

Li - P

$\bar{X}$ -5451 1956
 Li_2HPO_4 (p-p, $P_{24}NaCl$) (K_2)

Smith R. A., Alberty R. A.,

J. Phys. Chem., 1956, 60, 180

B

$\text{LiHP}_2\text{O}_7^{2-}$ (p-p, ^{X-5487} frequency) (Kp) ¹⁹⁵⁷

Lambert S. M., Watters J. I.,

J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79,
4262

B

$\text{LiH P}_3 \text{O}_{10}^{3-}$ $\bar{\text{X}}-5505$ 1957
(p-p, cre, NCP)

(Kp)

Watters J. I., Lambert S. M.,

Loughran E. D.,

J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 3657

B

LiPN₂

1В4. О соединении LiPN₂. Eckerlin P., Langereis C., Maak I., Rabenau A. Über LiPN₂. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 7-8, 268 (нем.). — При нагревании LiP в токе NH₃ до 950° образуется соединение LiPN₂; его можно получить в чистом виде р-цией амида Li

с нитрилимидом фосфора $\text{LiNH}_2 + \text{HNPN} \xrightarrow{600^\circ} \text{LiPN}_2 + \text{NH}_3$. Чистый LiPN₂ бесцветен, устойчив в вакууме до 1000°; при более высокой т-ре разлагается не плавясь. LiPN₂ устойчив к действию к-т и щелочей, медленно растворяется лишь в конц. H₂SO₄; кристаллизуется в тетрагон. объемноцентр. решетке с a 4,566, с 7,145 Å. Решетка состоит из тетраэдров PN₄, в полостях которых расположены атомы Li; группа $[\text{PN}_{1/2}]^-$ в $\text{Li}^+ [\text{PN}_{1/2}]^-$ является изoeлектронной с $[\text{SiO}_{1/2}]$. И. С.

1966

 $\text{Li}_2(\text{O}_3\text{PF})$

32409u Complex formation in binary systems of alkali metal fluorides and metaphosphates. G. A. Bukhalova and I. V. Mardirosova (Eng. Construct. Inst., Rostov-on-Don). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 2(11), 2015-19(1966)(Russ). Phase diagrams of the $\text{MPO}_3\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li}$ or Cs) systems were detd. by thermographic and x-ray powder methods. The compds. formed are $\text{Li}_2(\text{O}_3\text{PF})$, m. 580° ; $\text{Li}_2\text{O}_3\text{PF} \cdot \text{LiF}$, m. incongruently 615° , $\text{Cs}_2\text{O}_3\text{PF}$, m. 828° , and $\text{Cs}_2\text{O}_3\text{PF} \cdot \text{CsF}$, m. 736° . The eutectics in the Li system are at 460° 32% LiF, and 568° 55% LiF. The eutectics in the Cs system are at 610° , 24% CsF; 686° , 63% CsF; and 630° , 87.5% CsF. CsPO_3 and $\text{Cs}_2\text{O}_3\text{-PF}$ have polymorphic transitions at 467 and 745° , resp. A heat effect of unknown origin occurs in the Cs system at 575° ; it can be due to the formation of a compd. in the solidus. The formation of O_3PF^{--} is probably due to the depolymn. of the metaphosphates by F^- .
Mary Frances Richardson

+1

C.A. 1967. 66. 8

X

HP_2O_6^- , $\text{CaHP}_2\text{O}_6^-$, $\text{MgHP}_2\text{O}_6^-$, $\text{LiHP}_2\text{O}_6^-$, 13 1967
 $\text{NaHP}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{KHP}_2\text{O}_6^{2-}$ (Kp) 154

Caroll R.L., Mesmer

R.E.
NOT ORIGINAL
1137-1142 (au.22)

Inorgan. Chem., 1967, 6, N6,

Isohypophosphate: kinetics of the hydrolysis and
potentiometric and nuclear magnetic resonance
studies on the acidity and complexing.

PHH. X. 200, 1968
65851

VB, 2y (95)

~~XXXXXXXXXX~~

X-51751967

LiPO₃ 24000, KPO₃, CsPO₃ (Th)

Бухарово Г.А., Маргуловска У.З

Ж. неформ. химии, 1967, 2, 108, 2199-2205

Дифракция состоит из боковой системы из дифракционных
и хребтов из боковой системы

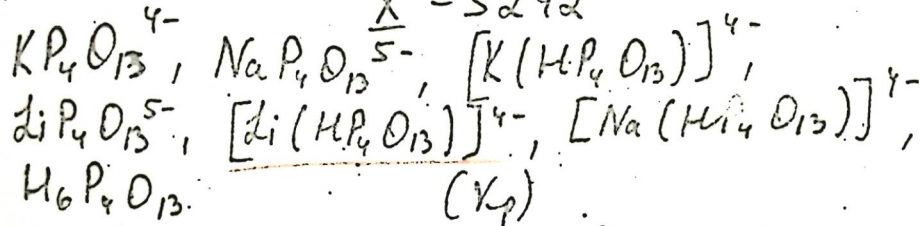
есть ори

Рис. 100, 1968

4566.3

Б (ф)

1967

 $\overline{X} - 5242$ 

Watters J.I., Matsumoto S.,
 J. Inorg. and Nucl. Chem.,
 1967, 29, 2955-2959

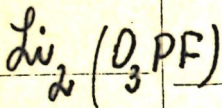
hex, 1968, 14639

In

ec56 open

ВЗР-Х-6194

1968



4 В116. О комплексообразовании метафосфатов и галидо-щелочных металлов. Бухалова Г. А., Мар-
дировова И. В. В сб. «Пробл. соврем. химии координ-
нац. соедин.» Вып. 2. Л., Ленингр. ун-т, 1968, 96—100

Методами ДТА и рентгенофазового анализа исследо-
вано комплексобразование MPO_3 с MF (I) и MCl (II),
где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. I образуют с MPO_3 комплексы
 $\text{M}_2[\text{O}_3\text{PF}]$ (III). $T_{\text{пл}}$ III 580, 635, 857, 828° соотв.; теп-
лота плавления III 1,1; 2,7; 3,7; 5,65 ккал/моль; энтро-
пия плавления 1,3; 3,0; 3,3; 5,1 энтр. ед. II образуют
с MPO_3 комплексы, устойчивые только в тв. фазе.

Т. Б. Ильина

 ΔH_m T_m

+3

X. 1969. H

X

1968

3Li₃PO₄-LiClпреглед
установки

14850u Binary systems of orthophosphates and chlorides of alkali metals. Bukhalova, G. A.; Mardirosova, I. V. (Rostov. Inzh.-Stroit. Inst., Rostov, USSR). *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 1968, 11(8), 855-60 (Russ). In the binary systems MCl-M₃PO₄, eutectics and their m.ps. were as follows: (comps. in mole %) M = Li, 5% Li₃PO₄, 578°; M = Na, 13% Na₃PO₄, 752°; M = K, 10% K₃PO₄, 730°; M = Cs, 15% Cs₃PO₄, 566°. The following double salts were observed thermographically, but their presence was not confirmed by x-ray examn.: LiCl.3Li₃PO₄, stable below 220°; and NaCl.3Na₃PO₄, stable below 678°. Phase transition temps. are observed for the phosphates as follows: Na₃PO₄, 240°, 330°; K₃PO₄, 565°, 700°; Cs₃PO₄, 206°, 302°, 465°. In the KCl-K₃PO₄ system, the solid soln. is decompd. at concns. >67% and temps. decreasing from 566° to 500° at 83%.

C. E. Stevenson

C.A. 1969. 70. 4

+4

X

Li₇PN₄

1941

4 В12. Получение и свойства тройного нитрида лития и фосфора Li₇PN₄. Brice Jean-François, Motte Jean-Pierre, El Maslout Abdallah, Aubry Jacques. Préparation et propriétés d'un nitrure ternaire de lithium et de phosphore Li₇PN₄. «C. r. Acad. sci.», 1971, C273, № 13, 744—746 (франц.)

Описано получение Li₇PN₄ (I). При нагревании в атмосфере N₂ смеси Li₃N + Li₃P до т-р >570° образуется I; при т-ре 620° р-ция заканчивается через 12 час.; при ат. отношении (x) Li/P=7 образуется только I. При нагрева-

получен
крист.
скуп-ра

x, 1972, 4

нии в атмосфере N_2 до $600-620^\circ$ смеси Li_3N+P (красный) образуется I; при $x \sim 3$ образуется смесь I+ Li_3P ; при $x \geq 7,5$ образуется смесь I+ Li_3N . I представляет собой светло-коричневое в-во, на воздухе легко гидролизующееся по ур-нию: $I+8H_2O \rightarrow Li_3PO_4+4LiOH+4NH_3$, что подтверждает ионный характер I. По данным рентгенограмм порошка (приведены значения I и d_{hkl}) I относится к кубич. сингонии с параметром ячейки a 9,363 Å, ρ (эксп.) 2,16, ρ (выч.) 2,193, $Z=8$, ф. гр. T_d^4 . I, как и изотипные Li_7MnN_4 и Li_7VN_4 , образует сверхструктуру к структурному типу антифлюорита. И. Н. Семенов

LiH₂PO₄ (ΔH_f) 16880 1971

Рудько П. К., Яглов В. Н.,
Новиков Т. И.

Редколлегия „Ин. физ. химии“ АН
СССР, М., 1971, N3728-71 Дев

Термодинамическое исследование процесса
дегидратации дигидрофосфата лития

РИИ хим., 1972

105742 Дев

Есть Ф.К.М. (Ф)

1972
росраты ННУ, Х; (ОНУ, S°) 10 13
КВ, Сз / три- 87174
еіра-иш- / Бошов То. М.,
Узд. - хим. же, 1972, 16, N1, 34-5 (русск.)
Б, М (ор) 10
Периодические свойства
кислот три- и тетраионо-
соединений азотистых, нитри-
лов и азидов. К.
(см. оригинал) 1972, 76, N24, 1456-70X

LiH_2PO_4

[OM-28453]

1972

Рудько П.К., Яков В.Н.,

ΔH_{298}° ,

ΔS_{298}°

Общ. и прикл. хим.,
1972, вып. 5, 24-26 (Минск)

Дегидратация гидроорто-
фосфатов и натрия

ZrH_2PO_4 ($\Delta H_f^\circ 298$) Л 7197 1972

Рудько Г. К., Яков В. Н., Новиков Т. И.

Ж. физ. хим., 1972, 46, №2; 545
(русск.)

Периодическое исследование
гидратации катиона
ортофосфата на литий.

М. В. (Р)

СВ, 1972, 46, №2, 132, 332.

LiH₂PO₄, Li₂H₂P₂O₇, LiPO₃, | 1973

KiH₂PO₄, K₂H₂P₂O₇, KPO₃, RbH₂PO₄, RbPO₃

Rb₂K₂P₂O₇, CsH₂PO₄, CsPO₃ (ΔH_f, ΔH)

Рудник П.К., Яглов В.Н., Новиков Г.И.

В.Д. „Шестая Всес. конф. по калори-
метрии. 1973. Рассмр. тезисы докл.“

Тбилиси, „Меуниереба“, 1973, 77-78 № 7957

Калориметрическое исследование кислых
средних фосфатов элементов I группы

Р.И. Хиди, 1977

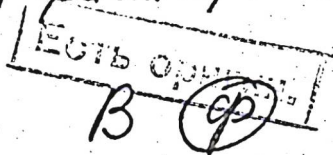
25786

М (Ф)

LiNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 (ΔH_{aq}), $\bar{x}7904$ 1973
 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{LiH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ (ΔH) ΔG

Васильев В. П., Александров С. А.
Ж. неорг. химии, 1973, 18, №, 2055-2062
Термодинамика реакций образования
пирофосфатных комплексов щелочных
металлов в водном растворе.

РИХим, 1973
245936



$\text{LiP}_3\text{O}_8^{4-}$, $\text{LiHP}_3\text{O}_8^{3-}$, $\text{NaP}_3\text{O}_8^{4-}$

1975

$\text{NaHP}_3\text{O}_8^{3-}$, $\text{KP}_3\text{O}_8^{4-}$, $\text{KHP}_3\text{O}_8^{3-}$, $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_8^{2-}$

$\text{HP}_3\text{O}_8^{4-}$ (Kp)

X-8952

Smied Robert.

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1975, 37, IV, 318-319 (ann.)

Proton and alkali metal complex of triphosphate
(V, III, IV) anion ($\text{P}_3\text{O}_9^{5-}$).

PH. X. W. A., 1975

14B36

Ecob
B (P)

Li, Rb, Cs - изотопы (ОФР, ДСР, ЛГР) 1977

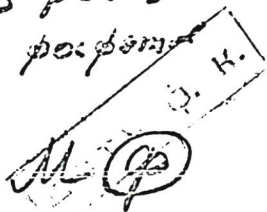
Беглов Б.М. ВХ-1146

Изв. АН СССР. Неорг. химия,
1977, 13, № 8, 2236-2237

Термодинамические свойства
образованных координированных соединений
лития, рубидия и цезия

РМХ Хим., 1978

125229



$\text{LiAsF}_6, \text{NaAsF}_6, \text{KAsF}_6, \text{RbAsF}_6,$ | 1978
 $\text{CsAsF}_6, \text{LiPF}_6, \text{NaPF}_6, \text{KPF}_6, \text{RbPF}_6, \text{CsPF}_6,$
 $\text{LiBF}_4, \text{NaBF}_4, \text{KBF}_4, \text{LiBOHF}_3, \text{NaBOHF}_3,$ ВХ-1528
 $\text{KBOHF}_3, \text{Zn}(\text{NH}_2)_4, \text{Cd}(\text{NH}_2)_4, \text{Ni}(\text{NH}_2)_4 (\text{T}_m, \text{T}_6)$

Исполнители Е.Г., Гордусенко П.С., Васильев А.М.
Наблюдатель М.А., Колзун В.А., Шетинина Г.П.
"5-ый Всес. симпоз. по химии неорганич. фторидов. 24
Днепропетровск, 1978". Ж., 1978, 131. Термодинамичес-
кое исследование гексафторарсенатов, гексафтор-
оросфатов, тетрафторборатов и сульфогексафторборатов
целозных систем.

РДН Хим., 1978

175934

Есть ф. н.

Б (9)

ВХ-1528

У/у/у е.г.г.
ф.н. е.г.г.

NH_4PO_3

2LiPO_3

(Tm)

1979

91:182193z Study of an interaction in $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-MPO}_3$ systems (M^+ = lithium, rubidium, cesium). Menlibaev, A.; Serazatdinov, D. Z.; Rogozhkina, S. F. (Inst. Khim. Nauk, - Alma-Ata, USSR). *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* 1979, 29(4), 6-15 (Russ). Thermal and x-ray phase anal. and IR spectral studies of the title systems showed that $\text{NH}_4\text{PO}_3\cdot 2\text{LiPO}_3$ incongruently m. 430° and probably has a chain structure. No compds. form in the $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-RbPO}_3$ system which has a eutectic at 435° and ~ 40 mol % RbPO_3 . The $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-CsPO}_3$ system is also eutectic type (400° , ~ 35 mol % CsPO_3). System properties are detd. by cation size.

C.A. 1979, 91N22



структура

X. 1983, 19,
№ 2

1982

2 Б450. Кристаллохимическое исследование LiPN_2 : структура, производная от структуры кристобалита. Etude cristallographique de LiPN_2 : une structure dérivée de la cristobalite. Marchand Roger, L'Haridon Paul, Laurent Yves. «J. Solid State Chem.», 1982, 43, № 2, 126—130 (франц., рез. англ.)

Рентгенографически изучено (метод порошка, R 0,12) соединение LiPN_2 (I), синтезированное взаимодействием Li_3N и P_3N_5 при t -ре 800° в атмосфере N_2 . Для I определена структура типа GaGeN_2 с параметрами тетрагон. решетки: a 4,567 Å, c 7,140, ф. гр. $\bar{1}42d$. Тетраэдры PN_4 ($\text{P}-\text{N}$ 1,60 Å) в структуре I соединены вершинами в 3-мерный каркас, аналогичный каркасу в структуре β -кристобалита. Атомы Li располагаются в пустотах каркаса в окружении из 8-ми атомов N ($\text{Li}-\text{N}$ 2,17, 2,99 Å). Структура I может быть рассмотрена как структура типа внедрения на основе структуры β -кристобалита. Проведено сравнение структуры I с ближайшими по строению структурами PON , $\beta\text{-KCoO}_2$, LiBO_2 , GaGeN_2 . Приведены значения I , $d(hkl)$ рентгенограммы порошка I.

С. В. Соболева

Li₃PS₄

1982

2 Б456. Структура тетраэтиофосфата лития. Structure du tetrathio phosphate de lithium. Mercier Rene, Malugani Jean—Pierre, Fahys Bernard, Robert Guy, Douglade Jacques. «Acta crystallogr.», 1982, В 38, № 7, 1887—1890 (фр.; рез. англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование (автоматич. дифрактометр, λ Mo, анизотропное приближение, 255 отражений, $R=0,046$) кристаллов Li₃PS₄ (I), полученных плавлением в вакууме смеси 3Li₂S + P₂S₅. Параметры ромбич. решетки I: a 13,066, b 8,015, c 6,101 Å, ρ (выч.) 1,87, ρ (изм.) 1,85, Z 4, ф. гр. R $\bar{3}m$. Структура I образована изолированными тетраэдрами PS₄, имеющими симметрию C_s. Расстояния P—S 2,042—2,068 Å, углы SPS 108,7—114,0°. В структуре I имеется 3 типа атомов Li. Li₁ нацело заселяет тетраэдрич. позиции, Li₂ — октаэдрич. позиции с засе-

структура

Х. 1983, 19, № 2

ленностью 0,68, Li_3 располагается в тетраэдрич. позициях с заселенностью 0,28. Расстояния $\text{Li}_1\text{—S}$ 2,41—2,47, $\text{Li}_2\text{—S}$ 2,433—3,111, $\text{Li}_3\text{—S}$ 2,42—2,60, углы SLi_1S 85—120, SLi_3S 95—131°. В I обнаружен бесконечный канал, внутри к-рого проходит цепочка $\text{Li}_3 \dots \text{Li}_2 \dots \text{Li}_3 \dots \text{Li}_2$, простирающаяся в направлении [100]; расстояние $\text{Li}_2 \dots \text{Li}_3$ 2,52 Å, что в сочетании со статистич. характером заселенности позиций Li_2 , Li_3 дает кристаллохим. предпосылки существования в I ионной проводимости.

В. Б. Калинин

$\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$

1982

2 Б452. Синтез, кристаллическая структура и анализ спектров колебания гексатиогиподифосфата лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$. Synthese, structure cristalline et analyse vibrationnelle de l'hexathiohypodiphosphate de lithium $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$. Mercier R., Malugani J. P., Fahys B., Douglass J., Robert G. «J. Solid State Chem.», 1982, 43, № 2, 151—162 (англ.)

Осуществлен синтез (разложением стекла состава $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ при т-ре 450° или взаимодействием Li_2S , Р и S при той же т-ре), рентгенографич. (методы Вейсенберга, прецессии и дифрактометра, МНК, анизотропное приближение, R 0,047 для 90 отражений) и спектроскопич.

синтез,
кристал.
структура

Х. 1983, 19, № 2

(спектры ИК и КР) исследование кристаллов $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (I). Параметры гексагон. решетки: a 6,070, c 6,577 Å, ρ (изм.) 2,20, Z 1, ф. гр. $R\bar{6}_3/mc2$. Атомы S образуют плотнейшую упаковку с последовательностью слоев вдоль оси c $ABAB$. Две трети октаэдрич. пустот заселены атомами Li (Li—S 2,630 Å) и в оставшейся одной трети октаэдров статистически распределены пары P—P (2,256 Å), заселяющие центры октаэдров на $1/2$. Каждый атом P пары располагается в вершине тригон. пирамиды с 3 атомами S в основании (P—S 2,032) с образованием известных в др. тиофосфатных анионов $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ (характеризующихся в I идеальной симметрией D_{3d}). Проведен подробный анализ электронной конфигурации этих анионов в I и др. соединениях ($\text{M}^{2+}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ti}^{4+}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). С точки зрения найденной структуры дана подробная интерпретация спектров ИК и КР.

С. В. Соболева

LiPN_2

1983

Marchand R., Laurent Y.

напечатаны
рецензии

Solid State Chem.,
1982, Proc. 2 Eur. Conf.,
Veldhoven, 7-9 June,
1982. Amsterdam e.a.,
1983, 635-638.
(see Mg_2PN_3 ; I)

Пниктиды Li

1983

5 Б3180. Пластические фазы в пниктидах щелочных металлов. Plastic phases with alkali metal pnictides. Schnering H. G. von, Hönle W., Manriquez V., Meyer T., Mensing Ch., Giering W. «Solid State Chem., 1982; Proc. 2 Eur. Conf. Veldhoven, 7—9 June, 1982». Amsterdam e. a., 1983, 765—768 (англ.)

Пниктиды щел. мет. M_3Y_7 и M_3Y_{11} ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$; $Y=P, As, Sb$) исследованы методами рентгенографии, КР, измерения теплоемкости и ДТА. Большинство из них претерпевает переход 1-го рода из крист. в пластич. фазу. Пластич. фазы кристаллизуются в структурном типе $LiBi$ ($Fm3m$), где M — атомы занимают Li места и гравипцентры Y_7^{3-} и Y_{11}^{3-} занимают Bi положения.

Резюме

G, T_{12}

(4) $\boxtimes$

Х. 1984, 19, N 5

Li_2HP_7

1984

3 В21. Химия фосфора. 140. Дилитий-гидрогептафосфид, Li_2HP_7 — частично металлизированное производное Li_3P_7 : получение и структурная характеристика. Beiträge zur Chemie des Phosphors. 140. Dilithium-hydrogenheptaphosphid, Li_2HP_7 — ein teilmetallisiertes Derivat von P_7H_3 : Darstellung und strukturelle Charakterisierung. Baudler M., Heumüller R., Langerbeins K. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1984, 514, № 7, 7—17 (нем.; рез. англ.)

Взаимодействием р-ра дифосфана (I) в Thf с р-ром $n\text{-BuLi}$ (II) в гексане при мол. отношении $\text{I}:\text{II}=5,5$ при перемешивании при -25°C , сжиганием образующегося PH_3 , добавлением хол. Thf и гексана, отделением тв. продуктов получен оранжевый маслянистый Li_2HP_7 (III). III может быть также получен с колич. выходом при р-ции I с Li_3P_7 (IV) (мол. отношение $\text{I}:\text{IV}=4,5$) в Thf при -25°C с последующей кристаллизацией при -78°C в течение 3—6 дней в виде оранжево-красных кристаллов, а также при р-ции LiH_2P_7 с LiPH_2 (V) или IV, р-ции IV с циклопентадиеном, диспропорционировании LiH_4P_5 при $t_{\text{ре}} > -30^\circ\text{C}$, нуклео-

Х. 1985, 19, N3

фильном расщеплении белого фосфора V. Кристаллы III существуют в виде аддуктов с молекулами р-рителя. В присутствии неполярных р-рителей III существует в виде маслянистого продукта. III устойчив в инертной атмосфере при т-рах $< 15^{\circ}\text{C}$, хорошо р-рим. в Thf, малор-рим в моноглиме, нер-рим в углеводородах, разлагается в присутствии O_2 и H_2O с образованием коричневых продуктов. При комн. т-ре р-ры III в Thf разлагаются с образованием вначале кристаллов $\text{Li}_2\text{P}_{16} \cdot 8\text{Thf}$, затем красного маслянистого продукта, содержащего Li_2P_{16} и др. фосфиды Li, а через несколько недель — игольчатых красных кристаллов полифосфидов Li и р-ра, содержащего остатки III, IV и PH_3 . Данные ^7Li -, ^{31}P -ЯМР- и ПМР-спектроскопии при -60°C и моделирование ЯМР-спектров III указывают, что в основе его строения лежит трициклич. каркас P_7 , аналогичный IV, в к-ром 1 мостиковый атом P в качестве заместителя имеет не атом Li, а атом H. Структура III, представляющего собой 5,7-дипитий-трицикло-[2,2,1,0 2,6]гептафосфан характеризуется значительным искажением каркаса молекул по сравнению с IV и характеризуется наличием 2 энантиоморфных форм, не различающихся по ЯМР-спектрам. Изучение т-рной зависимости ^{31}P -ЯМР- и ПМР-спектров указало на наличие валентной таутомерии у III, аналогичной перегруппировке Коупа, найденной ранее у имеющего близкое строение $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (Schröder G. «Chem. Ber.», 1967, 97, 3140; 3150). М. Б. Варфоломеев

Li_3PS_4

1984

10 Б3167. Ионная проводимость и фазовое превращение тиофосфата лития Li_3PS_4 . Ionic conductivity and phase transition in lithium thiophosphate Li_3PS_4 . Tachez Michel, Malugani Jean-Pierre, Mercier René, Robert Guy. «Solid State Ionics», 1984, 14, № 3, 181—185 (англ.)

Методом ДТА и путем определения т-рной зависимости электропроводности (σ) исследовано термич. поведение Li_3PS_4 (I) при т-рах от комн. до 300°C . Состав и структура исходных образцов изучались с помощью РФА, РСА и спектроскопии КР. Установлено, что при 190°C I претерпевает структурное фазовое превращение, сопровождающееся эндотермич. пиком на кривой ДТА при нагреве и изломом на графике зависимости $\lg\sigma$ от $1/T$. Исходя из малого различия величин энергии активации σ в низко- и высокот-рной фазах (0,49 и 0,46 эВ соотв.), сделан вывод, что указанное фазовое

Ter;

X. 1985, 19, N10

превращение сопровождается слабыми структурными изменениями. Предполагается, что происходит нек-рое разупорядочение подрешетки Li^{1+} . Показано, что I может с успехом использоваться как тв. электролит.

В. Е. Смирнов

$\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_{14}$

1985

2 В7. Химия фосфора. 151. Дилитий-дигидротетрадекафосфид, $\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_{14}$: получение и структурное исследование. Beiträge zur Chemie des Phosphors. 151. Dilitium-dihydrogentetradecaphosphid, $\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_{14}$: Darstellung und strukturelle Charakterisierung. Baudler M., Heumiller R., Germeshausen J., Hahn J. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1985, 526, № 7, 7—14 (нем.; рез. англ.)

получение,
структура

Добавлением р-ра BuLi в гексане к р-ру P_2H_4 в Thf при -25°C после выделения в газ. фазу RH_3 получена смесь жидк. (I), маслянистой, (II) и тв. (III) фаз, из к-рой после отделения I, р-рения в Thf и отделения II выделена III. При промывании III Thf при -25°C , отделении Thf в вакууме, получен $\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_{14} \cdot 6\text{Thf}$ (IV), устойчивый в атмосфере Ar , насыщ. Thf . Чистота IV 80—90%. IV образуется также при р-ции P_2H_4 с LiH_4P_5 или Li_3P_7 при -78 и -25°C соотв., а также при дис-

X. 1986, 19, N2

пропорционировании LiH_4P_7 при -25°C , но в этих случаях IV содержит примеси. IV имеет оранжевую окраску, р-рим в ДМФА, нер-рим в Thf, легко гидролизуется и окисляется. В ИК-спектре IV содержатся полосы поглощения связей $\text{P}-\text{H}$ при 2258 см^{-1} и ряд широких полос в обл. $520-400\text{ см}^{-1}$, характерных для полициклич. каркасов P_n . Методом $2D$ спектроскопии ЯМР ^{31}P показано, что IV следует рассматривать как 5,14-дилитий-12,13 - дигидрогексацикло-[9,2,1,0^{2,10},0^{3,7}, -0^{4,9},0^{6,8}]тетрадекафосфид. IV является типичным сопряженным фосфаном, содержащим элементы структур норборнанового и дельтацикланового типа.

М. Б. Варфоломеев

LiPH_2

Om. 23084

1985

11 В11. Дигидрофосфиды щелочных металлов, MPH_2 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Über die Dihydrogenphosphide der Alkalimetalle, MPH_2 mit $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs . Jacobs Herbert, Hassiepen K. Michael. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1985, 531, № 12, 108—118 (нем.; рез. англ.)

Дигидрофосфиды MPH_2 [$\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ (I—V соотв.)] синтезированы р-циями PH_3 с соотв. металлами или их амидами в жидк. NH_3 . Исследованы рентгеновские, ИК-спектральные и термодим. св-ва I—V. В частности, установлено, что I при комн. т-ре разлагается с выделением PH_3 . Устойчивый бел. II разлагается с обесцвечиванием выше 393 К. III и IV существуют в интервале т-р 110—400 К в трех крист. формах. Высокот-рные модификации III и IV соответствуют структуре типа NaCl; монокл. деформации структур увеличиваются при повышении т-ры. ДСК-измерения свидетельствуют об устойчивости низкот-рных форм III и IV. V кристаллизуется в интервале 110—~400 К в структуре типа CsCl. По резюме

PH_3 ;

44

X. 1986, 19, ~11 $\text{NaPH}_2, \text{KPH}_2, \text{RbPH}_2, \text{CsPH}_2$

Российская химия Л-РД Ттн 1986

Пытлев С. И., Продан Е. А.

Термические превращения циклотрифосфатов лития и аммония

//Журн. неорганич. химии. — 1986. — Т. 31, вып. 2. — С. 305—310.

Библиогр.: 10 назв.

— — 1. Литий, фосфаты — Превращения термические. 2. Аммоний, фосфаты — Превращения термические.

№ 41680

УДК 541.17+546.185

14 № 3095

ВКП 10.04.86

ЕСКЛ 18.5

Изд-во «Книга»

1987



2 БЗ118. Термическое разложение тригидрата амин-гидрофосфата лития. The thermal decomposition of lithium hydrogenphosphoramidate trihydrate. Shimasaki Choichiro, Suzuki Hiroki, Toda Hiroshi. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1987, 60, № 8, 3050—3052 (англ.)

Методами ДТА, ТГА, рентгенографии, ИК-спектроскопии хим. анализа и ЯМР изучено термич. разл. $\text{LiHPO}_3\text{NH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что $\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ разлагается в три стадии: 1) дегидратации $\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 330—350 К; 2) разл. I с образованием NH_3 и $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 460—530 К; 3) образование полиметафосфата при 580—640 К. Рассчитаны энергии активации р-ций дегидратации и полимеризации, равные 96,2 и 105,4 кДж/моль I соответственно. Л. Г. Титов

термическое
разложение

Х. 1988, 19, №2.

LiPF_6

1990

Balkowska A.,
Szymanski G. et al.

Зеленко-
Проводн.

J. Electroanal. Chem.
1990. 287, N2.C. 229-
238.

(see LiBF_4 ; ~~LiPF_6~~)

1990

18 Б2044. Кристаллическая структура и литиевая ионная проводимость LiPN_2 и Li_7PN_4 . Crystal structures and lithium ion conductivity of LiPN_2 and Li_7PN_4 : [Pap.] 15th Congr. Int. Union Crystallogr., Bordeaux, 19—28 July, 1990 / Lücke J., Schnick W. // Acta Crystallogr., Q.— 1990.— 46, Suppl.— С. 363.— Англ.

Рентгенографически определены (метод порошка, профильный анализ) структуры соединений LiPN_2 (I) и Li_7PN_4 (II), полученных твердофазным взаимодействием двойных нитридов. Параметры решеток: I, кубич., a 936,48 пм, Z 8, ф. гр. $P43n$; II тетрагон., a 457,5, c 711,8 пм, Z 4. Для II установлена сверхструктура, пр-ная от СТ анти-флюорита, содержащая изолированные тетраэдры PN_4 ($\text{P}-\text{N}$ 169—173 пм, $\text{Li}-\text{N}$ 196—224). Структура I является сверхструктурой пр-ной от СТ халькопирита и представляет собой 3-мерный каркас из соединенных вершинами тетраэдров PN_4 ($\text{P}-\text{N}$ 165—209). Оба соедин. за счет диффузии ионов Li^+ являются ионными проводниками с уд. проводимостью при 400 К для I $6,9 \cdot 10^7$, для II $1,7 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

С. В. Соболева

LiPN_2
 Li_7PN_4

структура

X. 1991, N 18

Li_7PN_4

синтез
и

кристал-
структура

х. 1991, № 13

1990

V13 Б2032. Синтез и кристаллическая структура Li_7PN_4 — первого соединения, содержащего изолированные тетраэдры PN_4 . Synthesis and crystal structure of lithium phosphorus nitride Li_7PN_4 : the first compound containing isolated PN_4 -tetrahedra / Schnick W., Luecke J. // J. Solid State Chem.— 1990.— 87, № 1.— С. 101—106.— Англ.

Проведено рентгенографич. исследование (λCu , метод Ритвельда, МНК до R_1 0,0744, R_{wp} 0,099) структуры Li_7PN_4 (I), синтезированного при 620°C в запаянной ампуле в атмосфере N_2 . Кристаллы I кубич., a 936,48 нм, Z 8, ф. гр. $P\bar{4}3n$. Структура I является сверхструктурой к СТ антифлюорита, атомы N образуют искаженную КПУ, а Li и P занимают тетраэдрич. пустоты, причем тетраэдры PN_4 оказываются изолированными. Межатомные расстояния в I N—P 168,7—173,3; N—Li 195,5—224,2 пм, углы NPN 108,1—112,2°. Обсуждены детали строения I. Приведены значения I , d_{hkl} .

1.

С. С. Мешалкин

LiPN_2

1990

V 13 Б2033. Изучение нитрида лития и пентавалентного фосфора. Получение в чистом виде и уточнение кристаллической структуры LiPN_2 . Zur Kenntnis von Lithium-phosphor(V)-nitrid Reindarstellung und Verfeinerung der Kristallstruktur von LiPN_2 / Schnick W., Lücke J. // Z. anorg. und allg. Chem.— 1990.— 588, № 9. — С. 19—25.— Нем., рез. англ.

структура

Методом РСТА (λCu , $K_{\alpha 1}$, метод порошка, R 0,061, R_w 0,059) изучено строение тетрагон. LiPN_2 (I), получают 3 позиции: центральную (заселенность 0,2) и 2 смещенные (заселенности этих позиций 0,4) вдоль направления оси z , к-рое становится полярным в сегнетоэл. фазе при t -ре ниже T_c . Смещенные позиции соответствуют двум возможным сегнетоэлектрич. конфигурациям PO_4 -группы. Позиции сильно ангармоничных атомов P расщепляются, величина расщепления — 0,166Å. Сегнетоэл. конфигурация предпочтит., чем предсказанная по модели Слэтера.

В. Б. Калинин

X. 1991, N 13

$\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ (cmex)

1991

Plattori M.,

Phosphorus Lett. 1991,

(Δ cmex)

12, 3-10.

(all. $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$; I)

LiPN_2

1991

13 В24. Замещение азот—кислород в тетраэдре PO_4 . Nitrogen-oxygen substitution in the PO_4 tetrahedron / Marchand R., Laurent Y. // Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.— 1991.— 28, № 1.— С. 57—76.— Англ.

Показана возможность внедрения азота в тетраэдры PO_4 в кач-ве заместителя кислорода, приводящая к образованию нитридных фосфатов. Полное замещение достигнуто в кристобалит-подобных структурах LiPN_2 и NaPN_2 , антифлюорин-подобных структурах типа Li_7PN_4 и вуртцит-подобных структурах Mg_2PN_3 или Mn_2PN_3 . Аналогичный SiO_2 оксинитрид фосфора PON соответствует структуре с частичным замещением и нейтр. каркасом тетраэдров PO_2N_2 . В стеклах оксинитрида фосфора азот внедряется в тетраэдрич. кислородное окружение фосфора(5+); присутствие азота в значит. степени изменяет физ. и хим. св-ва стекол. По резюме

(+3)

x. 1991, № 13

LiPF_6

1991

Piekarska A.,

жидкий
растворитель

J. Electroanal. Chem. Inter-
facial Electrochem. 1991,
316 (1-2), 49-56

● (all. LiPF_6 ; I)

1992

 $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

9 53100.

Механизм термического разложения гидрофосфитов лития, натрия и калия. Mechanism of the thermal decomposition of hydrophosphites of lithium, sodium and potassium : [Pap.] 5th Conf. Calorimetry and Therm. Anal., Zakopane, 24—27 Sept., 1991 / Gontarz Z., Wiśniewski W. // J. Therm. Anal. — 1992. — 38, № 9. — С. 2123—2128. — Англ.; рез. нем.

В диапазоне т-р 20—900°С методами ДТА, ТГ, ДТГ (в атмосфере сухого азота), РФА и ИК-спектроскопии исследовано фазовое поведение $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_3 , $\text{K}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_3 . Главными ТФ в продуктах термич. разложения этих систем были крист. ортофосфаты и пирофосфаты и аморф. в-ва неопределенного состава (вероятно, фосфиды). Полученные данные позволили рассчитать т-рную эволюцию состава газ. фазы, имеющую большое значение для определения механизма разложения. Только в случае $\text{K}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ единственным газобразным продуктом является H_2 . В др. системах в газ. фазе присутствуют также PH_3 и H_2O . Предложен альтернативный существующему в лит-ре механизм ступенчатого термич. разложения данных гидрофосфитов.

В. А. Ступников

Kp

⊗ (+3)

X. 1993, N 9

Lucerna Li-P-Se
Li₇PSe₆

1993

120: 308512r A study of the system Li-P-Se. Francisco, R. H. P.; Tepe, T.; Eckert, H. (IFQSC, Univ. Sao Paulo, 13560 Sao Carlos, Brazil). *J. Solid State Chem.* 1993, 107(2), 452-9 (Eng). Compd. formation in the system Li-P-Se is studied by DTA, DSC, x-ray powder diffraction, ⁷Li, ⁷⁷Se, and ³¹P magic-angle spinning NMR, and high-temp. ³¹P static NMR. No glasses can be formed by melt-quenching techniques. The 2 new cryst. phases found possess stoichiometries Li₄P₂Se₆ and Li₇PSe₆ and are not isostructural with their known sulfide analogs. Li₄P₂Se₆ is orthorhombic, a 11.238(5), b 11.811(5), c 13.528(5) Å, d_c = 4.151, Z = 8. It contains dimeric [P₂Se₆]⁴⁻ units, the 2 P atoms of which are structurally inequivalent,

Li₇Se₆ is indexed in the cubic system, a 20.73 Å, and has 2 crystallog. inequivalent [PSe₄]³⁻ groups. The 2 types of Se atoms, belonging to PSe₄³⁻ and Se²⁻ units, resp., and distinguished by a large chem. shift difference. The thermal behavior of Li₇PSe₆ is studied by multiple DSC studies and in situ high-temp. NMR, suggesting that this phase is metastable at room temp.

металл.
сп. колор.
m-pc

C. A. 1994, 120, N 24

LiPF_6

1996

4 Б324. Термодинамика и кинетика процесса термоллиза
гексафторофосфата лития / Сухая Е. М., Плахотник В.
Н., Чаукина Л. В. // 14 Укр. конф. з неорган. хімії,
Київ, 10—12 вересня, 1996: Тези доповідей .— Київ ,
1996 .— С. 174 .— Рус.

Х. 1997, №4

LiPF₆

2001

F: LiPF₆ LiPF₆ (Терм. св-ва, Кр)

P: 1

02.17-19БЗ.55. Оценка термодинамических свойств гексафторфосфата лития и равновесий некоторых реакций в системе LiF-PF[5]-HF / Матюха В. А., Смаги А., Фиалко М. Б., Скорик А. И., Кокунов Ю. В., Гавричев К. С., Шарпата Г // Материалы 6 научно-технической конференции Сибирского химического комбината, Северск, 17-20 окт., 2000. Ч. 2. - Северск, 2001. - С. 185-189 Рус.

Расчетными методами основанными на сходстве гомологических рядов гексафторфосфатов и метафосфатов щелочных металлов и водорода, а также на принципе аддитивности термодинамических свойств компонент ионных соединений проведена оценка величин термодинамических свойств LiPF[6] и HPF[6].

перм
св-ва,
Кр.

Экспериментально измерена величина теплоемкости LiPF_6 в диапазоне температур, показана ее совпадение с расчетным значением. Экспериментальная оценка ΔH_{298}^0 для LiPF_6 по давлению продуктов терморазложения подтверждает предположение об изоморфности метафосфатов и гексафторфосфат щелочных металлов. Проведенная оценка термодинамических величин LiPF_6 и HPF_6 позволила рассчитать константы равновесия ряда реакций, возможных в системе $\text{LiF-PF}_5\text{-HF-H}_2\text{O}$, имеющих практическое значение при разработке эффективной технологии получения LiPF_6 . Библиография 8.

LiPF_6

2001

F: LiF-PF₅-HF

P: 1

LiPF₆ (ср)

02.17-19БЗ.55. Оценка термодинамических свойств гексафторфосфата лития и равновесий некоторых реакций в системе LiF-PF₅-HF / Матюха В. А., Смаги А., Фиалко М. Б., Скорик А. И., Кокунов Ю. В., Гавричев К. С., Шарпатая Г // Материалы 6 научно-технической конференции Сибирского химического комбината, Северск, 17-20 окт., 2000. Ч. 2. - Северск, 2001. - С. 185-189 Рус.

Расчетными методами основанными на сходстве гомологических рядов гексафторфосфатов и метафосфатов щелочных металлов и водорода, а также на принципе аддитивности термодинамических свойств компонент ионных соединений проведена оценка величин термодинамических свойств LiPF₆ и HPF₆. Экспериментально измерена величина теплоемкости LiPF₆ в диапазоне температур, показана ее совпадение с расчетным значением.

Экспериментальн оценка ΔH_{298}^0 для LiPF_6 по давлению продуктов терморазложени подтверждает предположение об изоморфности метафосфатов и гексафторфосфат щелочных металлов. Проведенная оценка термодинамических величин LiPF_6 и HPF_6 позволила рассчитать константы равновесия ряда реакций, возможных системе $\text{LiF-PF}_5\text{-HF-H}_2\text{O}$, имеющих практическое значение при разработке эффективной технологии получения LiPF_6 . Библ. 8.

Lit. PH₃

IM. 39835

1999

Sudhir K. Kulkarni and Alok
Kumar Srivastava

J. Phys. Chem. A 1999, 103,
2836-42.

Dihydrogen Bonding in Main
Group Elements: ● A Case Study

~~of~~ Complexes of LiH , BH_3 and
 AlH_3 with Third-row Hydrides.

LiPF_6

Зависимость К.С. и др.,

2002

Ср

Термодинамические и параметрические
термического разложения
 LiPF_6 и LiAsF_6

(10-450K)

Теория доки. на XIV международ.
конференции по хим. термодинам.
С.-Петербург, 1-5 июня 2002 г.,
стр 55 (Теория в 40 стр. ИТЦ)