеся в производстве фосфорных удобрений^{138, 142}, а также аммиак ***.

Несомненным преимуществом такого метода синтеза является отсутствие отходов, что имеет важное значение для сохранения окружающей среды, транспортабельность фосфонитридов, а также возможность приготовления из них различных композиций питательных веществ.

Не менее перспективным является использование фосфонитридов в качестве сырья для получения фосфонитрилгалогенидов⁶⁶⁻⁶⁸ и их производных, в последнее время нашедших широкое практическое применение^{5, 145-147} в катализе и т. д.

2. Промышленный синтез

Пути к получению фосфонитридов в промышленных масштабах наметились еще в предвоенные годы. Майнер¹⁴⁸ запатентовал крупнотоннажный метод синтеза (PN), основанный на реакции галогенидов фосфора с нитридами металлов. Однако более перспективным является непосредственный синтез из элементов. Рекомендовано получать (P_3N_5) непосредственным взаимодействием азота и фосфора при давлении 1000 атм и температуре 850° К^{149, 150}. Примерно аналогичный способ предложен в патенте¹⁵¹. Совсем недавно Краснокутским с сотр.^{13, 152} исследован процесс взаимодействия азота с газообразным фосфором в электродуговом реакторе проточного типа. Азот подавали в электродуговую камеру реактора, где он нагревался до температуры около 6500—7000° К и вытекал из сопла-анода в виде струи, в которую вводили парообразный фосфор, нагретый до 600° С. Найдено, что содержание связанного азота возрастает с увеличением объемной скорости газов и энталпии азота, и при оптимальных объеме реакционной камеры, времени контакта ($\sim 10^{-3}$ сек) и температуре (3000—4500° К) доходит до $\sim 25\%$ по весу. Достигнутые экспериментально значения максимального содержания связанного азота близки к полученным путем термодинамического расчета состава системы P—N, выполненного для условий эксперимента^{14, 152}. Для более полного описания специфики указанного процесса необходимы кинетические исследования.

Эффективность высокотемпературного метода производства фосфонитридов следует из сопоставления энергетических затрат, характери-

* В текущей пятилетке в СССР планируется получение минеральных удобрений, содержащих не менее 40% питательных веществ¹²⁸.

** По данным Грика¹⁴³, 80% получающейся в промышленности фосфорной кислоты идет на получение фосфорных удобрений.

*** Синтетический аммиак в настоящее время является исходным сырьем в синтезе большинства продуктов, содержащих связанный азот. Производство аммиака достигло высокого технического совершенства. Однако это производство требует больших капитальных затрат и дорогостоящих материалов и, кроме того, основано на углеводородном сырье¹⁴⁴, запасы которого ограничены.

зующих различные термические процессы связывания молекулярного азота (табл. 2)¹⁵².

Не менее перспективными могут оказаться методы, включающие комплексное инициирование реакции (высокая температура, разряд, облучение), а также катализируемые процессы. Юрбен^{153, 154} предложил сжимать пары азота и фосфора над катализатором, состоящим из Al, Ti, Mg и боксита, в присутствии смеси окислов Co, Al и K при температуре

ТАБЛИЦА 2

Энергетические затраты производства¹³⁸

Метод связывания атмосферного азота	Максимальная концентрация продукта (об. %)	Минимальные энергозатраты на 1 т связанных азота (тыс. квт. час)
Получение окислов азота	8	27,9
Получение дициана	59	17,2
Одновременное получение цианистого водорода и ацетилена	11	10,6
Получение нитрида фосфора	50*	7,6

* Проценты весовые.

выше 900°. В патенте¹⁵⁵ предложена схема заводской установки, производящей фосфонитрид в масштабах, соответствующих технике приготовления удобрений. Рекомендуемый процесс включает термическое получение паров фосфора, реакция которых с молекулами азота инициируется электрическим разрядом.

В последнее время, как известно, в химической технологии значительно возросло значение плазмы^{156, 157}. При синтезе фосфонитридов плазма может быть использована не только для инициирования реакции между молекулами азота и фосфора, но и для получения элементарного фосфора из фосфорсодержащих руд^{157, 158}.

Снижение себестоимости производства нитрида фосфора возможно при использовании в качестве сырья не чистого фосфора, а газов фосфорных печей, содержащих 14% фосфора и 86% монооксида углерода¹⁵⁸. Это позволило бы исключить стадии конденсации фосфора и последующего его испарения. Соответствующий термодинамический анализ показал, что квазиравновесный состав системы N₂ : P : CO практически не отличается от воспроизведенного на рис. 1 состава системы N₂—P. В интервале температур 1000—4000° К в системе в значительных количествах присутствуют только P, P₂, N₂, CO и PN. Максимальная концентрация PN в смеси составляет ~7 об. %. Отмечено, что концентрациями многоатомных окислов фосфора и азота в указанном интервале температур можно пренебречь¹⁵⁸.

Винокуровым с сотр.¹⁵⁹ на основе термодинамического анализа изучена¹⁵⁸ возможность получения нитридов фосфора (а также фосфора и железа) из феррофосфора, являющегося отходом электротермического производства в условиях высоких температур. Наибольший выход фосфонитрида (22 масс. %) в азотной плазме обеспечивается при температуре 3300° К и соотношении азот : феррофосфор = 1 : 1. Наибольшая концентрация PN в газовой фазе (26%) должна достигаться при соотношениях феррофосфор : азот = 8 : 1 и температуре 3300° К.

Можно полагать, что дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования приведут к разработке эффективного промышленного метода синтеза фосфонитридов и откроют новые перспективы их использования в различных областях науки и техники. С другой стороны,

изучение фосфонитридов и их производных позволит глубже понять общие закономерности и выявить различия в строении, свойствах и реакционной способности соединений с простыми и кратными связями NN, NP и PP.

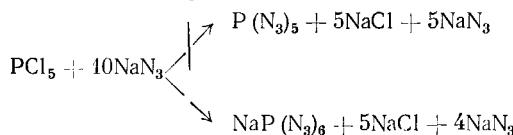
ДОПОЛНЕНИЕ

Из материала, опубликованного в ходе подготовки обзора к печати, следует отметить следующее.

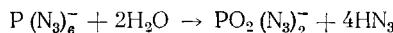
Одним из основных недостатков высокотемпературных методов синтеза фосфонитридов является использование легковоспламеняющегося и токсичного белого фосфора, частично остающегося в продуктах реакции. Использование ионной бомбардировки для испарения фосфора позволяет в лабораторных условиях отказаться от нагрева установки¹⁶⁰. Полученный аморфный нитрид не содержит белого фосфора, что дает возможность вскрывать реактор и работать с полученным веществом на воздухе.

Недавно предложен простой метод получения (NPO)^{161, 162}. Проводимый в одну стадию синтез включает взаимодействие концентрированной фосфорной кислоты, пирофосфорных кислот, P₄O₁₀, фосфатов аммония или мочевины с меламином, гуаноминами, триалкил-(C₁₋₃)-1,3,5-триазинами при 500—750°.

Удобный метод синтеза P(N₃)₅, PO(N₃)₃ и P(N₃)₆, а также подробное исследование структуры этих соединений методами колебательной и ЯМР-спектроскопии, опубликованы Будером и Шмитом¹⁶³. Согласно¹⁶⁴ взаимодействие пятихлористого фосфора с избытком азота в ацетонитриле при —20° С можно представить схемой



Гексаазидофосфат-анион подвергается гидролизу по уравнению



Предпринят ряд попыток определить эффективный заряд фосфора (Δq) в (P₃N₅), исходя из полученных из рентгеноэлектронных спектров значений энергий связи 2 *p*-электронов фосфора (E_{cb}^{2p}) в (P₃N₅) и в красном фосфоре (соответственно 133,2 и 130,1 эВ) — табл. 3. Естественно, что использование различных моделей в расчетах придает различный физический смысл и приводит к различным значениям рассчитываемых эффективных зарядов.

ТАБЛИЦА 3

Эффективный заряд атомов фосфора в полифосфонитриде (P₃N₅)^{*}

Δq^D , э. с.			
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>G</i>
1,65	0,63	1,08	1,1

* Рассчитано: *A* — исходя из оценки общего числа удаленных с орбиталей атома фосфора электронов¹⁶⁶; *B* — исходя из изменения эффективного заряда в сфере с радиусом, равным ковалентному радиусу фосфора¹⁶⁷; *B* — из эмпирической зависимости¹⁶⁸:

$$\Delta q = 0,813 \sqrt[4]{E_{\text{cb}}^{2p} - 130,1}; \quad G \text{ — с помощью метода, основанного на комбинации цикла Борна—Габера с уравнением решетки по Капустинскому¹⁶⁸.$$

Веприк и Кус¹⁶⁹ показали, что диэлектрическая проницаемость (P₃N₅) в интервале температур 77—525° К изменяется линейно с температурой. Фазовые превращения в интервале температур 300—765° К не обнаружены, однако структура (P₃N₅) при синтезе из элементов в ВЧ-разряде зависит от температуры осаждения. При температуре осаждения 265° С она аморфная, при более высоких температурах — кристаллическая. Диэлектрическая прочность (P₃N₅) равна $0,9 \cdot 10^7$ в/см.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Р. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, 1962, стр. 257.
2. D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Sci., Publ. Comp., N. Y., 1974.

3. J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, London, 1971, p. 232, 369.
4. E. Fluck, Topics in Phosphorus Chem., 4, 291 (1967).
5. H. R. Allcock, Phosphorus-Nitrogen Compounds, Acad. Press, N. Y., 1972.
6. J. Curry, L. Herzberg, J. Chem. Phys., 1, 749 (1933).
7. J. Curry, L. Herzberg, Z. Phys., 86, 348 (1933).
8. H. Mourey, B. Rosen, G. Wetmore, Compt. rend., 209, 207 (1939).
9. E. O. Huffman, E. Tarbutton, K. L. Elmore, W. E. Cate, H. K. Walters, E. V. Elmore, J. Am. Chem. Soc., 76, 6239 (1954).
10. H. Mourey, G. Wetmore, Compt. rend., 207, 915 (1938).
11. А. П. Лодзиня, Т. Н. Миллер, А. А. Балткаула, У. А. Циелеп, А. Я. Вайвад, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 427.
12. Ю. Н. Вильк, А. П. Ретюнский, Л. С. Полак, Исследование нитридов, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 130.
13. Ю. И. Краснокутский, В. И. Федоров, С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко, А. М. Алексеев, Ж. прикл. химии, 47, 1735, 1972 (1974); 49, 1015 (1976).
14. Ю. И. Краснокутский, С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко, В. И. Федоров, Вопросы химии и химической технологии. Респ. межвед. темат. научно-техн. сб., вып. 35, 1974, стр. 8.
15. K. A. Ginderich, J. Phys. Chem., 73, 2734 (1969).
16. В. И. Федоров, Ю. И. Краснокутский, С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко, II Симпозиум по плазмохимии, Рига, 1975, стр. 133.
17. S. Khanna, S. Furnival, C. A. Winkler, J. Phys. Chem., 73, 2062 (1969).
18. А. П. Мельник, Ю. А. Мельников, Л. Я. Терещенко, В. В. Зубов, А. М. Алексеев, В. Т. Пендраковский, II Симпозиум по плазмохимии, Рига, 1975, стр. 74, 78.
19. М. Б. Райцис, Л. С. Райцис, Т. Н. Миллер. Там же, стр. 119, 215.
20. M. O. Vu, J. T. Karlson, J. Phys. Chem., 72, 1611 (1968).
21. С. П. Горбаченко, Т. Н. Миллер, Т. И. Серебрякова, Б. В. Феночки, А. А. Балткаула, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 395.
22. J. Hoejt, E. Thiemann, T. Torring, Z. Naturforsch., 279, 703 (1972).
23. F. C. Wuse, E. L. Manson, W. Gordy, J. Chem. Phys., 57, 1106 (1972).
24. B. R. Singh, D. K. Ray, Indian J. Pure and Appl. Phys., 4, 103 (1966).
25. W. Witchel, Z. Phys. Chem., 76, 57 (1971).
26. S. Szoke, Acta chim. Acad. sci. Hung., 71, 231 (1971).
27. S. Sankararayanan, Physica, 29, 1403 (1963).
28. S. Sankararayanan, Indian J. Phys., 37, 486 (1963).
29. S. Silver, M. B. Moller, Chem. Phys. Letters, 19, 78 (1973); 31, 398 (1975).
30. K. L. Potter, V. N. Di Stefano, J. Phys. Chem., 65, 849 (1961).
31. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, «Наука», М., 1974.
32. A. D. Mc Lean, M. Yoshimine, IBM J. Res. Develop., Suppl., 12, 209 (1967).
33. E. Clementi, IBM J. Res. Develop., 9, 2 (1965).
34. D. B. Boyd, W. N. Lipskomb, J. Chem. Phys., 48, 4968 (1968).
35. P. E. Cade, K. D. Sales, H. Wahl, Там же, 44, 1973 (1966).
36. D. B. Boyd, W. N. Lipskomb, Там же, 46, 910 (1967).
37. R. S. Mulliken, B. Liu, J. Am. Chem. Soc., 93, 6738 (1971).
38. L. S. Cederbaum, F. Hohlneicher, W. E. Niessen, Chem. Phys. Letters, 25, 562 (1974).
39. Е. В. Борисов, Е. А. Корниенко, в сб. Квантовая химия, «Штиинца», Кишинев, 1975, стр. 25.
40. M. Wu, T. P. Fehlner, Chem. Phys. Letters, 36, 114 (1975).
41. E. Clementi, Chem. Rev., 68, 341 (1968).
42. D. B. Boyd, J. Chem. Phys., 52, 4846 (1970).
43. R. F. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, Там же, 46, 3341 (1967).
44. M. F. Guest, H. Hillier, V. R. Saunders, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1968, 2070.
45. Е. В. Борисов, Е. А. Корниенко. Ж. физ. химии, 50, 977 (1976).
46. J. Raymonda, W. Klemperer, J. Chem. Phys., 55, 232 (1971).
47. L. Politzer, Theoret. Chim. Acta, 23, 203 (1971).
48. Справочник химика, «Химия», М.—Л., 1971, т. 1.
49. J. Å. Pople, D. B. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S. 129, 136 (1965).
50. J. S. Wright, J. Am. Chem. Soc., 96, 4753 (1974).
51. S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacobs, M. F. Molf, J. C. McCoubrey, Quart. Rev., 17, 204 (1963).
52. Е. В. Борисов, в сб. Квантовая химия, «Штиинца», Кишинев, 1975, стр. 23.
53. Е. В. Борисов, Ж. физ. химии, 51, 1322 (1977).
54. M. H. Whangbo, S. Wolfe, Canad. J. Chem., 54, 949 (1976).
55. I. G. Csizmadia, A. H. Cowley, M. W. Taylor, L. M. Tel, S. Wolfe, Chem. Commun., 1974, 432.

56. I. G. Csizmadia, A. H. Cowley, H. W. Taylor, L. M. Tel, S. Wolfe, Там же, 1972, 1147.
57. W. Moldengauer, H. Dörsam, Ber., 59B, 926 (1926).
58. G. S. Desmuth, Y. D. Kane, Proc. Indian Acad. Sci., 25A, 247 (1947).
59. B. Ф. Постников, Л. Л. Кузьмин, Ж. прикл. химии, 8, 429 (1935).
60. D. M. Wiles, C. M. Winkler, J. Phys. Chem., 61, 902 (1957).
61. M. Becke-Goehring, J. Schulze, Ber., 91, 1188 (1958).
62. P. Renaud, Bull. soc. chim. France, 53, 692 (1933).
63. P. Renaud, Ann. chim., 3, 443 (1935).
64. H. Mourey, P. Rocquet, Compt. rend., 198, 1691 (1934).
65. H. Mourey, P. Rocquet, Bull. soc. chim. France, 3, 1801 (1936).
66. H. Mourey, G. Wetroff, Compt. rend., 204, 51 (1937).
67. H. Mourey, G. Wetroff, Франц. пат., 832, 826 (1938); С. А., 33, 2664 (1939).
68. H. Mourey, G. Wetroff, Compt. rend., 208, 580 (1939).
69. H. Mourey, G. Wetroff, Франц. пат. 49, 955 (1939).
70. R. Briegleb, H. Genther, Ann. Chem., 123, 236 (1862).
71. S. Schneider, Z. anorg. Chem., 7, 358 (1894).
72. A. Stock, B. Grunberg, Ber., 40, 2573 (1907).
73. L. Besson, R. Rosset, Zbl., 11, 1, 222 (1908).
74. A. Stock, B. Hoffman, Ber., 36, 314 (1903).
75. A. Besson, Compt. rend., 114, 1266 (1892).
76. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Ю. П. Беляев, Ж. общей химии, 41, 1023 (1971).
77. Selected values of Chemical Thermodynamic Properties, Bur. Stand., Circular 500, Washington, 1952.
78. E. Clement, Chem. Ber., 87, 333 (1954).
79. И. П. Убеле, Т. Н. Миллер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1973, 540.
80. E. Huffman, E. Tarbutton, E. Elmore, A. Smith, M. Rountree, J. Am. Chem. Soc., 79, 1765 (1957).
81. А. А. Балткаула, Т. Н. Миллер, И. А. Пузиня, Г. В. Озолиньши, А. Я. Вайвад, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 761.
82. А. А. Балткаула, Т. Н. Миллер, И. А. Пузиня, Г. В. Озолиньши, А. Я. Вайвад, Там же, 1967, 750.
83. А. А. Балткаула, Т. Н. Миллер, А. П. Лодзиня, Г. В. Озолиньши, А. Я. Вайвад, Там же, 1969, 124.
84. А. А. Балткаула, Т. Н. Миллер, Там же, 1971, 389.
85. E. Steger, Chem. Ber., 94, 266 (1961).
86. E. Boden, E. Sadowski, U.-A. Lehmann, Z. Chem., 11, 114 (1971).
87. T. J. Mao, R. D. Dresden, J. A. Joung, J. Am. Chem. Soc., 81, 1020 (1959).
88. H. Mourey, G. Wetroff, Compt. rend., 210, 436 (1940).
89. H. Mourey, G. Wetroff, Там же, 201, 1381 (1935).
90. H. Mourey, G. Wetroff, Bull. soc. chim. France, 4, 1839, 1850 (1937).
91. H. Mourey, G. Wetroff, Там же, 4, 918 (1937).
92. E. Grudmann, R. Ratz, Z. Naturforsch., 106, 116 (1955).
93. М. Е. Дяткина, Н. М. Клименко, Ж. структ. химии, 14, 173 (1973).
94. R. Klement, O. Koch, Chem. Ber., 87, 333 (1954).
95. R. P. Bloomfield, Англ. пат., 939791 (1963); С. А., 60, 3853 (1964).
96. Т. Д. Авербух, Н. П. Бакина, Л. В. Аллатова, Высокомол. соед., 8, 1754 (1966).
97. E. Steger, E. Mildner, Z. anorg. allgem. Chem., 332, 314 (1964).
98. П. Бадумфильд, Химия и технология полимеров, 5, 3, 60 (1961).
99. F. W. Ainger, K. M. Herbert, Special Ceramics, Heywood, London, 1960, р. 1681.
100. А. А. Балткаула, Т. Н. Миллер, А. А. Мягкова, А. Я. Вайвад, Авт. свид. СССР № 254492 (1969); Цит. по §4.
101. С. П. Горбаченко, Т. Н. Миллер, Т. Н. Серебрякова, Б. В. Феночкиа, А. А. Балткаула, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 400.
102. Д. В. Швейц, Т. Н. Миллер, А. А. Витола, Г. В. Озолиньши, Там же, 1974, 406.
103. Т. Н. Миллер, Д. В. Швейц, А. А. Витола, И. П. Убеле, Исследование нитридов, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 134.
104. E. Glatzel, Z. anorg. allgem. Chem., 4, 186 (1893).
105. S. N. Nabi, N. S. Nabi, N. K. Das, J. Chem. Soc., 1965, 3857.
106. D. E. C. Corbridge, Topics in Phosphorus Chem., 3, 57 (1966).
107. C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, J. Phys. Chem., Ref. Data, 1, 279 (1972).
108. J. Wittig, B. T. Matting, Science, 160, 994 (1968).
109. I. V. Berman, N. B. Brandt, Zh. Eksp. kor. Fiz. Pizma, 7, 412 (1968).
110. З. А. Климак, И. С. Файнер, Изв. АН СССР, неорг. матер., 11, 1041 (1975).
111. T. Hayachi, H. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Indian Chem., 1973, 2191.
112. V. V. Watalka, M. M. Labes, J. H. Perlstein, Phys. Rev. Letters, 31, 1139 (1973).
113. A. Zunger, J. Chem. Phys., 63, 4854 (1975).
114. R. L. Green, G. B. Street, L. J. Suter, Phys. Rev. Letters, 34, 577 (1975).

115. *Ch-hsiung Hsu, M. M. Labes*, J. Chem. Phys., **61**, 4640 (1974).
116. *T. J. La Chapelle, H. B. Heller*, Trans. AIME, **230**, 311 (1964).
117. Пат. ФРГ 1440439 (1966); С. А., **66**, 50298 (1967).
118. *J. B. Graves*, Пат. США 3475072 (1967); С. А., **72**, 72361 (1970).
119. *E. D. Zubler*, Пат. США 3580856; С. А., **75**, 55328 (1971).
120. *J. Cremer*, Пат. ФРГ 2311180 (1974); С. А., **82**, 59696 (1975).
121. *A. Allison*, С. А., **18**, 2061 (1924); С. А., **19**, 555 (1925).
122. *W. H. Wachter, S. H. Wintenberg, L. J. Hardin, A. J. Steyges, L. B. Clements*, Agr. J., **42**, 543 (1950).
123. *W. L. Hill, W. H. Armingier*, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **38**, 881 (1955).
124. *W. Wanek, L. Ondracek, J. Hampl*, Z. Pflanzenernähr, Dueng, Bodenk., **128**, 169, 180 (1971); С. А., **75**, 75415 (1971).
125. *L. Ondracek, K. Hampl, F. Mondig, W. Wanek*, Agrochemia, **11**, 177 (1971).
126. *G. E. Mattingley, O. Taligudden*, Topics in Phosphorus Chem., **4**, 157 (1967).
127. *J. Wroblewsky*, Prz. Chem., **54**, 269 (1975).
128. Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1977—1980 гг., Политиздат, М., 1976, стр. 29.
129. *A. Chuter*, Chem. Age, **110**, 2914 (1975).
130. *Y. Kodama*, Chem. and Chem. Ind. (Japan), **28**, 238 (1975).
131. *S. Writers*, Chem. Econ. and Ind. Rev., **6**, 42 (1974).
132. Chem. and Eng. News, **52**, N 32, 9 (1974).
133. *M. Rosenzweig*, Chem. Eng., **81**, 46 (1974).
134. *Л. В. Кубасова*, Успехи химии, **40**, 3 (1971).
135. *T. П. Унанянц*, Агрономия, **1969**, 126.
136. *G. Heymer, H. D. Wasel-Nielsen*, Chem. Zeitung, **96**, 375 (1972).
137. *А. А. Бродский, Н. Н. Постников, Т. А. Челяби, Г. А. Кесоян*, Хим. пром., **1974**, 553.
138. Химия производству (основные направления в развитии химической промышленности минеральных удобрений), «Знание», М., 1974, вып. 1.
139. Химия и технология неорганических веществ. Экспресс-информация, 1976, № 31, 1.
140. *Н. Н. Постников*, Хим. пром., **1973**, 751.
141. *Г. Л. Антипенко, С. С. Марков, Е. Д., Спицин, Б. В. Драчев, Б. В. Громов*, Там же, 1974, 36.
142. *С. И. Вольфович, А. А. Соколовский*, Успехи химии, **43**, 564 (1974).
143. *B. F. Greeek*, Chem. and Eng. News, **7**, 9 (1975); РЖХим., 1975, 2848.
144. *L. Buivedas, J. A. Finneran, O. Quartulei*, Chem. Eng. Progr., **70**, 21 (1974).
145. *R. Keat*, Organophosphorus Chem., **4**, 205 (1973).
146. *R. Keat*, Там же, **5**, 200 (1974).
147. Chem. and Eng. News, **53**, N 24, 22 (1975).
148. *C. G. Miner*, Пат. США 1634795 (1927); С. А., **21**, 2964 (1927).
149. *F. G. Liljenroth*, Пат. США 1510179 (1924); С. А., **18**, 2061 (1924).
150. *F. G. Liljenroth*, Канд. пат. 939657 (1924); С. А., **18**, 3688 (1924).
151. *R. Wittek*, Герм. пат. 526072 (1926).
152. *В. И. Федоров, Ю. И. Краснокутский, С. Н. Ганз, В. А. Пархоменко*, Ж. прикл. химии, **48**, 1656 (1975).
153. *U. Urbain*, Франц. пат. 674370 (1928); С. А., **24**, 2556 (1930).
154. *U. Urbain*, Франц. пат. 683187 (1929); С. А., **24**, 4595 (1930).
155. *C. G. Miner*, Пат. США 1715041 (1929); С. А., **23**, 3413 (1929).
156. *K. Suryakumar, V. Subramanian*, Chem. Age, **26**, 185 (1975).
157. *J. E. Longfield, D. Hyman*, Пат. США 3832448 (1971); С. А., **81**, 172365 (1974).
158. *С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко*, Получение связанныго азота в плазме, «Вища школа», Киев, 1976.
159. *Л. Х. Винокуров, А. П. Ретюнский, М. П. Тюнин, Б. Ф. Юдин*, Ж. прикл. химии, **49**, 1024 (1976).
160. *М. Б. Райцис, Л. С. Райцис, Т. Н. Миллер*, Изв. АН ССР, сер. хим. 1976, 261.
161. *K. Sommer*, Заявка ФРГ, 2317282 (1974); РЖХим., 1975, 2C345.
162. *K. Sommer*, Заявка ФРГ, 2355575 (1975); РЖХим., 1976, 5C322.
163. *P. Volgnandi, A. Schmidt*, Z. anorg. allgem. Chem., **425**, 189 (1976).
164. *M. Pelavin, D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly*, J. Phys. Chem., **74**, 1116 (1970).
165. *Р. Л. Баринский, В. Н. Нефедов*, Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах, «Наука», М., 1966.
166. *А. Т. Шувалов*, Изв. АН ССР, сер. физ., **25**, 986 (1961); **28**, 758 (1964).
167. *Л. А. Май*, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1973**, 394.
168. *Л. А. Май*, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1972**, 552, 629.
169. *S. Veprek, J. Koos*, J. Phys. and Chem. Solids, **37**, 554 (1974).