

P/CN/3

W1865

C₃P N₃

$\text{P}(\text{CN})_3$

И.К.

Раман

В 90 - 5362 - IV

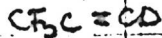
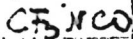
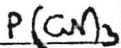
1961

1 В222. Колебательный спектр трицианида фосфора. Goubeau J., Haerberle H., Ulmer H. Das Schwingungsspektrum des Phosphortricyanids. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1961, 311, № 1—2, 110—116 (нем.; рез. англ.)

Измерены ИК-спектр и спектр комб. рас. трицианида фосфора $\text{P}(\text{CN})_3$ (I) и дана следующая интерпретация ИК-частот (в скобках — значения в спектре комб. рас.; все величины в см^{-1}): 276 (287) $\delta_{\text{as}}\text{PC}_3$; 312 (324) $\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$; 451, 464 (428) δPCN ; 585 (579) $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$; 605 (599) $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$; 633 (627) $2\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$; 2204 (2182) νCN . Проведено сопоставление результатов с данными о спектрах PF_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, PCl_3 и PBr_3 . Молекуле I приписана структура тригональной пирамиды (группа C_{3v}). В. Н.

ф. 1962. 1 В

1963



Quarantine. 2/1/63

Kaiser. 2/1/63

NSA. 1963. 17.24

40780

(TID-19487) VIBRATIONAL SPECTRA OF
INORGANIC COMPOUNDS. Annual Progress Report,
September 1, 1962–September 1, 1963. Foil A. Miller
(Mellon Inst., Pittsburgh). Contract AT(30-1)-1993. 17p.

A brief description is given of the research being
conducted on the cyanoethylenes, $P(CN)_3$, metal cyanide
complexes, CF_3NCO , CH_3NCO , Al_2Cl_6 , $B(NCS)_3$, $CF_3C \equiv$
 CH , and $CF_3C \equiv CD$: Plans for future research are out-
lined. (D.L.C.)

1965

 $P(CN)_3$

ИК-спектр

-(2i)

4 Д407. ИК-спектр и спектр комбинационного рассеяния $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$. Miller Foil A., Frankiss Stephen G., Sala Oswaldo. Infrared and Raman spectra of $P(CN)_3$ and $As(CN)_3$. «Spectrochim. acta», 1965, 21, № 4, 775—781 (англ.)

Исследован ИК-спектр $P(CN)_3$ в области $33-4000\text{ см}^{-1}$ в пасте, растворе CH_3CN и кристаллического при $T \approx 100^\circ\text{K}$, а также спектр комб. рас. раствора в CH_3CN и порошка. Проведено отнесение частот в предположении о симметрии молекулы C_{3v} : a_1 — 2206, 620, 468, 145 см^{-1} ; e — 2202, 587, 452, 314, 159 см^{-1} . Только полосы 2206 и 468 см^{-1} могут быть отнесены с полной уверенностью к сим. вал. $C \equiv N$ и деф. $P-C \equiv N$ колебаниям. Справедливость отнесения других полос обсуждается. Исследованы ИК-спектр $As(CN)_3$ в области $33-4000\text{ см}^{-1}$ в виде пасты, а также спектры комб. рас. кристалла и проведено вероятное отнесение частот.

Э. Броун

21.1966. 48

27

1965

$P(CN)_3$
v_i
(+144)

Infrared and Raman spectra of $P(CN)_3$ and $As(CN)_3$. Foil A. Miller, Stephen G. Frankiss, and Oswaldo Sala (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa.). *Spectrochim. Acta* 21(4), 775-81(1965)(Eng). Ir spectra from 33 to 4000 cm^{-1} and Raman spectra are reported for $P(CN)_3$ and $As(CN)_3$. C_{3v} symmetry was assumed. The fundamental frequencies suggested for $P(CN)_3$ are: a_1 2206, 620, 468, 145; e 2202, 581, 452, 314, and 159 cm^{-1} . The a_2 frequency is unknown. For $As(CN)_3$ all 9 of the allowed fundamental frequencies have probably been observed, but it was not possible to assign them to their correct species. RCSQ

C.A. 1965. 62. 11

12610g

X

1965

 $P(CN)_3$
 $As(CN)_3$

1 Б157. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$. Miller Foil A., Frankiss Stephen G., Sala Oswaldo. Infrared and Raman spectra of $P(CN)_3$ and $As(CN)_3$. «Spectrochim. acta.», 1965, 21, № 4, 775—781

Изучены ИК-спектры в области $4000—33\text{ см}^{-1}$ и спектры комб. расс. $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$. Проведено отнесение полос в предположении для обеих молекул симметрии C_{3v} . К симм. кол. в спектре $P(CN)_3$ отнесены полосы 2206 , 620 , 468 и 145 см^{-1} , причем две первые из них связываются соответственно с вал. кол. групп $C\equiv N$ и $P-C$. С вырожденными колебаниями связываются полосы 2202 , 581 , 314 и 159 см . К вал. кол. групп $C\equiv N$ и $P-C$ отнесе-

(+1)

x. 1966.1

(X)

ны полосы 2202 и 581 см^{-1} соответственно. Отмечается, однако, что надежное отнесение имеют только две частоты, относящиеся к симм. кол. 2206 и 468 см^{-1} , для колебания типа A_2 вообще не найдено отнесения. В случае $\text{As}(\text{CN})_3$ отнесение полос еще менее надежно, поскольку отсутствуют данные по поляризации полос в спектре комб. расс.

Е. Матросов

1966

 $P(CN)_3$ $As(CN)_3$

~~постоянные~~
~~матрицы Вильсона~~
~~матрицы~~

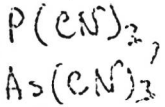
10 Д114. Потенциальное поле и силовые постоянные молекул $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$. Nagarajan G. Potential field and force constants of phosphorus and arsenic tri-cyanides. «Acta phys. Acad. scient. hung.», 1966, 20, № 4, 323—329 (англ.; рез. русск.)

Для пирамидальных молекул типа $X(YZ)_3$ введена ортонормированная сеть симметричных координат, удовлетворяющих определенным преобразованиям и построены F - и G -матрицы Вильсона. На основании известных значений спектроскопич. постоянных для молекул $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$ рассчитаны девять валентных силовых постоянных. А. Осипов

ф. 1966. 102

17

1966



not enough
we were -
K₂

Potential field and force constants of phosphorus and arsenic tricyanides. G. Nagarajan (Univ. of Maryland, College Park). *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* 20(4), 323-9(1966)(Eng). An orthonormalized set of symmetry coordinates satisfying the transformation properties was constructed for a pyramidal $\text{X}(\text{YZ})_3$ mol. model. The F and G matrixes relating to the potential and kinetic energies were derived. The recent vibrational and structural data of P and As tricyanides were applied and in each case 9 valence force consts. evaluated. The equation $|FG - E\lambda| = 0$ postulated by Wilson (CA 34, 295^b; 35, 1280^b) was adopted in the present study, where E is the unit matrix and $\lambda = 4\pi^2 C^2 \nu^2$. Here c is the velocity of light in vacuo and ν the observed fundamental frequency in cm^{-1} . On the basis of the above equation the secular equations giving the normal frequencies in terms of the valence force consts. were constructed with the help of the F and G matrixes; fundamental frequencies and the mol. parameters are given. All the off-diagonal elements were neglected for the sake of convenience and brevity, and only the diagonal elements evaluated by keeping just 9 valence force consts. The obtained values of the valence force consts. in 10^5 dynes/cm.

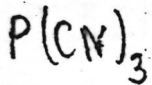
C.A. 1966. 65.5

6318 h - 6319 abc

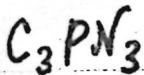
are given for P and As tricyanides. The force consts. in general decrease slightly from P tricyanide to As tricyanide. This indicates that the replacement of the apex atom by an atom of higher at. weight causes lower fundamental frequencies and correspondingly lower force consts. The force const. due to Y-X-Y bending is slightly greater than that of the X-Y-Z bending. The force consts. due to the interaction of stretching modes are similarly slightly greater than those of the bending modes. Reliable data are not available to compare the other consts. of the present study. The data obtained here should prove very helpful in evaluating the vibrational frequencies in other related systems having similar chem. bonds with nearly identical internuclear distances.

A. Kremheller

1967



4 Б429. Исправление авторов к статье: «Кристаллическая и молекулярная структура трицианида фосфора». Emerson K., Britton D. The crystal and molecular structure of phosphorus tricyanide. Erratum. «Acta crystallogr.», 1967, 23, № 3, 506 (англ.)
К РЖХим, 1965, 5Б333.



X. 1968. 4

1969

$P(CN)_3$

Lojko M.S.,
Beers Y.

bp. noem.

Y. Res. Nat. Bevr. Stand.,

A43, N2, 233:

(cu. H2O) III

P(CN)₃

1973

Сравнение

5 Б246. Спектральные исследования трицианидов фосфора и мышьяка: гармонические силовые поля, средние амплитуды колебаний и отнесения колебаний. Cuvin S. J., Ratkje Signe Kjelstrup, Deva-
rajan V., Nayar V., Unnikrishnan Nayar, Aruldas G. Spectroscopic calculations on phosphorus and arsenic tri-
cyanides: harmonic force fields, mean amplitudes of vibration and vibrational assignments. «J. Mol. Struct.», 1973, 17, № 2, 371—375 (англ.)

На основе лит. данных сделано отнесение частот колебаний, к-рое использовано затем для вычисления силового поля молекулы P(CN)₃. Полученные результаты позволили изменить имеющиеся в лит-ре отнесения частот колебаний молекулы As(CN)₃. На основе силовых постоянных P(CN)₃ вычислены средн. амплитуды колебаний и коэф. коррекции перпендикулярных амплитуд (значения K). Е. Матросов

X. 1974 N 5

(+)



P(CN)₃

1973

2 Д215. Спектроскопические расчеты для трицианидов фосфора и арсена: гармонические силовые поля, средние амплитуды колебаний и отнесение колебаний. Cyvin S. J., Ratkje Signe Kjelstrup, Deva-
rajan V., Nayar V. Unnikrishnan, Arul-
has G. Spectroscopic calculations on phosphorus and arsenic tricyanides: harmonic force fields, mean amplitudes of vibration and vibrational assignments. «J. Mol. Struct.», 1973, 17, № 2, 371—375 (англ.)

Из литературных данных о значениях частот колебаний и структурных параметров вычислены значения силовых постоянных, среднеквадратичных амплитуд колебаний, поправки к перпендикулярным амплитудам и величины эффекта сокращения для молекул P(CN)₃ и As(CN)₃. Показано, что при использовании имеющегося в литературе отнесения частот для As(CN)₃ для некото-

41474 N2

8 (11)

рых силовых постоянных и среднеквадратичных амплитуд колебаний получаются значения, которые сильно отличаются от значений соответствующих параметров $\text{P}(\text{CN})_3$. Для 4 частот $\text{As}(\text{CN})_3$ (280, 140, 276 и 406 см^{-1} (E)) предложено новое отнесение, при использовании которого получены близкие значения параметров для $\text{P}(\text{CN})_3$ и $\text{As}(\text{CN})_3$.

М. Р. Алиев

40109.7350
Ch, Ex-C, TE

P(CM)3

96615

1973
1533

геом. химия

Leibovici Claude.

A quantum-mechanical evaluation of
the tilt of the cyano group in difluoro-
cyanamide, cyanodifluorophosphine
and phosphorus tricyanide.

"J.Mol.Struct.", 1973, 18, N 2, 343-345

(англ.) 0019 ОК

002 003

ВИНИТИ

1973

P(CN)₃

141038m Force field, mean square amplitudes of vibration, shrinkage effect, and Coriolis coupling coefficients of phosphorus and arsenic tricyanides. Nair, V. Unnikrishnan; Aruldas, G. (Dep. Phys., St. Thomas Coll., Kerala, India). *Acta Chim. (Budapest)* 1973, 78(4), 393-8 (Eng). Normal coordinate anal. of the vibrational spectra of P(CN)₃ and As(CN)₃ was carried out to det. the force consts., generalized mean square amplitudes of vibration, shrinkage consts., and Coriolis coupling coeffs. The results are discussed in relation to the structure of the mols. The C:N stretching force consts. agree well with that of the pure triple bond values in HCN and CO(CN)₂. The parallel mean square amplitudes of the C:N and Z-C bonds and the Z-C:N chain have comparable values in the 2 mols. But the parallel mean square amplitude of the nonbonded atom pairs and the perpendicular mean square amplitudes of all bonded and nonbonded atom pairs increase greatly from P(CN)₃ to As(CN)₃.

Chem. notes.ViCA 197379 1124① As(CN)₃

⊗

$P(CN)_3$

Оттиск 1402

1973

Силов.
посм.
и.п.

6 Б168. Силовое поле, среднеквадратичные амплитуды колебаний, эффект сокращения и коэффициенты кориолисова взаимодействия трицианфосфина и трицианарсина. Unnikrishnan Nair V., Aruldas G. Force field, mean square amplitudes of vibration, shrinkage effect and coriolis coupling coefficients of phosphorus and arsenic tricyanides. «Acta chim. Acad. sci. hung.», 1973, 78, № 4, 393—398 (англ.; рез. рус.)

Из литературных данных по значениям частот колебаний и структурных параметров вычислены силовые постоянные, средние-квадратичные амплитуды колебаний и постоянные кориолисова взаимодействия для молекул $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$. Отмечено, что амплитуда колебания связи $C \equiv N$ одинакова в обеих молекулах и близка к амплитуде этой связи в $CO(CN)_2$. Значения амплитуд колебаний связей $Z-C$ и групп $Z-C \equiv N$ также близки в обеих молекулах.

М. Р. Алиев

X, 1974

№ 6



$P(CN)_3$

X-13210; ВР-ХВ-78341976

$As(CN)_3$

спектр

К.Р.

(71)

Х. 1976.19

19 Б198. Спектры комбинационного рассеяния трицианидов фосфора и мышьяка $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$. Edwards H. G. M., Ingman J. S., Long D. A. The Raman spectra of phosphorus and arsenic tricyanides, $P(CN)_3$ and $As(CN)_3$. «Spectrochim. acta», 1976, A 32, № 4, 731—738 (англ.)

Описана техника получения чистых образцов $P(CN)_3$ (I) и $As(CN)_3$ (II), а также специальная многоходовая кювета для получения спектров КР высокореакционноспособных в-в в тв. и газ. состояниях и в р-ре. Измерены спектры КР I и II и степени деполяризации линий. Предложено отнесение частот колебаний исходя из молек. симметрии C_{3v} . Обнаруженные в конденсированном состоянии линии 631 и 415 cm^{-1} в спектрах I и II соотв., исчезающие в слабых р-рах в $CHCl_3$, отнесены к вал. кол. связей $P...N$ и $As...N$, образующихся между соседними молекулами, что согласуется с рентгеноструктурными данными об очень коротких расстояниях $P-N$ и $As-N$ в кристаллах I и II. Т. Б. Ченская



У-13210; ВР-ХIV-7834 1976

$P(CN)_3$

$As(CN)_3$

10 Д295. Спектры комбинационного рассеяния трицианидов фосфора и мышьяка $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$.
Edwards H. G. M., Ingman J. S., Long D. A.
The Raman spectra of phosphorus and arsenic tricyanides, $P(CN)_3$ and $As(CN)_3$. «Spectrochim. acta», 1976, А 32, № 4, 731—738 (англ.)

спектры К.Р.

С помощью He—Ne-лазера ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) исследованы спектры комб. рас. кристаллов $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$, а также растворов $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$ в метилцианиде и паров $P(CN)_3$. Интерпретация колебательных частот молекул $P(CN)_3$ и $As(CN)_3$ в области $60\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ проведена в предположении молекулярной симметрии C_{3v} . Установлено, что в конденсированной фазе ближний порядок в расположении молекул устанавливается в результате образования связей $P \dots N$ или $As \dots N$. Библ. 19.

⊠ (+1)

ф. 1976. № 10

$\text{P}(\text{CN})_3$

1984

11 Б1131. Электронографическое исследование молекулы трицианфосфина. Наумов В. А., Нестеров В. Ю., Новиков В. П., Кацюба С. А. «Ж. структур. химии», 1984, 45, № 6, 129—132

Строение молекулы $\text{P}(\text{CN})_3$, изученной ранее в кристалле, исследовано ~~методом~~ газовой электронографии. Повторно проведен колебат. анализ с исправленным отнесением частот, получено силовое поле молекулы, из к-рого рассчитаны амплитуды колебаний и поправки на эффект сокращения. В соответствии с кристаллографич. данными проанализирована возможная нелинейность фрагмента $\text{P}-\text{C}\equiv\text{N}$, к-рый в рамках r_α -структуры оказался линейным. Остальные геометрич. параметры (расстояния r_g , углы r_α) таковы: $\text{P}-\text{C}$ 1,806 (4) Å, $\text{C}\equiv\text{N}$ 1,162 (3), CPC 98,9 (0,9)°.

В. Мاستрюков

М. П., геометр.
структура

Х. 1985, 19, № 11