

PClx

Р.С.З. (критическое пост.)

~~1041~~

Баибуз В.Ф.

421-III-ТКВ

Критические посты

Р.С.З. 1с.

P_2Cl_4 (газ) (АфН)

~~1974~~

424-III-ТКВ

Емельянов А.М.

Энтальпия образования P_2Cl_4
(газ), $\Delta H_f^\circ(P_2Cl_4)$ газ, 3с

Рс⁺(2)(А+Н)

~~1968~~

М17-III-ПКВ

Емельянов А.М.

Потенциал кофизации ради-
кала Рс. - Нс.

$\text{Pcl}^+(2)(\text{AfH})$

~~1371~~

42.1 - III - ТРВ

Емельянов А.М.

Потенциал возбуждения
молекулы Pcl_3 . Зс.

Рсв₂ (2) (4fH)

~~1468~~

420-III-IIIкВ

Емелянов А.М. -

Средство к электроу рави-
кала Рсв₂. - 1с.

$\text{P} \text{Cl}_2(2) (\Delta fH)$

~~1968~~

418-III-III KB

Емельянов А.М.

$\Delta H^\circ_f(\text{P} \text{Cl}_2) - 4 \text{ c.}$

Р Сл 5 (к) (Т_m, ΔH_s)

1971

423-III-ТКВ

Мишкевич С. В.

Температуры плавления и
сублимации и теплота сублимации
пятикислородного кислорода, 5 с.

P₂Cl₄(K)(T_m)

~~1977~~

424-III-IIIKB

Мушкевич С.В.

Температура плавления

P₂Cl₄.

2с.

~~1971~~

$\text{Pb}_3(\kappa, \mu)(T_m, T_b, \Delta H_v)$ 421-III ТКВ

Мизкевич. С. В.

Температуры плавления и кипения
и теплота испарения треххлорис-
того ороссара Pb_3 . 4 с.

Р Сл 3 (мгдк.)

~~1968~~
1968

421-III

Тимофеев Б.И.
Этальны образованы
Р Сл 3 (мгдк.) - Н.с.

РЦБ (мб.)

423-III-IVB ¹⁹⁶⁸

Тимофеев Б. Ч.

Энциклопедия образования

РЦБ (мб.) . - 3с .

РЦ 5 (2)

~~1971~~

Термог. ср.

423-III-ТКВ.

Юнзмант В.С.

Термогидравлические функции

РЦ 5 (раз).

5с.

Р Cl (газ)

Термод. гр:

416-III-ТКВ

Юнзман В.с.

Термодинамические функции

Р Cl (газ). Зс.

~~1971~~

РЦЗ (2)

421-III-ТКВ

Термог. ф.

Монзман В. С.

Термогидаталеские фрукты

РЦЗ (раз). 4 с

11 3412

Pd $5_1 2_1$ (Kp)

1847

Gahours

1. Am. chim. phys. 20, 369 (1847)

Circ. 500

~~E~~ H



PCl_3 (me)

Andrews T. 1848.

"Phylograp. magaz

(ΔH_v ; ΔH_{comb})

1848, 32, 321-39.

Dep-7149-15

357 3462

1853

PCl_3 (P)

Regnault

4. Compt. rend. 36, 676 (1853)

Circ. 500

B.M

111 3408

Passer (Kp)

1863

Déville

2. Compt. rend. 56, 322 (1863)

Circ. 500

~~Sh~~ Sh



10 340⁹

pcles v; (Kp)

1863

Deville

1. Compt. rend. 56, 195 (1863)

Circ. 500

\$h



3410 P. 25, 2: (Kp)

1866

Deville

S. Compt. rend. 62, 1157 (1866)

Circ. 500

\$ 4

W 3400

pc 51 21 (Kp)

1868

Michelhaus

1. Ber. 6. 257 (1868)

Circ. 500

g h



11 3406

PCl₅; 2; (Kp)

1869

Horstmann

2 ~~11~~.Ber.2, 299 (1869)

Circ. 500

4 ~~11~~



W 3405

P_{Cl_5} 2; (Kp)

1869

Naumann

13. Dec. 2, 345 (1869)

Circ. 500

5 M



10 3414

Process; 2. (Kp)

1873

Debray

1 2. Compt. rend. 77, 123 (1873)

Circ. 500

~~E~~, h



15 3399

P Cls; 2; (Kp)

1873

Lurtz

1. Compt. rend. 76, 601 (1873)

Circ. 500

B, H

111 3402 PCE₅; 2; (Kd)

1876

Troost and Hautefeuille
11. Compt. rend. 83, 975 (1876)

Circ. 500

B, J



111 3401

Pcl₅ 2; (Vp)

1876

Troost and Hautefeuille
10. Compt. rend. 83, 333 (1876)

Circ. 500

~~111~~ 3401



~~11354~~

pc_s: 2: (Kpl

1876

113403 Troost

and Hautefeuille

9. Compt. rend. 83, 220 (1876)

Circ. 500

M 18

111 3407 PQ₅; 2; (Kp)

1879

Gibbs

2. Am. J. Sci. 13, 371 (1879)

Circ. 500

E, J

M - ~~1275~~ 48

I882-I886

Thomsen

16. "Thermochemische Untersuchungen",
Barth, Leipzig (I882-I886)

PCl_3 ; μ ; ΔH_f

Circ. 500

B. M.

IE
III 3413

$P_{Cl_5}; 2; (K_p)$

1907

Brill

3.Z.physik.Chem.57, 72I (1907)

Circ.500

M. ~~B~~



P₂ ce_y

BOP-1602-III

1910

T_m

Besson A

Fournier L

C. R. Acad. Sci. 150, p 102

W-3226

PC1₅; 2 ; (Kp)

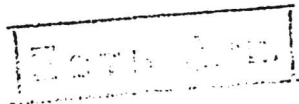
I9I2

Holland C.

1.2.Elektrochem.I8, 234-(I9I2)
-6

Circ. 500

UHO



PCL5

Bp-10005-10
Bp-3189-10

1915

Smith A; Lombard R

(P)

J. Amer. Chem. Soc.

1915, 37, 2055-62

10-3180

CH_3COOH , PCl_5 ; 2; (K_p : 2) 1916

423 Nernst W.

5a 6.2. Elektrochem. 22, 37-8 (1916)

2

2

Circ. 500

5, M



NOTE: IN 1916

III-3188

P Cl₅ - NH₄ Cl; 2 (D)

1916

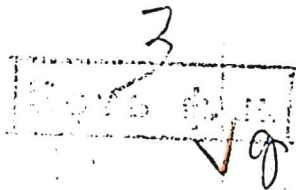
Smith H. and Galvert R.P.

2. J. Am. Chem. Soc. 38, 801-7 (1916)

Hg Cl₂, 2 (P; ΔHg)

Circ. 500

5, in.



PbCl_3

B. O. - B. O. 8 - III

1927

PbBr_3

Biltz

Jeep

T_m, T_b

Z. anorg. Chem. 162, 32 (1927)

III-2512

$\omega(\text{PCl}_3)$

1930

Bhagavantam S.

Indian J. Physics 1930, 5, 35-48

"Raman spectra of some elements
and simple compounds"

C.A., 1930, 5231

BBr_3 ; PCl_3 (Tm) 11 2515 1933

Wiberg E., Schuster E. К. Т. б. К.

Z. anorg. allgem. Chem. 1933, 213,
94-6

"The reaction of phosphorus
trichloride on boron tribromide."

Б

С. А., 1933, 4751

~~1278~~ ~~1278~~ III 1461

1934

Yost D.M. and Anderson T. F

1. J. Chem. Phys. 2, 624 (1934)

P (S); PH_3 ; r; S° ; AsI_3 } (w, r)
 PF_3 ; r; S° ; AsCl_3 }
 PCl_3 ; r; S° ;

Circ. 500

W, M

Est. p. V. 1

φ

$\text{PCl}_3; \Delta F_f; \omega$

1934

Yost D.M., Sherborne J.E.

J.Chem.Physics 1934, 2, 125-7

"The Raman spectrum of arsenic trifluoride, and the molecular constants of arsenic trifluoride, arsenic trichloride and phosphorus trichloride".

C.A., 1934, 2998⁶

~~1610~~ 1610

I935

Kelley

19. U.S. Bur. Mines Bull. 383 (I935)

PCCl_3 ; γ ; ΔH_f° ; T_b ; ΔH_b ;

POCCl_3 ; T_b ; ΔH_b ;

Circ. 500

~~4. K 510~~

4. K 510

PCl_3 (Te)

2652-III

1935

Teodoreanu J.

Bull. acad. sci. Roumaine 1935, 17, 38-40

"Preparation and boiling point of
phosphorus trichloride"

K

idem & 
S-kas

(9)



2
c.a. 1936, 7476⁵

P P₄,
P₂O₃, P₂O₅

Термод.
свойства

Андерсон, Уоси

1936

Anderson T.F., Yost D.M.

J. Chem. Phys., 1936, 4, 529

Термодинамические
свойства соединений
фосфора

Вар-10010

$P(\text{level})$	ΔH_{298}	S_{298}	$\Delta F_{298} = \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta S$
	0	10,55	0
$P_4(\text{gas})$	13 220	66,88	57850
$P\text{Cl}_3(\text{gas})$	-68280	74,7	-64650
$P\text{Cl}_3(\text{liq})$	-75900	52,8	-63570
$P\text{Cl}_5(\text{gas})$	-89316	87,7	-72540
$P\text{Cl}_5(\text{rb})$	-108706	40,8	-77950

P_4

W:

$P - P =$



372 (1)

463 (3)

607 (6)

2,21 Å⁰

$$y = 248 \cdot 10^{-40}$$

1938

 PCl_3 AsPCl_2 PCl_5

139-III-1591

Fischer W., Jüßermann O.

Z. anorg. Chem., 1938, 235, 337

О термическом разложении

II. О переклещивании

 AsPCl_8 Углерод P PCl_5

$$\log P(\text{mm}) = -\frac{16100}{4,52T} + 11,034$$

100 - 158°C

 $T_{\text{кип}} = 432^\circ\text{K}$

Углерод карбон

 $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$



+1

$$\log K_p \text{ for } \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot \text{Cl}_2}{P_{\text{Cl}_2}} = - \frac{20000}{4,52 T} + 1,75 \log T + 6,66$$

(half)

$T_{\text{in}} = 433^\circ \text{K}$ $T_{\text{out}} = 432^\circ \text{K}$ $\Delta H_S (100-180^\circ \text{C}) =$
 $= 16,1 \text{ kcal/mol}$. In chemical engineering, T.E.
 balance, not equilibrium, T_{in} & T_{out}
 and $P_{\text{Cl}_2} \rightarrow P_{\text{Cl}_2}(2)$ (for process) $\Delta H = 15,5 \text{ kcal}$
 $P_{\text{Cl}_2} \rightarrow P_{\text{Cl}_2} + \text{Cl}_2$ $D = 22 \text{ mm}$

III - ~~1277~~ 1593

1938

Yost

1. Proc. Indian Acad. Sci. 8 A, 333 (1938)

PF_3 ; r; C_p° ;

PCl_3 ; r; S° ;

PBr_3 r. S°

Circ. 500

W

NOTES

III - 3288

PCl_5 gaseous (p-Cl)

1940

SbCl_5 ()

Ronault M.

Ann. phys. 1940, 14, 73-147

"Study of molecular ...

CA., 1941, 4260⁶

10

III - ~~1274~~ 1508

I94I

Stevenson and Yost
1. J. Chem. Phys. 9, 403 (I94I)

P_1 ;	r ;	ΔH_f° ;
P_2 ;	r ;	ΔH_f° ;
P_4 ;	r ;	S° ; C_p° ;
PH_3 ;	r ;	ΔH_f° ; S° ;
PCl_3 ;	r ;	S° ;
PCl_5 ;	r ;	ΔH_f° ; S° ;
$POCl_3$;	r ;	S° ;
PBr_3 ;	r ;	S° ;

ЕСТЬ Д. Н.

Circ. 500

$PSCl_3$;

PF_3 ;

r ; S° ;
 r ; S° ;

КО, М Б К

✓ ϕ

2311-III

1942

1913; 1931; (microtype. new)

Gording R., Westrik R.

The Raman spectrum and the
molecular structure of thiophosphoryl
chloride

Rec.trav.chim., 1942, 61, 342

Kelley, bull.592, c.369

PCl_3 ($\checkmark_i$)

1949

Delvaule M.L., Francois F.

International Colloquium on
Raman Effect, Bordeaux 1948;

J.Chim.phys., 1949, 46, 87-97
(in French.)

Raman spectra of phosphorus
trihalides, phosphoryc trihalides,
and thiophosphoryl trihalides

CA., 1950, 44, 10510a

1592-III

Cp (CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , GeCl_4 ,

1949

SnCl_4 , PCl_3 , PBr_3 , POCl_3 , AsCl_3 , SbCl_5)

Weissler A.

J. Am. Chem. Soc., 1949, 71,
1272-1274

Ultrasonic investigation of
molecular properties of liquids

C.A., 1949, 6024h

III - 1071

1950

$\text{AlCl}_3, \text{AlCl}_3, \text{SbCl}_3, \text{AsCl}_3, \text{BaCl}_2, \text{BiCl}_3,$
 $\text{CaCl}_2, \text{CCl}_4, \text{CsCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CoCl}_2,$
 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2, \text{HCl}, \text{FeCl}_2, \text{PbCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{MnCl}_2,$
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{NiCl}_2, \text{FeI}_3, \text{PCl}_5, \text{KCl}, \text{RbCl}, \text{SiCl}_4,$
 $\text{AgCl}, \text{NaCl}, \text{SnCl}_2, \text{TlCl}, \text{SnCl}_2, \text{SnCl}_4, \text{ZnCl}_2$
(ΔF_f)

Villa H.

J. Soc. Chem. Ind. (London), 1950, 69, Suppl. No. I, 59-18

Thermodynamic
chlorides

M, 10

data of the metallic
*The geometry
of the metal-chloride bond.*

1595-III

2 (1913)

1951

СНАТКОВ В.А., КУЗНЕЦОВ А.А.

1951, 21, 438-48

Курн. общ. жизни

СИНХОНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИСТЕМ: ТРИКОРНА, ОРОН.

россрор -

С.А., 1952, 0493h

Pce,
POCe,

Neale E., Williams L. T. D.,

J. Chem. Soc., 1952, 4535 - 6

Тензор упругости Pce, i. Pce,

При расчётах по Landoltstein,

ML и NBS

Полимер

Exp. Data NBS

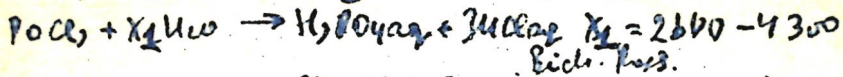
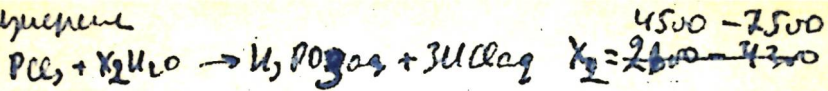
ML Pce, (m) = -144,4 -147,1 -151,0

ML Pce, (m) = -79,6 -76,9 -81,0

+1



Углерод



$$\text{PCCl}_3 \quad \text{Q}_{\text{Og}} = -67,5 \pm 0,2 \quad -65,1$$

$$\text{POCl}_3 \quad \text{Q}_{\text{Og}} = -79,3 \pm 0,2 \quad -72,2$$

Всего в Bich. Ross и NBS основаны на измерениях Thomsen'a. В процессе NBS использовались пересмотренные МК результатов.

1952

~~11-1273~~ 1589

PCes, POces (p)

~~Савченко Т. У.~~

~~Савченко Т. Г.~~, Иларичев В. В., Вол'фкович С. Г.

Zhur. Priklad. Khim., 1952, 25, 652-7

Separation of mixtures of POces and PCes

ECTP

1+2

c. a., 1953, 912 ~~7~~g. $\sqrt{\infty}$

K

546-III

PC1₃ (Vi, 2xy, 4xyz) 1953

Bhagavantam S.

Proc. Indian Acad. Sci., 1953, A37,
N 3, 350-376 (Amu)

Twenty-five years of research on
the Raman effect

PX., 1954, N 3, 14188



1953

B4P-1573-III

PCE₃

(24)

Charney T., Skinner H.A.

PCE₃

(2)

J. Chem. Soc. 1953, 450

PBr₃

(24)

Техническое вещество, полученное в
Ока-Химическом союзе, г. Москва.PBr₃

(2)

По изобретению Technical Impurities

POCl₃

(24)

наимен.

POCl₃

(2)

Muss, 16

POBr₃

(24)

PCE₃(24) -79,4POCl₃(24) -143,8POBr₃

(2)

и-и (2) -74,6

и-и (2) -134,3

PBr₃(24) -46,5POBr₃(24) -110,1

+3

и-и (2) -34,5

POBr₃(2) -95,1

Еще в прох. ион. раствор P₂O₅, PO₃,
то процесс протекает быстрее, т.к. при P₂O₅

63

Основная задача на равновесии Толщина

Толщина измеренная в/д и NBS

Рсв, (м) 7,8

Рсв, (м) 9,5

Горючая

ДМР Рсв,

исчислен ± 1

а Рсв - измеренная
генератором и-х
H₂O₂

В среднем измерено

ДМР(H₂O₂)_{кр} = -306,2 } по NBS

Рсв ДМР(H₂O₂)_{кр} = -232,2

Комплекс измеренных = -67,7 $\pm 0,5$ в среднем с
исчислен NBS и Williams - 67,5 у Толщина - 65,9

Рсв. Толщина измерен - 72,2

- 79,9, а же - 80,4 $\pm 0,4$

Берлин - 74,6, Илья В. -

№296 [Мил, Вуджикс]

[1954]

-74,4 Neale E., Williams L.T.D.

PCl₃

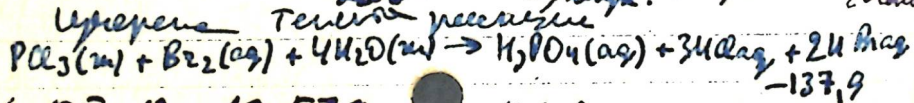
SO₂Cl₂ -93,3 У. Chem. Soc. 1954, 2156-58

SOCl₂ -58,5 Тензор образования трех-
хлористого фосфора, хлористого
водорода в
жидкой сост. циклопроpane и хлористого

тензор
образования

ВОР-1271 - III

$\Delta H_{298}^0 (PCl_3) = -74,4 \text{ ккал/моль}$



X-55-8-13 579

МР для компонентов

Результат вычисления по КВЗ. Величина
 $\text{MR}(\text{PO}_3) = -24,4$ сильно отличается от ~~Факта~~

- 79,6 ккал/моль по уравнению Толсона верно
ошибочна, т.к. величина получена из уравнения
 H_3PO_3 . Уменьшая количество реагента, то
внешне сразу получается H_3PO_4 , которую осно-
вание не 2° гидролизует. $\text{MR}(\text{H}_3\text{PO}_4)$. И
 H_3PO_3 - основная величина не уравнению

Толсона
(уравнение) с использованием
формулы Thompson's по $\text{MR}(\text{H}_3\text{PO}_4)$.

III-1271

Bp - 1271 - III

1954

PCl₃, SO₂Cl₂, SOCl₂ (ΔH_f).

Deale H., Williams L.F.D.

J. Chem. Soc., 1954, 2156-8.

The heats of formation of phosphorus trichloride, sulfuryl chloride, and thionyl chloride.

Ch. A., 1954, 12539c

+0

u

всгб гз.к.

Бурмистров С. А.

1955

РЦ 5

МТХ, 1955, 28, № 4/431-433.

Новый лабораторный способ
получения пятиалюминистого
фосфора алюминированным
красным фосфором в чаше-
ках алюминистого угля.

х-55-21-48403.

РЦ 5

Булатов Е.А.

1955

Химический журнал, 1955, № 11, 534.
См. РИИИ, 1955, 48703.

Новый лабораторный
способ получения пятикис-
лостного дигидрата ароматизированного красной оксидом
железа в четырёхкислотном
уравнении.

Х-56-11-32202.

PcCl_5

Парсонсек.

Рабінер К.

Chem. Primmyst, 1955, 5, N:8,
349-350.

1955

Получение больших коли-
честв PcCl_5 в лаборатории.

к-56-7-18984

Tappue, Neim

1956

PCL₃

Harris G.S., Payne R.S.

J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4613-4616

III-9791-III
BQ-1676-III
BQ

Результаты изучения
изменения географии и био-
логии.

x-57-13-44311.

PCl_3

Борнов, Геск, Бензигер.

1956

Борнов Alexander J., Geske David
H., Baenziger Norman C.

J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78,
No. 1793-1796

Изучение по химии галогенов
и полигалогенидов. VIII. Триосоди-
нение брома к трихлориду
фосфора.

X-57-3-7775.

1574-III
PCl₃ (V_i, шов. мостом.)

1958

Davis P.W., Oetjen R.A.,
J. Molec. Spectrosc., 1958, 2,
II 3, 253-258 ()

АНГЛ.

Спектры нескольких пирамидальных
тригалогенидов в дальней инфракрасной
области.

РЖ., 1959, II 7,
22246

1958

$\text{PCl}_3(\text{T}_m)$; $\text{AsCl}_3(\text{T}_m)$, $\text{POCl}_3(\text{T}_m)$,

$\text{GaBr}_3 \cdot \text{POCl}_3(\text{T}_m)$, $\text{POBr}_3(\text{T}_m)$

Greenwood N.N.

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958,
8, 234-240

Discuss., 240 (*as cited*)

The ionic properties and
thermochemistry of addition
compounds of gallium trichloride
and tribromide

Px., 1959, 26729

M-1287 1598

1958

PCl₅ (Ts)

Helditz L., Feltz A.

Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 293,
115-6, 286-293 (nem.)

Über die Verbindung (PCl₄)(PCl₅Br).

Еств. 2м

K

P.H. Hum. 1958, N17, 56989.

Ф:

B9 1579-III
PCl₃ (P) *B9 - 1519-III*

1960

Holmes R.R.

J. Phys. Chem., 1960, 64, N 9,
1295-1299 (*as is*)

Association equilibrio and
compound formation in the phosphorus
trichlorido-trimethylamine system

PX., 1961, 125477

125477

1623-17

1960

T_D ($SiCl_4$, $POCl_3$, PCl_3)

Нисельсон Л.А., Серяков Г.В.

Д. неорганич. химии, 1960, 5, № 5.

II39-II45

О системах $SiCl_4-PCl_3$; $SiCl_4-POCl_3$
и $SiCl_4-PCl_5$

РХ., 1961, 45337



К

1548-III

PCl₃ (f)

1961

Doyennette L.

J.Chim.phys.et phys-chim.biol.,
1961, 58, N 5, 487-494 (*gaspary*)

Etude du champ de force de
quelques halogenures et oxyhalogenures
de phosphore et determination des
moments dipolaires et des charges
effectives des liaisons de la
molecule d'oxychlorure de phosphore

PX., 1962, 6 109



10

M-1577

$\text{CH}_3\text{OCHCl}_2$ (TB); $\text{ClCH}_2\text{OCHCl}_2$ (TB);

PCL_3 (TB)

1961

Gross H., Rieche R., Höft E.

Chem. Ber., 1961, 94, Nr. 544-550 (chem.)

Über α -Halogenäther. IX. Darstellung von
Chloräthern aus Ameisensäure- bzw. Kohlen-
säureestern.

PH Kun., 1961,

23 H 50

Kap

1 x 3
EOTE ☒ 9

11-1585

$\left. \begin{array}{l} \text{PCL}_3 \\ \text{PCL}_4 \end{array} \right\} \left(C_p, \frac{H-E}{T}, S, \frac{F-E}{T} \right)$

1961

Lorenzelli V.

C. r. Acad. Sci., 1961, 253, N19, 2052-2054

(фрэнс)

Propriétés thermodynamiques du trichlorure de
phosphore entre 273 et 1000°K

PH Xuan, 1962,
175283

10

4

112
10219

1963

 PCl_5
 PCl_3

22 В260. Теплопроводность диссоциирующего пятихлористого фосфора. Chakraborti P. K. Thermal conductivity of dissociating phosphorous pentachloride. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 3, 575—577 (англ.)

На описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1962, 17В297) измерялся коэф. теплопроводности системы $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ при 145° и давл. 151,0, 248,0, 309,0 и 315,0 мм рт. ст., при 160° и давл. 164,5, 289,4, 350,3 и 363,9 мм рт. ст. и при 175° и давл. 180,0, 333,0, 386,3 и 422,5 мм рт. ст. При тех же т-рах и давлениях коэф. теплопроводности были рассчитаны на основе теории, предполагающей наличие локального хим. равновесия (РЖХим, 1958, № 7, 20566; 1959, № 5, 14471). Во всех расчетах для описания межмолекулярного взаимодействия использовался потенциал Леннард-Джонса $\Phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, где r — межмолекулярное расстояние. Константы ϵ и σ для PCl_5 и PCl_3 были вычислены на основании соотношений $\epsilon/k = 1,15 T(\text{кип.})$ и $(2\pi/3)N\sigma^3 = 2,0 V_0$ ($T(\text{кип.})$ — т-ра кипения, V_0 — мол. объем жидкости в точке кипения, k — постоянная Больцмана, N — число Авогадро) и оказались следую-

Теплопровод-
ность

2. 1963. 22

сел. Н. М. Д.

щими: для PCl_5 ϵ/k° $498,2^\circ \text{K}$; $\sigma = 5,91$ А и для PCl_3 $\epsilon/k = 398,7^\circ \text{K}$; $\sigma = 5,28$ А. Необходимые при вычислении коэф. теплопроводности значения мол. конц-ий при различных т-рах и давлениях и значения теплоты р-ции при различных т-рах были рассчитаны на основе известных значений констант равновесия (Holland C. «Z. Elektrochem.», 1913, 18, 234; Nernst W. «Z. Elektrochem.», 1916, 22, 37), а значения удельных теплоемкостей при различных т-рах вычислены из спектроскопич. данных. Рассчитанные значения коэф. теплопроводности хорошо согласуются с эксперим. значениями.

Н. Попов

Pce

B.Ф. - III - 2772
Sandoval A.A.

1963

$T_m, p, I,$

Russ. Abstr, 1963, 24, №4, 1422

$\Delta H_f,$

природное и свойст
ва нестероидного
гипофосфата.

См.
 P_2O_5



1963

$P Cl_3$

Sandoval A. A.,

$T_m, p, I,$

Russ. Abstr., 1963, 24, 4, 1422

$\Delta H_f,$

Приготовление и свойства
четырёххлористого
дифосфора.

см.

P_2Cl_4

2772 - III
A.P. (P_2Cl_4)

1963

Sandoval A.A., Moser H.C., Kiser R.W.
Ionization and dissociation
processes in phosphorus trichloride
and diphosphorus tetrachloride
J. Phys. Chem., 1963, 67, II 1,
124-126 (*anne*)

PX., 1963, 17 642

ΔH_f (PCl_3^+)

2472-III

1963

Sandoval A.A., Moser H.C., Kiser R.W.
Ionization and dissociation
processes in phosphorus trichloride
and diphosphorus tetrachloride
J. Phys. Chem., 1963, 67, N 1,
124-126 (*amw*)

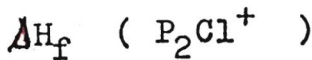
PX., 1963, 17542

10

$\Sigma c/b_p$

2772-III

1963



Sandoval A.A., Moser H.C., Kiser R.W.
Ionization and dissociation
processes in phosphorus trichloride
and diphosphorus tetrachloride

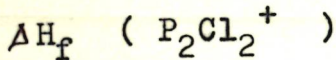
J. Phys. Chem., 1963, 67, N 1,
124-126 (*ann*)

PX., 1963, 17642

EC/Bq

2472-III

1963



Sandoval A.A., Moser H.C., Kiser R.W.
Ionization and dissociation
processes in phosphorus trichloride
and diphosphorus tetrachloride

J. Phys. Chem., 1963, 67, N 1,
124-126 (*amw*)

PX., 1963, 17642

10

Egr. op

$\Delta H_f (P_2Cl_3^+)$

2772-11

1963

Sandoval A.A., Moser H.C., Kiser R.W.
Ionization and dissociation
processes in phosphorus trichloride
and diphosphorus tetrachloride
J. Phys. Chem., 1963, 67, N 1,
124-126 (*amu*)

PX., 1963, 176 42

10

2408

P_2Cl_4

1963

12 В15. Некоторые реакции дифосфортетрахлорида. Lindahl Charles, Jolly William L. Some reactions of diphosphorus tetrachloride. (Summary of a paper). «Univ. Calif. Lawrence Radiat. Lab. /Rept/, 1963, № 10706, 8—9 (англ.)

Изучено взаимодействие P_2Cl_4 с BBr_3 , BCl_3 , BF_3 , B_2H_6 , $Ni(CO)_4$, C_2H_4 при 0° или $\sim 20^\circ$. Наличие взаимодействия обнаружено в случае BBr_3 (получали неидентифицированное белое летучее в-во, т. пл. 54° , и желтое нелетучее твердое в-во), B_2H_6 (при 0° получали H_2 , BCl_3 и $BHCl_2$), $Na(CO)_4$ (при $\sim 20^\circ$ получали CO). По отношению к P_2Cl_4 сила к-т Льюиса изменялась в ряду $BBr_3 > BCl_3 > BF_3$.

А. Каменев

х.1965.12

1963

 P_2Cl_4

22 В6. Получение дифосфортетрахлорида. Sandoval Antonio A., Moser H. C. Preparation of diphosphorus tetrachloride. «Inorgan. Chem.», 1963, 2, № 1, 27—29 (англ.)

Предложено 2 метода синтеза P_2Cl_4 (I) в электрич. разряде. По 1-му методу использовали смесь белого Р и жидкого PCl_3 при 0° . Молибденовые электроды помещали на расстоянии 2 мм от поверхности жидкости. Синтез вели несколько часов, перемешивая PCl_3 , при разряде 4000—7500 в. По 2-му методу над жидким PCl_3 пропускали водород или использовали гомог. газообразную смесь PCl_3 и H_2 (т-ра -78°). Оптимальные условия получения I: мол. отношение газообразных $PCl_3:H_2 = 2:1$, общее давление смеси 5 или 19 мм рт. ст. (при других соотношениях реагентов образуются преимущественно красный Р и PCl_5 или HCl). I идентифицировали по масс-спектрам и спектрам ЯМР. Состав I подтвержден данными хим. анализа.

А. Каменев

х. 1963.22

2472-11

1963

ΔH_f (PCl^+)

Sandoval A.A., Moser H.C., Kiser R.W.
Ionization and dissociation
processes in phosphorus trichloride
and diphosphorus tetrachloride
J. Phys. Chem., 1963, 67, N 1,
124-126 (англ.)

PX., 1963, 17642

1963

Sandoval A. A.

 P_2Cl_4 $T_m, \rho, I,$ ΔH_f

см.

 P_2Cl_4 Diss. Abstr., 1963, 24, or 4, 1422Приготовление и свойства
тетрахлоридов фосфора.

1964

3592

PCl_4F ; PCl_3F_2 ; PCl_2F_3 ; PF_5 (

str.par., t.d.f.) PCl_5

Griffiths J.E., Carter R.P.
J.Chem.Phys., 1964, 41(3),
883-76

Molecular structures of ...

J



P_2Cl_4

(35254)

(UCRL-11189) CHEMISTRY OF DIPHOSPHORUS TETRACHLORIDE (thesis). Charles B. Lindahl (California. Univ., Berkeley. Lawrence Radiation Lab.). Jan. 16, 1964. Contract W-7405-eng-48. 63p.

1964

If a microwave discharge is established in a stream of PCl_3 vapor at 1 to 5 mm pressure, the emerging vapor contains metastable species of remarkably long lifetimes. These species react or disproportionate at cold surfaces to give PCl_5 , PCl_3 , and red and yellow-tan phosphorus-like subchlorides of phosphorus (e.g., P_3Cl). Part of the metastable species remains for at least 3 hr after the initial discharge reaction. A plug of bronze wool placed past the PCl_3 discharge reacts to form $CuCl$. No PCl_5 or red or yellow-tan solids are formed in the subsequent cold traps, but small amounts of P_2Cl_4 are found. The data are consistent with the assumption that the vapor leaving the PCl_3 discharge contains PCl_5 and one or more of the reduced species P , P_2 , or PCl . The presence of the radical PCl_2 in any significant amount is not consistent with the data. Diphosphorus tetrachloride, with a lone pair of electrons on each phosphorus, can react as a monofunctional or difunctional Lewis base. Nickel carbonyl and P_2Cl_4 can react

NSA-1964-
18-19

at 0°C to form a series of compounds whose relative amounts depend upon the relative ratios of the reactants and the CO pressure in the reaction vessel. A large excess of Ni(CO)_4 reacts with P_2Cl_4 to form the yellow-white solid $\text{P}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{Ni(CO)}_3$. In the absence of CO pressure of at least 0.3 atm this material decomposes at 0°C. With equal molar amounts of P_2Cl_4 and Ni(CO)_4 , a yellow solid is formed having the approximate empirical formula $\text{P}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{Ni(CO)}_2$. A polymeric structure $[\text{P}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{Ni(CO)}_2]_x$ with terminal groups of P_2Cl_4 or Ni(CO)_3 is suggested for this material. Large excesses of P_2Cl_4 react with Ni(CO)_4 to form a yellow-brown solid $(\text{P}_2\text{Cl}_4)_2 \cdot \text{Ni(CO)}_2$. If the CO pressure in the reaction vessel does not build up to ≥ 0.7 atm by the evolution of CO in the formation of this compound, the compound continues to react slowly with P_2Cl_4 to yield compounds approaching the compositions $(\text{P}_2\text{Cl}_4)_3\text{NiCO}$ and $\text{Ni(P}_2\text{Cl}_4)_4$ until the CO pressure does reach 0.7 atm. Experiments with PCl_3 , P_2Cl_4 , and Ni(CO)_4 show that P_2Cl_4 can replace PCl_3 in $(\text{PCl}_3)_{4-x} \cdot \text{Ni(CO)}_x$ compounds and that in mixtures of PCl_3 and P_2Cl_4 with Ni(CO)_4 most of the reaction is due to P_2Cl_4 . Thus, P_2Cl_4 is a better Lewis base than PCl_3 ; this is in agreement with an argument based upon the inductive effect. Diphosphorus tetrachloride does not react, or reacts only extremely slowly, at 0° with Fe(CO)_5 , Cr(CO)_6 or Mo(CO)_6 . With BBr_3 at 0°, P_2Cl_4 reacts to yield PBr_3 , BCl_3 , the mixed chloro-bromo-trihalides of phosphorus and boron, and phosphorus subhalides. Boron trichloride and BF_3 do not react with P_2Cl_4 at 0°, which is in agreement with the known Lewis acid trend $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. Diphosphorus tetrachloride reacts with B_2H_6 causing decomposition producing H_2 , BCl_3 , BHCl_2 , and yellow-orange solids indicative of phosphorus subhalides or subhydrides. Because P_2Cl_4 has vacant low-energy d orbitals on each phosphorus, it is also a potential Lewis acid. No reaction was observed between P_2Cl_4 and C_2H_4 , C_2H_2 , or C_3F_8 at 0° or at room temperature. However, reaction between P_2Cl_4 and trimethylamine at temperatures of 0° and -78°C produces large quantities of yellow-orange nonvolatile solids. The apparent products of reaction are $\text{PCl}_3 \cdot \text{N(CH}_3)_3$ and phosphorus. Thus, P_2Cl_4 undergoes reaction both as a Lewis acid and as a Lewis base. However, all reactions except the reaction with Ni(CO)_4 involve rupture of the phosphorus-phosphorus bond in P_2Cl_4 . (auth)

~~4011~~

ВФ-5613-III

1964

SiCl_4 ; BBr_3 ; PCl_3 ; SiH_4 ;

(cr, Z)

Тихонов Ю.Н., Панкратов В.В.

Изв. высш. учебн. заведений. Цветн.
металлургия, 1964, № 5, 95-99

Термодинамика химических реакций в
процессе осаждения и легирования кремния

Ж, М

РХ, 1965, 14 598

F orig.

Есть оригинал.

1965

P₂Cl₄

Chemistry of diphosphorus tetrachloride. Charles Blighe
Lindahl (Univ. of California, Berkeley). *Univ. Microfilms*
(Ann Arbor, Mich.), Order No. 64-13,045, 63 pp.; *Dissertation*
Abstr. 25(7), 3835-6(1965)(Eng). SNDC

C.A. 1965. 62. 11
12736 f

4200

3

1968

$\text{PCl}(\text{CH}_3)_2$; PCl_2CH_3 ; PCl_3 ; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; ()

Goubeau J., Baumgartner R.,

Koch W., Muller U.

Z. anorgan. und allgem. Chem., 1965, 337,

N3-4, 174-182

Die Schwingungsspectren der ...

J

orig.

PX, 1966, 4 195

Рсвз, As свз, Sвсвз (Ткр, Тар, Тм)³

1965

XIII 1905

Кисельсон Л.А., Мозурев В.В., Соколов Т.Д.

Ил. корркт. химии, 1965, 10, №3, 592-595

Критические параметры трихлоридов
фосфора, мышьяка и сурьмы.

РМХ хим., 1965,

156580

Ил

Олм Мх



PCl_3

Wada G.

1965

D-5

Фиссертауш.

(ΔHf)

Масс спектрометрия.
исследования...

$\text{SiO}_2, \text{SiH}, \text{SiF}, \text{SiCl}_2, \text{Si}_2, \text{SiCl}_3, \text{SiF}_3, \text{SiCl}_4, \text{SiF}_4, \text{PCl}, \text{PC}, \text{P}_4\text{O}_6, \text{P}_4\text{O}_8, \text{P}_4\text{O}_{10},$
 $\text{FOF}_3, \text{PF}_5$ ($\text{C}^0, \text{H}^0-\text{H}^0, \text{S}^0, \Phi^*$) 1967

Антонов А.А., Маслов П.Г., XIII 994

Ж. Прикл. Химии, 1967, 40 (12), 2787-92

Физико-химические свойства серы
газообразной, соединенной с другими
материалами. Ю.Ф. СА, 1968, 68, 14, 6332

PF_2Cl , PCl_2F , PF_2Br , PBr_2F , PCl_2Br , 13 1967
 PBr_2Cl (φ , 5° , $\text{H}-\text{H}_0$, $1\text{G}-\text{H}_0/\tau$) XIII 449

Nagarajan G., Doring J. R., Müller R.

Monatsh., Chem., 1967, 98, N4, 1545-1553 (1967)

Mittlere Schwingungsamplituden, thermodynamische Funktionen
und molekulare polarisierbarkeiten von gemischten
Phosphorhalogeniden des Typs PX_2Y

PH. Chem., 1968

125533

CA 1968

19

10

(φ)

ВР-ХИИ-53

1968

PCL₅

17 Б676. Теплота гидролиза пентахлорида фосфора и теплота образования водной ортофосфорной кислоты. Birley G. I., Skinner H. A. Heat of hydrolysis of phosphorus pentachloride, and heat of formation of aqueous orthophosphoric acid. «Trans. Faraday Soc.», 1968, 64, № 12, 3232—3234 (англ.)

С помощью калориметра с изотермич. оболочкой измерена теплота гидролиза кристаллич. пентахлорида фосфора при 25°, равная —129,90 ккал/моль. Эта величина вместе с теплотой образования пентахлорида фосфора, $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} = -106,0$ ккал/моль, дает теплоту образования $\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}, \text{H}_3\text{PO}_4, 100 \text{ H}_2\text{O}) = -309,80 \pm 0,35$ ккал/моль.

Е. А. Мирошнинченко

ΔH_f

+1

X. 1969. 17

M

PCl₅

BP - XVII - 53

1968

23683j Heat of hydrolysis of phosphorus pentachloride and heat of formation of aqueous orthophosphoric acid. Birley, G. I.; Skinner, Henry A. (Univ. Manchester, Manchester, Engl.). *Trans. Faraday Soc.* 1968, 64(12), 3232-4 (Eng). Measurements of the heat of hydrolysis of cryst. PCl₅ at 25° are reported. In conjunction with the available standard heat of formation of PCl₅, cryst., ($\Delta H_f^\circ = -106.0$ kcal./mole), the hydrolysis measurements lead to $\Delta H_f^\circ[\text{H}_3\text{PO}_4, (\text{in } 100 \text{ H}_2\text{O})] = -309.80 \pm 0.35$ kcal./mole. RCTD

ΔH

unpublished

+1

C. A. 1969. 70. 6

☒

SiCl_4 , CH_3 , PCl_3 , POCl_3 (р, ΔH , T_e) 1968
XIII 1433

Наргисов С.К., Мирзайев В.А., Изуменов И.К.

Изв. выс. шк. АН СССР, Сер. Хим. Наук,
1968, (4), 32-40.

~~Везде есть~~

Равновесия гетеро-на в смеси
метилфторсилан - фторид водорода
и оксидов хлора.

СД 1968, 70, 1461665н

1968

VI-5683

TiCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 , ZnCl_2 ,
 ZnBr_2 , HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , PCl_3 ,
 PBr_3 , POCl_3 , PSF_3 (ΔHf)

Kiser R. *W.*, Dillard J.G., Duger D.L. *g*✓

Advan. Chem. Ser. No 72, 153-80, 1968,

Mass spectrometry of inorganic halides.

M, J, F CA, 1968, 68, N24, 108088q

I 968

$\text{P}\ddot{\text{O}}_5$ (мб.). ●

423-III

Миснофес Б.И.

Литературное образование $\text{P}\ddot{\text{O}}_5$ (мб.),

Н.обз.

Зс.

1968

PCl_3 (жидк.) 

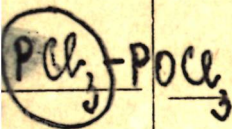
421-III

Мисюфеев Б.И.

Итальянские образования PCl_3 (ж.),
4с.

Н.обз.

1969



$$P, T_b$$

95486r Liquid-vapor equilibrium in a phosphorus trichloride-phosphoryl chloride system. Igumenov, I. K.; Kharchenko, S. K.; Mikhailov, V. A. (Inst. Neorg. Khim., Novosibirsk, USSR). *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 1969, 42(7), 1662-3 (Russ). The relation between the b. ps. of PCl_3 - POCl_3 mixts. and the vapor pressure at 180-760 mm. Hg was measured by using a Swietoslowski ebulliometer. The values of the limiting activity coeffs. at isobaric and isothermal conditions were detd. By using the van Laar equation and the values of the detd. consts., the pos. deviations from ideal behavior in the studied system can be described. The relation of the relative volatility α to the compn. of the system at 760 mm. Hg for the α evaluated from the measured data and the α calcd. from the Hildebrand equation was compared. The Hildebrand equation cannot be used for describing the PCl_3 - POCl_3 system as it can, for example, in the case of the MeSiCl_3 - PCl_3 system.

Monika O. Kasparova

E.A. 1969

H. 20

+1



1971

 PCl_3

14 Б696. Диаграмма состояния и природа расплавов системы PCl_5-PCl_3 . Чиканова М. К., Лаптев Д. М., Воронцов Е. С. «Ж. неорганической химии», 1971, 16, № 3, 850—852

Методом ДТА исследована система PCl_5-PCl_3 . Компоненты неограниченно растворимы в жидк. и нерастворимы в тв. состоянии. На диаграмме состояния PCl_5-PCl_3 имеется протяженный участок почти линейной зависимости температуры начала кристаллизации от состава. Эвтектика вырождена в сторону низкотемпературного компонента PCl_3 ($t_{пл} = -94^\circ$). Показано, что расплав PCl_5-PCl_3 построен из молекул PCl_5 и PCl_3 и его св-ва описываются теорией регулярных растворов.

Резюме

 T_m

X. 1971. 14

13 15

XIV 1508

1971

БаРСел₈(х), РСел₅(х) (Т_т, Т_г)

Иканова М.К., Воронцов А.Е.

Ж. неорг. химии 1971, 16, №5, 1458

Химические реакции в смеси BaCl₂·H₂O

СА 75 №8, 53940 т 1971

Р

В

Б.

В

Всцз, Рсцз (ΔG) 13,15 XIII 1941 1971

Евдокимов В.И., Кренив В.А.

В сб. "Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводн. материалов". Новосибирск, "Наука", 1971,

204-207. Термодинамическое рассмотрение поведения примесей при реакции восстановления тетрахлорида кремния водородом.

РЖ Хим., 1972

85952



7

М (Ф)

1971

 PCl_5

16 Б456. Уточнение структуры и исследование тепловых колебаний в твердом хлориде пентавалентного фосфора. Preiss H. Strukturverfeinerung und Untersuchung der thermischen Schwingungen am festen Phosphor(V)-chlorid. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1971, 380, № 1, 51—55 (нем.; рез. англ.)

стр.-мат

Предпринято трёхмерное уточнение (по данным рентгенограмм Вейсенберга, λ Mo, МНК, анизотропное приближение, $R=12\%$) структуры PCl_5 . Параметры тетрагон. решетки: a 9,22, b 7,44 Å, ф. гр. $P4/n$. Структура построена из тетраэдрич. катионов PCl_4^+ и октаэдрич. анионов PCl_6^- (межатомные расстояния $\text{P}-\text{Cl}$ 1,90—2,16). Анализ анизотропных т-рных поправок показал, что тепловое движение атомов Cl происходит главным образом в направлении, перпендикулярном связи $\text{P}-\text{Cl}$.

С. В. Рыкова

X. 1971. 16

Pcl_3

Pcl_3^+

Pcl_x

(ΔH_f)

Comma 95831 1972

Head A. J.

Phosphorous compounds.

Comput. Anal. Thermo-
chem. data. CATCH tables.

Univ. Sussex, Brighton,
Sussex, ● 1972

PCL₅

1972

49095j Mass-spectrometric study of the transport of a rare earth orthophosphate by phosphorus pentachloride. Oplovskii, V. P.; Popkina, E. A.; Agafonov, I. L. (Inst. Obshch. Neorg. Khim. im. Kurnakova, Moscow, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1972, 8(11), 1933-7 (Russ). In a study of the prepn. of single crystals of Sc and La orthophosphates by chem. transport, using PCl_5 as the transporting agent, mass spectra of POCl_3 and PCl_5 , and some data on the mass spectrum of ScCl_3 were obtained. Vaporization of LaCl_3 from a quartz Knudsen cell, positioned near the ionization chamber, was investigated. The relative amts. of PCl_5 (or $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$), LaCl_3 (ScCl_3), and POCl_3 in the temp. region in which the reaction takes place were detd. The previously proposed reaction mechanism was confirmed.

S. A. Mersol

C.A. 1973, 78, N8

X

(43) POCl_3 , ScCl_3
 LaCl_3

Рсв₅

(K_p, ДН)

(S, ДНф)

X-1973-23

✓ 23 Б809 Деп. Диссоциация, сублимация и устойчивость пентахлорида фосфора. Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. (Редколлегия «Ж. физ. химии» АН СССР). М., 1972. 14 с., библиогр. 7 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ № 4740—72 (Деп. от 24 авг. 1972 г.)

Приведены результаты тензиметрич. изучения процессов диссоциации и сублимации PCl_5 (I), полученные статич. методом с кварцевым мембранным нуль-манометром. Изменение константы равновесия процесса диссоциации I с т-рой описывается ур-нием: $\lg K_p (\text{мм}) = (15,91 \pm 0,15) - (4655 \pm 73)/T - 1,485 \lg T + 1,42 \cdot 10^{-3}T + 1,475 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2}$; $\Delta H_{298}^\circ = 19,98 \pm 0,33$ ккал/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 39,15 \pm 0,69$ э. е. Зависимость парц. давл. насыщ. пара I от т-ры имеет вид: $\lg P_{\text{PCl}_5} (\text{мм}) = (26,16 \pm 0,30) - (4370 \pm 120)/T - 5,033 \lg T \cdot \Delta H_{298}^\circ = 17,0 \pm 1,2$ ккал/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 39,5 \pm 3,0$ э. е. Рассчитаны станд. термодинамич. характеристики газ. и тв. I: ΔH_{298}° (I, газ.) = $-86,8 \pm 0,8$ ккал/моль; ΔH_{298}° (I, тв.) = $-103,8 \pm 2,0$ ккал/моль; S_{298}° (I, тв.) = $47,8 \pm 3,4$ э. е.

Автореферат

1472

XIII

2152-XIII

Вр

PCL₅

XIII - 204 - ВЗ

1973.

7 E901. Теплоемкость твердого пентохлорида фосфора между 4 и 150° К. Природа перехода при 102° К. Chihara Hideaki, Nakamura Minoru, Masukane Kazuyuki. Heat capacity of solid phosphorus pentachloride between 4 and 150° К. Nature of the transition at 102° К. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1973, 46, № 1, 97—100 (англ.)

T_{tz}

В адиабатич. калориметре между 4 и 150° К исследована теплоемкость двух образцов P₂Cl₁₀. Получено, что в образце, содержащем большое кол-во дефектов, фазовый переход в районе 102° К почти не проявляется. Теплота перехода равна 148 ± 3 дж/моль, а энтропия — $4,67 \pm 0,03$ дж·моль⁻¹·°К⁻¹. Проведена теоретич. оценка характера изменения теплоемкости с учетом стремления аггионов PCl₆ изменять свою равновесную ориентацию с температурой.

В. Е. Зиновьев

Ф. 1973. № 7

P_2Cl_{10}

(ср)

14 5700. Теплоемкость твердого пентахлорида фосфора в интервале 4—150° K. Природа перехода при 102° K. Chihara Hideaki, Nakamura Minoru, Masukane Kazuyuki. Heat capacity of solid phosphorus pentachloride between 4 and 150° K. Nature of the transition at 102° K. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1973, 46, № 1, 97—100 (англ.)

Образцы пентахлорида фосфора P_2Cl_{10} получены фракц. вакуумной сублимацией коммерч. продукта с осаждением сублимата при комн. т-ре (образец I) и при т-ре жидк. азота (образец II). В адиабатич. калориметре измерены теплоемкости образцов P_2Cl_{10} в интервале 4,6—134,2° K (образец I) и 55—150° K (образец II). Результаты измерений C_p для обоих образцов согласуются между собой <85° K и >107° K. Обнаружено, что в области аномального хода C_p (85—107° K) теплоемкость образца II больше теплоемкости образца I и эта разность достигает величины 5,23 дж/моль·град при 102° K. Нормальная часть теплоемкости рассчитана по эксперим. величинам межионных колебаний ионов PCl_4^+ и PCl_6^- с использованием ур-ния Эйнштейна. Определены теплота фазового перехода при $102,0 \pm 0,2^\circ K$ $\Delta H = 148 \pm 3$ дж/моль и энтропия перехода $\Delta S = 1,67 \pm 0,03$ дж/моль·град.

П. М. Чукуров

1973

XIII - 204-39

x. 1973

N 14

P_2Cl_{10} 76.

XIII-204-BP

1973

(Cp) ~~†~~89332r Heat capacity of solid phosphorus pentachloride between 4° and 150°K. Nature of the transition at 102°K. Chihara, Hideaki; Nakamura, Minoru; Masukane, Kazuyuki (Fac. Sci., Osaka Univ., Toyonaka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1973, 46(1), 97-100 (Eng). Molar heat capacity of solid P_2Cl_{10} was measured between 4° and 150°K with an adiabatic calorimeter, with particular attention to the phase transition at $102.0 \pm 0.2^\circ K$. The heat and entropy of the transition were $148 \pm 3 \text{ J mole}^{-1}$ and $1.67 \pm 0.03 \text{ J degree}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. Shape and magnitude of the anomalous heat capacity depend on the method of prepn. Anomaly in the heat capacity begins at about 75°K, rises gradually to a max. of $9.12^\circ \pm 0.08^\circ \text{ J degree}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ at 102.0°K and tails off at about 110°K. The shape of the excess heat capacity curve can be explained satisfactorily by the librational soft-mode theory which assumes that PCl_6 anions tend to change equil. orientation with temp.

C.A. 1973, 78 N14

$[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$ ВР-ХИ-2070 1973

14 Б924. Фазовый переход в ионной модификации пентахлорида фосфора $[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$. Изучение ядерного квадрупольного резонанса ядер хлора. Chihara Hideaki, Nakamura Nobuo. Phase transition in the ionic modification of phosphorus pentachloride, $[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$. Chlorine nuclear quadrupole resonance study. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1973, 46, № 1, 94—96 (англ.)

С помощью ЯКР измерений по хлору-35 исследованы ионные кристаллы $[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$. Обнаружено десять резонансных линий и изучена их температурная зависимость выше и ниже температуры превращения второго рода при 102° К. Расщепление резонансных линий в низкотемпературной фазе происходит единообразным способом. Получен-

(T_{t2})

102°

2. 1973 № 14

ные данные использованы для объяснения структуры и механизма превращения. Зависимость ЯКР частот от T -ры может быть объяснена на основе теории либрац. мод, к-рая базируется на ангармонич. взаимодействии между этими модами, соотв-щими ионам или молекулам. Отмечено, что фазовый переход вызывается переориентацией групп PCl_6^- вокруг осей, перпендикулярных осям симметрии. Предположено, что ангармонич. взаимодействие мод в PCl_6^- играет главную роль в процессах упорядочения, а расщепление резонансных линий PCl_4^+ является результатом второго порядка.

Г. Л. Апарников

P_2Cl_{10}

XIII 2424

1973

(ΔH_{tr})

75140f Phase transition associated with a soft mode of molecular libration in crystals. Chihara, Hideaki; Nakamura, Nobuo; Tachiki, Masashi (Fac. Sci., Osaka Univ., Toyonaka, Japan). *J. Chem. Phys.* 1973, 59(10), 5387-91 (Eng). A simple theory is presented to account for phase transitions of mol. crystals that accompany a small entropy change and occur over a wide temp. range; for example, P_2Cl_{10} undergoes a transition that extends from 75 to 110°K with an entropy change of 1.67 J °K⁻¹ mole⁻¹. The theory assumes that mols. gradually change their orientation with temp. at the expense of an increase in the potential energy, which is counterbalanced by an increase in entropy resulting from a change in frequency of librational

C.A. 1974. 80. N14

1

modes coupled anharmonically to the uniform tilt of the mols.
The theory predicts first or 2nd order transitions of small entropy
change depending on the shape of the potential energy curve.

PCL₅

XIII - 2324

1973

141087f Dissociation, sublimation, and stability of phosphorus pentachloride. Polyachenok, L. D.; Polyachenok, O. G. (Beloruss. Tekhnol. Inst. im. Kirova, Minsk, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1973, 47(2), 498 (Russ). Addnl. data considered in abstracting and indexing are available from a source cited in the original document. The equil. const. of the reaction $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ is given at $T = 298\text{--}480^\circ\text{K}$ by $\log K_p = (15.91 \pm 0.15) - [(4655 \pm 73)/T] - 1.485 \log T + 1.42 \times 10^{-5} T + 1.475 \times 10^4 T^{-2}$. The thermodyn. functions of the reaction at 480 and 298°K, resp., are: ΔH° , 19.62 and 19.98 (± 0.33 kcal/mole); ΔS° , 38.23 and 39.15 (± 0.69 entropy units). The partial pressure of PCl_5 is given by $\log p_{\text{PCl}_5} (\text{mm Hg}) = (26.16 \pm 0.30) - [(4370 \pm 120)/T] - 5.033 \log T$. Thermodyn. functions for sublimation at 390 and 298°K, resp., are: ΔH° , 16.10 ± 0.5 and 17.0 ± 1.2 kcal/mole, ΔS° , 36.9 ± 1.4 and 39.5 ± 3.0 entropy units.

L. Kuca

 $K_p, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$

C.A. 1973, 78 N22

PCl_3

1973

(ΔHf)

Yushin A.S., et al.
Zh. Fiz. Khim., 1973, 47(7),
1828-31.

● (сущ. BF_3 ; I)

PCl₅

XIII - 282/

1974

5 Б871. Энтальпия образования пентахлорида фосфора. Расчет энтальпии образования водного раствора ортофосфорной кислоты. Barnes D. S., Pilcher G., Pittam D. A., Skinner H. A., Todd D. The enthalpy of formation of tungsten hexacarbonyl. «J. Less-Common Metals», 1974, 38, № 1, 53—58 (англ.)

Калориметрически измерена энтальпия р-ции $P(\alpha, \text{тв.}) + 5/2 \text{Cl}_2 (\text{газ.}) = \text{PCl}_5 (\text{тв.})$ и рассчитана станд. энтальпия образования $\text{PCl}_5 (\text{тв.})$ при 298 К $\Delta H^\circ = -106,08 \pm 0,07$ ккал/моль. Сочетанием полученной величины с лит. данными по энтальпии гидролиза PCl_5 рассчитана станд. энтальпия образования $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq.}, 100 \text{ H}_2\text{O})$ $\Delta H^\circ = -309,88 \pm 0,36$ ккал/моль. Из резюме

Х. 1975 № 5

PCl₅

(ΔH_f)

Summa 2837
B9 - XIII - 300/
4 - 7099

1974

SCHUMM, R. H., PROSEN, E. J., WAGMAN,
D. D. (NBS, Inst. Mat. Res., Washington,
D. C., 20234 USA): Enthalpy of formation
of phosphorus pentachloride; derivation
of the enthalpy of formation of aqueous
orthophosphoric acid. J. Res. Nat. Bur.
Stand. A 78 (1974) 375

Therm anal " 1975 8
N1, 201-228

PCl_5 (crystal) (ΔH_f°) XIII 3001 1974.

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$ (ΔH_f°).

Schumm R. H., Prosen E. J., Wagon D. D.,

J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A,
1974, 78 (3), 375-86.

Enthalpy of formation PCl_5 . Derivation
of the enthalpy of formation of H_3PO_4
C. A. 1974.81/v8.42296d u, B R (car)

PCl_3

PBr_3

критич.
парам.

Отпуск Вен, N 5

1974

24 Б860. Критические параметры трихлоридов и трибромидов фосфора, мышьяка и сурьмы. Сладков И. Б., Шмелева В. И. (Редколлегия «Ж. физ. химии» АН СССР). М., 1974. 13 с., ил., библиогр. 11 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 30 июля 1974 г. № 2121—74 Деп)

Визуально-политермическим методом определены крит. т-ра (погрешность 0,5%) и крит. объем (погрешность 2%) трихлоридов фосфора (I), мышьяка (II), сурьмы (III) и трибромидов фосфора (IV). Методом сравнительного расчета определены крит. т-ра (погрешность 2%) трибромидов мышьяка (V) и крит. объемы (погрешность 5%) трибромидов мышьяка и сурьмы (VI). Крит. т-ра (в °K) равна соотв.: I 564, II 653, III 798, IV 711, V 785. Крит. объем (в см³/моль) равен: I 237, II 246, III 254, IV 294, V 298 и VI 300. Полученные результаты хорошо согласуются с оценкой крит. параметров по методу Питцера.

Автореферат

(+5)

☒ 24.60
XIII

Х. 1974. N 24

PCl_3

PBr_3

1975

145403m Critical parameters of phosphorus, arsenic, and antimony trichlorides and tribromides. Sladkov, I. B.; Shaneleva, V. I. (Leningr. Politekh. Inst. im. Kalinina, Leningrad, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1975, 49(1), 260 (Russ). Addnl. data considered in abstracting and indexing are available from a source cited in the original document. The crit. temp. and crit. vol. were detd. The values were in good agreement with calcd. data.

M. Hubik

(Ter; Ver)

AsCl_3 AsBr_3

SbCl_3 SbBr_3

PBr_3

(+5)

⊗

C. D. 1975. 82. N22

PC₃

1977

Baker J. et al

v. II; p. 510

298-348(x)

348-1000(x)

enc. Ag-I

PCL₅ (76)

1977

ΔH_f

87: 175306c Spectroscopic and thermodynamic investigations of group V halides. Finch, Arthur (Dep. Chem., R. Holloway Coll., Egham, Engl.). U. S. NTIS, AD Rep. 1977, AD-A041491, 31 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Gov. Rep. Announce. Index (U. S.) 1977, 77(19), 101. The prepn. and spectroscopic characterization of some mixed halogen and mixed halogen-cyanide compds. of P(V) are reported. Two solid-state forms of PCl₅ were investigated by differential scanning calorimetry. Soln. reaction calorimetry was used to measure the std. enthalpies of formation of several cryst. compds.

C.A. 1977. 87. V22

PCl_3

1947

Hein K. et al.

Neue Muehle 1947
2217) 386-9 (Ger).

(Kp)

(see P₄; I)

PCL₅

1977

Hein K. et al.

Neue Huette 1977,
2217), 386-9 (Ger)

(Kp)



(see P₄; D)

PCl_4^+

omnium 5765 1974

Jolly W. L.; et al.

(ΔH_f)

Int. J. Mass. Spectrosc.

and Ion Phys., 1974,

25, 27-37

1974

PCl_3^+

Rosenstock H. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1974, 6. Suppl. N1, p 1-460

T. G.
CB Ca

PCl_2^+

1977

Rosenstock M. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. no. 1, p 1-860

T. G.
Ciba

1974

P_2Cl^+

Rosenstock H. H. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,

1974, 6. Suppl. No. 1, p 1-460

T. G.
et al

$P_2 Cl_2^+$

1974

Rosenstock H. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1974, 6. Suppl. N1, p 1460

T. G.
CB6a

1977

$P_2 Cl_3^+$

Rosenstock H. H. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. v1, p1-460

T. G.
cb ba

PCC +

1977

Resenstock M. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. n1, p1-462

T.G.
eb ba

$P_2Cl_4^+$

1977

Rosenstock M. H. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. N1, p 1-461

T.G.

CBba

1978

PCl_3
 PBr_3
 AsCl_3

7 Б413. Структурное исследование при низкой температуре тригалогенидов PCl_3 (133° K), PBr_3 (193° K) и AsCl_3 (253° K). Enja lbert Renée, Galy Jean. Etude structurale à basse température des trihalogénures PCl_3 (133 K), PBr_3 (193 K) et AsCl_3 (253 K). «C. r. Acad. sci.», 1978, С 287, № 7, 259—260 (франц.; рез. англ.)

Проведено низкот-рное рентгенографич. исследование (дифрактометр, λ Mo, низкот-рная камера) соединений PCl_3 (I) (при т-ре 133° K), PBr_3 (II) (193° K) и AsCl_3 (III) (253° K) — жидкостей в обычных условиях. Па-

(Tm)

(+2) 



2.1949/172

параметры ромбич. решеток: I a 8,15, b 9,41, c 6,09 Å, ρ (выч.) 1,96, ф. гр. $R\bar{3}m$, т. пл. 161°K ; II 8,014, 10,026, 6,444 Å, 3,47, $R\bar{3}m$, т. пл. 233°K ; III, 9,466, 11,335, 4,289 Å, 2,62, $P2_12_12_1$, т. пл. $264,5^\circ\text{K}$. Структуры II и III уточнены МНК, для I $R=0,034$ (366 отражений), для II $R=0,036$ (682 отражения). Атомы М ($M=\text{P}$ или As) в структурах II и III находятся в окружении из 6 атомов X ($X=\text{Br}$ или Cl), располагающихся по вершинам тригон. призм, дополненных в случае II еще двумя, а в случае III — тремя атомами X (межатомные расстояния М—X в II 2,20, 2,43 Å; в III 2,161, 2,166 Å). Значения межатомных расстояний М—X отвечают ковалентным связям. Угол ХМХ для II равен $100,5^\circ$, для III $97,7^\circ$. Параллельное исследование методом квадрупольного ядерного резонанса однозначно подтвердило для I и II центросимм. ф. гр. $R\bar{3}m$.

С. В. Соболева

PCL5

Koga Yoshikata

1978

Collect. Phenom., 1978, 3, n1, 1-8,

(Cp)

(cu. CuFe_2) I

$\text{PCl}_5 [\text{T}_{12}]$

1919

Cabay R., Whalley E.

XIII-5567

J. Chem. Phys., 1919, 10, n12, 5534.

The ionization of PCl_5 in the solid state
under pressure. I. Phase diagram of phosphorus
pentachloride.

$\text{PCl}_5 (T_h, T_m, \Delta H_h)$

1979

Cahay R., Whalley E. XIII-5567

J. Chem. Phys., 1979, 70, N12, 5534-5538 (4422)

The ionization of PCl_6^- in the solid state
under pressure. I Phase diagram of
phosphorus pentachloride.

RH Kenn, 1980

45946



PCl_3

1979

(P)

8 Б829. О равновесии пар — жидкость в источнике PCl_3 при температуре $-40 \div -25^\circ \text{C}$. Дидора Н. Ф., Румянцев Ю. М. «Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н.», 1979, № 14/6, 14—16 (рез. англ.)

Методом потока изучалось равновесие пар — жидкость в источнике PCl_3 типа барбатера при низких т-рах. В интервале скоростей потока 1—2,5 л/ч указанный источник обеспечивал квазиравновесные условия насыщения газа-носителя парами PCl_3 . В этих условиях измерено равновесное давл. пара PCl_3 для ряда т-р в интервале $-40 \div -25^\circ$. Результаты близки соотв-щим величинам, рассчитанным по ур-нию $\lg P = 22,74 - 2370/T - 5,14 \lg T$, к-рое получено ранее в лит-ре для т-р $0-68^\circ$. Резюме

Х. 1980 № 8

PCl_3

1979

(P)

2: 135641c Vapor-liquid equilibrium for phosphorus tri-
chloride from -40 to -25°C . Didora, N. F.; Rumyantsev, Yu.
M. (Inst. Neorg. Khim., Novosibirsk, USSR). *Izv. Sib. Otd.*
Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1979, (6), 14-16 (Russ).
The vapor pressure of PCl_3 was measured by flow method at low
temps. The gaseous phase is in equil. with liq. PCl_3 at the gas
flow rate 1-2.5 L/h. Exptl. data are in good agreement with
equation $\log P = 22.74 - (2370/T) - 5.14 \log T$ at 273-341 K.

C. A. 1980, 22, N16

PCl_3

XIII - 5549

1949

У 24 Б400. Кристаллическая структура трихлорида фосфора при -110° . Hartl Hans, Rama Michael. Die Kristallstruktur von Phosphortrichlorid bei -110°C . «Z. Naturforsch.», 1979, B34, № 7, 1035—1036 (нем.; рез. англ.)

Проведено рентгенографич. определение структуры (методы Вейсенберга и дифрактометра, низкот-рная съемка при -110° , прямой метод определения знаков структурных амплитуд, МНК, анизотропное приближение, $R=4\%$ для 503 отражений) кристаллов соединения PCl_3 с т. пл. $-90,1^\circ$. Параметры ромбич. решетки: (при -110°): a 8,129, b 9,400, c 6,090 Å, ρ (выч.) 1,96, $Z=4$, ф. гр. $R\bar{3}m$. Структура построена из молекул PCl_3 , представляющих собой уплощенную тригон. пирамиду ($\text{P}-\text{Cl}$ 2,039 Å) с симметрией C_s (лишь незначительно отклоняющейся от идеальной симметрии C_{3v}). Молекулы упакованы слоями, параллельными плоскости ac , причем в соседних слоях тригон. пирамиды имеют ан-

$T_m = 183,1 \text{ K}$
 T_m ,
кристалл.
структ.

2.10.70, 124

тип параллельную ориентацию. Между собой слои связаны слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием между атомами Cl. Координация Р за счет атомов Cl соседнего слоя дополняется до искаженной тригон. призмы. Проведено сравнение угловых характеристик $ClMCl$ в тригонально-пирамидальных молекулах MCl_3 в различных соединениях (I, $SbCl_3$, NCl_3 и др.); угол $ClPCl$ в I ($100,07$ и $100,19^\circ$) хорошо укладывается в рамки известных значений углов $ClMCl$. С. В. Соболева

PCl_3 Hartel H. Rama M. 1979
Z. Naturforsch., 1979, B34, 8, 1035

$$T_m = 183, \pm 1 \text{ K}$$

$\text{P}\text{Cl}_6 [\text{Tt}_2]$

1980

Cahay R., Whalley E. XIII-5567

J. Chem. Phys., 1949, 10, n12, 5534.

The ionization of PCl_6 - in the solid state under pressure. I. Phase diagram of PCl_6 .

PXQ. 1E740

PCl_5

1980

13 Б173. Исследование PCl_5 методом спектроскопии комбинационного рассеяния V. Система $\text{PCl}_5\text{—HgCl}_2$. Demiray A. F., Brockner W. Raman-spektroskopische Untersuchungen an PCl_5 . V. Das System $\text{PCl}_5\text{—HgCl}_2$. «Z. Naturforsch.», 1980, A35, № 1, 103—106 (нем.; рез. англ.)

теплотн.
разлож.
спектр КР

Изучены спектры КР тв. смесей и расплавов, содержащих PCl_5 и HgCl_2 в разных соотношениях и при разных т-рах. В системе идентифицированы соединения $(\text{PCl}_4)_2\text{HgCl}_4$ и $(\text{PCl}_4)_n(\text{HgCl}_3)_n$. Последнее в-во имеет полимерное строение, подобное NH_4HgCl_3 . Плавление приводит к разрушению его на более мелкие фрагменты, к-рые, однако, сохраняют полиядерную структуру с разными величинами n . Пред. сообщ. см. «Z. Naturforsch.», 1979. 34a. 976. С. С. Букалов

№ 1980 N 13

1980

PCl_3

20 Б431. Структурное исследование при 123 К трихлорида фосфора PCl_3 . Enjalbert Renée, Savariault Jean-Michel, Legros Jean-Pierre. Etude structurale à 123 K du trichlorure de phosphore PCl_3 . «C. r. Acad. sci.», 1980, C290, № 13, 239—241 (франц.; рез. англ.)

кристалл.
структ.

Проведено низкотемпературное рентгенографич. исследование (при 161 К, в токе Ar, дифрактометр, МНК, анизотропное приближение, $R=0,029$ для 655 отражений) кристаллов PCl_3 (I, в обычных условиях соединение представлено жидкой фазой). Параметры ромбич. решетки (при 123 К): a 8,0425, b 9,369, c 6,0794 Å, ρ (выч.) 1,99, $Z=4$, ф. гр. $R\bar{3}m$. Атомы Р в структуре I располагаются в вершинах тригон. пирамид с тремя атомами Cl в основании [межатомные расстояния Р—Cl 2,026, 2,038 Å и валентные углы ClPCl 100,1° сходны с характеристиками молекул PCl_3 в газовом состоянии (2,04 Å и 100,3°, соотв.)]. Свободная пара электронов Р дополняет координацию атома Р до искаженного

Р 26 X N20

тетраэдра. Между собой молекулы PCl_3 связаны слабыми контактами $\text{P} \cdots \text{Cl}$ (3,612, 3,852 Å); общая координация атомов P включает 8 атомов Cl и соответствующий координац. многогранник представляет собой двухшапочную тригон. пирамиду. Соединение I изоструктурно PBr_3 ; отмечается также сходство структуры I со структурой POCl_3 .

С. В. Соболева

1980

 PCl_5 фазовые
превращения

3 E564. О природе сублимированной фазы PCl_5 . On the nature of the sublimed phase of PCl_5 . Ripmeester J. A., Wong P. T. T. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 3, 1474—1475 (англ.)

Методами ЯМР, рентгенофазового анализа и комб. рас. света исследована фаза PCl_5 , полученная в сублимационной ячейке при пониженном давлении. Ее состав описывается стехиометрич. ф-лой $2\text{PCl}_4 \cdot \text{PCl}_6 \cdot \text{Cl}^-$, а структура может быть отнесена к модификации PCl_5III . Обсуждены вопросы, связанные со взаимными превращениями различных модификаций соединения.

Б. Г. Алапин

Ф. 1981 № 3

PCl_5

(Т+V)

7 Б750. О природе сублимированной фазы PCl_5 .
Ripmeester J. A., Wong P. T. T. On the nature
of the sublimed phase of PCl_5 . «J. Chem. Phys.», 1980,
73, № 3, 1474—1475 (англ.) 1980

Методом ЯМР ^{31}P , спектроскопии КР и рентгено-
фазового анализа изучен образец, полученный путем
сублимации PCl_5 при низком давл. В спектрах ЯМР
 ^{31}P обнаружены 2 линии с соотношением интенсив-
ностей 2:1, хим. сдвиг между линиями составлял
365 млн. д. Линия слабого поля отнесена к PCl_4^+ , а
сильного — к иону PCl_6^- . Рентгенограммы и КР-спек-
тры сублимированного образца и образца PCl_5 в фазе
III идентичны. Обнаружено, что на состав сублимиро-
ванной фазы PCl_5 влияет т-ра, при к-рой происходит
конденсация. При т-рах 77, 195, 230 ± 5 , 253 ± 3 , 273,
279 и 293 К образуются соотв-щие фазы PCl_5 : II; II;
~95% II+5% III; ~95% II+5% III; III; III; III
и III. При этом стехиометрия фазы II соответствует
составу $\text{PCl}_4^+ \cdot \text{PCl}_6^-$, а фазы III — $2 \text{PCl}_4^+ \cdot \text{PCl}_6^- \cdot \text{Cl}^-$.
Показано, что стехиометрия фазы III и сублимирован-
ной фазы совпадают. Отмечено, что прямой переход
фазы II в III при обычных условиях идет очень мед-
ленно. Предполагается, что при сублимации происходит
р-ция по схеме: $3\text{PCl}_5 \rightarrow 2\text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^- + \text{Cl}^-$.

В. П. Тарасов

X. 1981 № 4

PCl_4^+ (2)

Ommuck 13440

1982

$\Delta_f H^\circ$

PCl_6^- (2) $\Delta_f H^\circ$

C. A. 1982, 96, N 6

[96: 41884s Ionic isomerism. 2. Calculations of thermodynamic properties of phosphorus(V) chloride isomers: $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_4^+(\text{g}))$ and $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_6^-(\text{g}))$. Jenkins, Harry Donald Brooke; Thakur, Kailash Prasad; Finch, Arthur; Gates, Peter N. (Dep. Chem. Mol. Sci., Univ. Warwick, Coventry, UK CV4 7AL). *Inorg. Chem.* 1982, 21(1), 423-6 (Eng). Lattice energy calcs. were made for the following 3 ionic models of PCl_5 : $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ (normal, phase II), $2\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-\text{Cl}^-$ (metastable, phase III), and a postulated species, $\text{PCl}_4^+\text{Cl}^-$. These values lead to ests. of $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_4^+(\text{g})) = 462.4$ and $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_6^-(\text{g})) = -880.4$ kJ/mol, from which chloride ion affinities of PCl_5 and PCl_4^+ can be derived. Further ests. predict (1) only borderline thermodyn. stability for alkali metal hexachlorophosphates, MPCl_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$), and (2) no apparent thermodyn. barrier to the formation of a $\text{PCl}_4^+\text{Cl}^-$ type structure. Thermochem. radii of 1.50 Å and 3.46 Å are estd. for PCl_4^+ and PCl_6^- , resp.



Оттиск 18440

1982

12 Б675. Ионная изомерия. 2. Вычисление термодинамических свойств изомеров пентахлорида фосфора: $\Delta H_f(\text{PCl}_4^+, \text{газ})$ и $\Delta H_f(\text{PCl}_6^-, \text{газ})$. Jenkins Harry Donald Brooke, Thakur Kailash Prasad, Finch Arthur, Gates Peter N. Ionic isomerism. 2. Calculations of thermodynamic properties of phosphorus (V) chloride isomers: $\Delta H_f(\text{PCl}_4^+(\text{g}))$ and $\Delta H_f(\text{PCl}_6^-(\text{g}))$. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 1, 423—426 (англ.)

Вычислены энергии решетки для различных моделей PCl_5 : $\text{PCl}_4^+ \cdot \text{PCl}_6^-$ — нормальная фаза II 232 кДж, метастабильная фаза III 372 кДж и молекула $\text{PCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-$ 692 кДж. Вычислены $\Delta H_f(\text{PCl}_4^+, \text{газ.})$ и $\Delta H_f(\text{PCl}_6^-, \text{газ.})$, равные —462,4 и —880,4 кДж/моль, а также $\Delta H_f(\text{CsPCl}_6, \text{тв.}) = -706$ кДж/моль. Термохим. радиусы для PCl_4^+ и PCl_6^- равны 1,50 и 3,46 А.

Л. А. Резницкий



X, 1982, 19, N 12.

P^-Cl_6^- (2) [Ommuck 13440] 1982

Jenkins H. D. B.,
et al.

AMf; Inorg. Chem., 1982, 21,
N1, 423-426.

(see P^+Cl_4 , 2.; I)

PCl_2^+

1985

3 Б3059. Масс-спектрометрическое определение энергий связи в молекуле PCl_3 методом электронного удара. Bond dissociation energies in PCl_3 molecule from mass spectrometric electron impact studies. Veljković M., Nesković O., Miletić M., Comor J., Zmbov K. F. «Adv. Mass Spectrom., 1985. 10th Int. Conf., Swansea, 9—13 Sept., 1985. Pt B». Chichester, 1986, 1149—1150 (англ.)

С помощью масс-спектрометра исследованы процессы образования положит. и отриц. ионов при ионизации PCl_3 электронным ударом. Измерена крит. энергия процесса $\text{PCl}_3 + e = \text{PCl}_2^+ + \text{Cl}^- + e$, 8,7 эВ, позволившая рассчитать $\Delta_f H (\text{PCl}_2^+) = 8,02$ эВ и $D (\text{PCl}-\text{Cl}) = 3,72$ эВ.

В. В. Чепик

$\Delta H_{f, 2}$;

Х. 1987, 19, N3.

PCl_3^+

1986

106: 223658d Mass spectrometric study of the phosphorus trichloride molecule. Veljkovic, M.; Neskovic, O.; Miletic, M.; Golobocanin, D.; Zmbov, K. F. (OOUR Inst. Hem., Belgrade, Yugoslavia). *Vestn. Slov. Kem. Drus.* 1986, 33(Suppl.), 271-2 (Serbo-Croatian). Examn. of the ionization and fragmentation of PCl_3 was carried out using the method of electron impact in the ionic source of the mass spectrometer. Repeated scan of electron energy (~ 100 times) ionization curves were recorded in the vicinity of ionization threshold for the ions of: PCl_3^+ , PCl_2^+ , PCl^+ , Cl^+ , P^+ , and Cl^- . The anal. of detailed structure of the ionization curves, the initial ion potentials from different fragmentation reactions, and the reaction of the pair formation were detd. From these potentials the temps. of formation of fragmenting ions were calcd. G. Stoydin

(массспектр
 PCl_3)

(+2) Δ

C.A. 1987, 106, N26

PCl_2^+

1986

Veljkovic M., Neskovic
O., et al.

space-
crystal

Vestn. Slov. Kem. Društ.
1986, 33, 271-2.

PCl_3

(see. PCl_3^+ ; $\frac{1}{4}$)

$P\text{Cl}^+$

1986

Veljkovic M., Neskovic O.,
et al.

извеш-
тај

Vestn. Slov. Kem. Društva.

1986, 33, 271-2.

$P\text{Cl}_3$

(cur. $P\text{Cl}_3^+$; ~~I~~)

PCl_3

(От 26657) 1987

20 Б3015. Теплоемкость высокочистого трихлорида фосфора в интервале 20—273 К. Девятых Г. Г., Гусев А. В., Гибин А. М., Полозков С. А. «Ж. физ. химии», 1987, 61, № 6, 1476—1479

В вакуумном адиабатич. калориметре в интервале 20—273 К исследована теплоемкость высокочистого трихлорида фосфора. В интервале т-р 62—69 К обнаружен фазовый переход (ФП) в тв. фазе PCl_3 , т-ра к-рого, соотв-щая максимуму C_p , $T_{\text{trs}} = 66,0 \pm 0,2$ К, энтальпия $\Delta_{\text{trs}}H = 310 \pm 15$ Дж/моль. Предположено, что ФП связан с изменением симметрии крист. решетки. Определены $T_{\text{fus}} = 183,1$ К, $\Delta_{\text{fus}}H = 7200 \pm 15$ Дж/моль, $\Delta_{\text{fus}}S = 39,3$ Дж/моль·К.

А. Л. М.

$C_p, T_{\text{tr}}, \Delta H_{\text{tr}}$

X. 1987, 19, N 20

РЦЗ

От. 26657/987

10 E834. Теплоемкость высокочистого трихлорида фосфора в интервале 20—273 К. Девятых Г. Г., Гусев А. В., Гибин А. М., Полозков С. А. «Ж. физ. химии», 1987, 61, № 6, 1476—1479

В интервале 20—273 К исследована теплоемкость высокочистого PCl₃. Обнаружен фазовый переход в твердой фазе. Определены параметры перехода ($T_r = 66,0 \pm 0,2$ К, $\Delta H_r = 310 \pm 15$ Дж/моль) и параметры плавления ($T_{пл} = 183,32 \pm 0,01$ К, $\Delta H_{пл} = 7200 \pm 15$ Дж/моль).

Резюме

$C_p, T_m, \Delta H_m$

ср. 1987, 18, N 10

PCl₃

(Om-26657)

1987

/ 107: 122236e Heat capacity of high-purity phosphorus trichloride at 20-273 K. Devyatykh, G. G.; Gusev, A. V.; Gibin, A. M.; Polozkov, S. A. (Inst. Khim., Gorkiy, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1987, 61(6), 1476-9 (Russ). The heat capacity was measured at 20-273 K by using a vacuum adiabatic calorimeter. A phase transition in the solid phase was obsd. at 66.0 ± 0.2 K. The temp. and heat of fusion were also detd. Thermodyn. properties are tabulated at even temp. intervals, including 183.32 K (m.p.), 273.15 and 298.15 K.

$C_p, T_m, \Delta_m H,$

T_{tr}

C.A. 1987, 107, N 14

POCl_3

1987

Обчисленков В.В.,
Сафурко Ю.Т. и др.

$\Delta_{\text{ар}} \text{H}$; ИС. общ. химии, 1987,
 $\Delta_{\text{в}} \text{H}$; 57, №2, 292-296.

(см. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; I)

$(\text{PCl})_6$

структура
и
св-ва

X. 1989, N 4

1988
4 Б1176. Изучение химии фосфора. 188. Галогензамещенные циклогексафосфаны; образование и свойства $(\text{PCl})_6$ и $(\text{PBr})_6$. Beiträge zur Chemie des Phosphors. 188. Halogensubstituierte Cyclohexaphosphane: Bildung und Eigenschaften von $(\text{PCl})_6$ und $(\text{PBr})_6$ / Baudler M., Grenz D., Arndt U., Budzikiewicz H., Fehér M. // Chem. Ber.— 1988.— 121, № 10.— С. 1707—1709.— Нем.; рез. англ.

Взаимодействием PX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$ или Br) с Mg или LiH в ТГФ получены $(\text{PX})_6$ (I). Соединения I устойчивы в 10^{-2} М р-рах при комнатной т-ре в течение нескольких часов. В масс-спектрах электронного удара I обнаружены только ионы $[\text{PX}_3]^+$, $[\text{P}_4]^+$; напротив, при ионизации бомбардировкой ускоренными атомами удалось зарегистрировать ионы $[\text{P}_6\text{X}_6]^-$. В спектрах ЯМР ^{31}P I обнаружены синглеты при +194 ($\text{X}=\text{Cl}$) и +220 ($\text{X}=\text{Br}$) млн. д. Предположено, что I имеют строение шестичленного кольца, построенного только из атомов фосфора и стабилизированного связанными с P электроотриц. заместителями X.

А. А. Кирюшкин

$(\text{PBr})_6$

РЦЗ Тибин А.А., Тусев Я.В. и др. 1988

Теплоемкость высокочистых
хлоридов элементов IIa-IVa
групп.

(Ср, Ож)

XII Всесоюзная конферен-
ция по химической термодинамике и калориметрии.

Московский сборник.

Горький, стр. 14-16, 1988г.

$\text{PCl}_6^- (2)$

1994

121: 142895m Energetics of the tetrachlorophosphonium cation, $\text{PCl}_4^+ \text{g}$, the hexachlorophosphate anion, $\text{PCl}_6^- \text{g}$ and metastable phosphorus(V) chloride $[\text{PCl}_4^+]_2[\text{PCl}_6^-][\text{Cl}^-] \text{c}$. Jenkins, H. Donald Brooke; Sharman, Lorraine; Finch, Arthur; Gates, Peter N. (Dep. Chem., Univ. Warwick, Coventry/Warwickshire, UK CV4 7AL). *Polyhedron* 1994, 13(9), 1481-2 (Eng). Lattice potential energy calcs. made on $[\text{PCl}_4^+]_2[\text{PCl}_6^-][\text{Cl}^-]$ lead to an est. of the lattice energy of this metastable phase of phosphorus(V) chloride to be 956 kJ mol^{-1} (corresponding to 319 kJ mol^{-1} per PCl_3 formula unit). The known stability characteristics of alkali metal hexachlorophosphates enable the estn. of the enthalpy of formation of $\text{PCl}_6^- \text{g}$ to be in the range: $-908 \leq \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_6^- \text{g}) \leq -896 \text{ kJ mol}^{-1}$; similarly, $+397 \text{ kJ mol}^{-1} \geq \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_4^+ \text{g}) \geq +391 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$(\Delta_f H^\circ)$

Δ

(1) $\text{PCl}_4^+ (2)$

C.A. 1994, 121, N12

$Pl_4^+(2)$

1994

^{cc}
Jenkins H.,

$(\Delta_f H^0)$ Polyhedron 1994, 13(9),
1481-2.

(cc. $Pl_6^-(2)$; I)

PCL_3 (21)

1994

(Р, кипение)
(испарение)

121: 92491d Vapor pressure determination of liquid PCl_3 by the Knudsen effusion method. Matsumoto, K.; Schoenherr, E.; Wojnowski, M. (Max-Planck-Inst. Festkoerperforsch., D-70569 Stuttgart, Germany). *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1994, 98(6), 773-6 (Eng). Liq. PCl_3 is used as a P source in the chloride process of fabricating epitaxial layers of important III-V semiconductors, e.g. InP [1], GaP or InGaAsP compds. [2]. In particular, a low PCl_3 vapor pressure is important to adjust the optimum vapor phase compn. for the epitaxial growth procedure. To obtain a sufficiently low vapor pressure, the PCl_3 liq. is cooled to temps. between 240 and 273 K. Below room temp., however, only 4 vapor pressure measurements were found in the literature. Measurements of the PCl_3 vapor pressure were made with a spoon-shaped glass-spring manometer at 252 K [3] and with a vapor flow technique at 3 temps. between 233 and 248 K [4]. The authors detd. the vapor pressure of liq. PCl_3 at 240-278 employing the Knudsen effusion method [5-7], and using a high purity source material [8].

C. A. 1994, 121, 28.

PCl_3

OM 37578

1994

/ 24 52288. Определение давления пара жидкого PCl_3 эффузионным методом Кнудсена. Vapor pressure determination of liquid PCl_3 by the Knudsen effusion method /Matsumoto K., Schönherr E., Wojnowski M. //Ber. Bunsenges. phys. Chem. .—1994 .—98 ,№ 6 .—С. 773—776 .—Англ.

Эффузионным методом Кнудсена определено давл. пара жидк. PCl_3 при t -рах 240—278 К. Эксперим. результаты описываются ур-нием $\lg P \text{ (кПа)} = -1800/T + 7,371$. Станд. энтальпия и энтропия испарения в указанном t -рном интервале, определенные из t -рной зависимости давл. пара, равны $\Delta_{\text{vap}} H = 34,5 \pm 0,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $S_{\text{vap}} = 141 \pm 2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Измеренные давл. паров жидк. PCl_3 несколько выше данных, опубликованных в лит-ре. Предположено, что расхождения этих результатов обусловлены степенью хим. чистоты использованных образцов.

В. Ф. Байбуз

($P, \Delta H$)

Х. 1994, № 24

1995

F: PCl_2^+

P: 1

5Б127. Электронные состояния $\text{PCl}[2]$ и $\text{PCl}[2]\{+\}$. Electronic states of $\text{PCl}[2]$ and $\text{PCl}[2]\{+\}$ / Latifzadeh Lida, Balasubramanian K. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - 241, N 1 - 2. - С. 13-20. - Англ. эмпирическим методом ССП МО ЛКАО в полном активном пространстве с использованием релятивистских псевдопотенциалов и с учетом электронной корреляции в рамках КВ рассчитаны спектроскопич. постоянные и потенциальные кривые для различных электронных состояний $\text{PCl}[2]$ и $\text{PCl}[2]\{+\}$. Оценены энергии диссоциации связей и адиабатич. потенциалы ионизации и уточнено отнесение электронных спектров. Библ. 30.

Р. Ж. Х. NS, 1996

1995

F: PCI2

P: 1

5B127. Электронные состояния $\text{PCI}[2]$ и $\text{PCI}[2]\{+\}$. Electronic states of $\text{PCI}[2]$ and $\text{PCI}[2]\{+\}$ / Latifzadeh Lida, Balasubramanian K. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - 241, N 1 - 2. - С. 13-20. - Англ. эмпирическим методом ССП МО ЛКАО в полном активном пространстве с использованием релятивистских псевдопотенциалов и с учетом электронной корреляции в рамках КВ рассчитаны спектроскопич. постоянные и потенциальные кривые для различных электронных состояний $\text{PCI}[2]$ и $\text{PCI}[2]\{+\}$. Оценены энергии диссоциации связей и адиабатич. потенциалы ионизации и уточнено отнесение электронных спектров. Библ. 30.

P.Ж.Х. NS, 1996

1995

F: PCI2

P: 1

5B127. Электронные состояния $\text{PCI}[2]$ и $\text{PCI}[2]\{+\}$. Electronic states of $\text{PCI}[2]$ and $\text{PCI}[2]\{+\}$ / Latifzadeh Lida, Balasubramanian K. // Chem. Phys. Lett. . 1995. - 241, N 1 - 2. - С. 13-20. - Англ. эмпирическим методом ССП МС ЛКАО в полном активном пространстве с использованием релятивистских

псевдопотенциалов и с учетом электронной корреляции в рамках КВ рассчитаны спектроскопич. постоянные и потенциальные кривые для различных электронных состояний $\text{PCI}[2]$ и $\text{PCI}[2]\{+\}$. Оценены энергии диссоциации связей и адиабатич. потенциалы ионизации и уточнено отнесение электронных спектров. Библ. 30.

Р. Ж. Х. №5, 1996

1995

F: PCl_2^+

P: 1

5Б127. Электронные состояния $\text{PCl}[2]$ и $\text{PCl}[2]\{+\}$. Electronic states of $\text{PCl}[2]$ and $\text{PCl}[2]\{+\}$ / Latifzadeh Lida, Balasubramanian K. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - 241, N 1 - 2. - С. 13-20. - Англ. эмпирическим методом ССП МО ЛКАО в полном активном пространстве с использованием релятивистских псевдопотенциалов и с учетом электронной корреляции в рамках КВ рассчитаны спектроскопич. постоянные и потенциальные кривые для различных электронных состояний $\text{PCl}[2]$ и $\text{PCl}[2]\{+\}$. Оценены энергии диссоциации связей и адиабатич. потенциалы ионизации и уточнено отнесение электронных спектров. Библи. 30.

P. J. K. N. S. 1996

PCL_3

[OM-41015]

1995

Ovchinnikov V.V., Laptev I.
et al,

(ask siln)

Thermochim. Acta,
1995, 264, 211-218

PCL

(DM-38047)

1995

Yao Zhao, Setser D.W.

memorandum. J. Phys. Chem., 1995, 99,
12179-12187.

PCl_4^+
 PCl_6^-

$(\Delta_f H)$

1996

(125: 258211x Ionic Isomerism. 3. Estimation of Enthalpies of Formation of the Gaseous Tetrachlorophosphonium Ion, $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_4^+, \text{g})$, and of the Gaseous Hexachlorophosphate Ion, $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_6^-, \text{g})$. Lattice Enthalpy Calculations for Bis(tetrachlorophosphonium) Hexachlorophosphate Halides, $[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{X}$, Where $\text{X} = \text{Cl}$ or Br . Bond Enthalpies of Phosphorus(V) Chloro Compounds. Jenkins, Harry Donald Brooke; Sharman, Lorraine; Finch, Arthur; Gates, Peter N. (Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry/West Midlands, UK CV4 7AL). *Inorg. Chem.* 1996, 35(21), 6316-6326 (Eng). The lattice energy of Me_4NPCl_6 and the stability criteria for the existence of CsPCl_6 as the only stable alkali metal hexachlorophosphate at ambient temp. are used to predict values for $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_6^-, \text{g})$ while, in parallel, the rigorous calcn. of the lattice potential energy of normal PCl_5 (phase II, PCl_5 as $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$) provides a functional thermodyn. relationship between $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_6^-, \text{g})$ and $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_4^+, \text{g})$ and hence enables estn. of $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_4^+, \text{g})$. The total lattice potential energies of the $[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (phase III, PCl_5) and Br) salts are computed using a rigorous computational procedure designed

C.A. 1996, 125, N 20

to model lattices possessing complex anions and cations. These calcs. lead to values of $1038 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the lattice potential energy of $[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{Cl}$ and $1013 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{Br}$ and to ests. for the enthalpies of formation of the gaseous complex ions, $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_4^+, \text{g})$ and $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_6^-, \text{g})$ of $384 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-813 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$, resp. The above values differ from the authors' previous ests., which were based on speculative structures. Bond enthalpy ests. are made for phosphorus(V) chloro compds.. A brief consideration of the recent Glasser extension of the Kapustinskii equation is made with respect to these salts.

PCl_4^+

1996

2 БЗ21. Изомерия ионов. 3. Оценка энтальпий образования газообразного иона тетрахлорфосфония $\Delta_f H^\circ(PCl_4^+, g)$ и газообразного иона гексахлорфосфата $\Delta_f H^\circ(PCl_6^-, g)$. Расчеты энтальпии решетки для галогенидов гексахлорфосфата бис(тетрахлорфосфония) $[PCl_4]_2[PCl_6]X$, где $X=Cl$ или Br . Энтальпии связей хлорсодержащих соединений фосфора (5+). Ionic isomerism . 3 . Estimation of enthalpies of formation of the gaseous tetrachlorophosphonium ion, $\Delta_f H^\circ(PCl_4^+, g)$, and of the gaseous hexachlorophosphate ion, $\Delta_f H^\circ(PCl_6^-, g)$. Lattice enthalpy calculations for bis(tetrachlorophosphonium) hexachlorophosphate halides, $[PCl_4]_2[PCl_6]X$, where $X=Cl$ or Br . Bond enthalpies of phosphorus(V) chloro compounds / Jenkins Harry Donald Brooke, Sharman Lorraine, Finch Arthur, Gates Peter N. // Inorg. Chem. — 1996 .— 35 , № 21 .— С. 6316—6326 .— Англ. . Место хранения ГПНТБ

ΔH_f

① ②

Х. 1997, № 2

PCl_6^-

PCl_6^-

1996

Jenkins Harry D. B.,
Sharma L. et al.

ΔH_f

Inorg. Chem. 1996. 35, nat.
C. 6316-6326.

(see PCl_4^+ ; I)

PCL
PCL⁺

1997.

128: 93721k G2 prediction of enthalpy of formation of diatomic cations and neutrals. Su, Kehe; Deakyne, Carol A.; Liebman, Joel F. (Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnic University, Xi'an, Peop. Rep. China 710072). *Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao* 1997, 14(1), 136-140 (Eng), *Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao Bi-anjibu*. The std. enthalpy of the formation of PCl, SCl, PCl⁺, SCl⁺, PF⁺, PS⁺, SF⁺, and MX⁺ (M = He, Ne, Ar and X = O, F, S, Cl) at 298 K were predicted at the Gaussian-2 (G2) level of theory. These mols. are in their gaseous and ground electronic states. Each predicted value for the listed mols. is from a no. of independent reactions by employing the relatively accurate exptl. enthalpy of formation for the rest reactants and products. A few data used in the predictions were slightly adjusted according to recent work.

($\Delta_f H_{298}$)

☐ (H6) SCl, SCl⁺, PF⁺, PS⁺, SF⁺, OHe⁺, ONe⁺,
● OA₂⁺, FHe⁺, FNe⁺, FA₂⁺,
C.A. 1998, 128, N8 ClHe⁺, ClNe⁺, ClAr⁺, SHe⁺, SNe⁺, SA₂⁺

F: PC15

P: 1

131:329117 Raman spectra of phosphorus pentachloride
in the solid, molten gaseous state. Salyulev, A. B.;
Zakiryanova, I. D. Inst. Vysokotemperaturny
Elektrokhem., Ural'skoe Otd. RAN Yekaterinburg,

Ukraine Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.), 65(5-6), 118-121
(Russian) 1999 For the 1st time Raman

spectra of molten (in wide temp. range) and gaseous
(at high pressures) P pentachloride were obtained.

The thermal dissociation processes $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ occurs during the sample heating. However even at
the temps. close to the crit., the considerable
part of nondissociated mols. in melts and pressed gas
remained.

F: PC13

P: 1 131:277196 Ab initio quantum-chemical
investigation of phosphorus trihalides and their donor-
acceptor complexes MX_3PX_3 ($M = Al, Ga, In$; $X = F, Cl, Br$,
Timoshkin, A. Yu.; Suvorov, A. V.; Shaefer, H.
F., III St. Petersburg State University St.
Petersburg, Russia Russ. J. Gen. Chem., 69(4), 544-5
(English) 1999 The SCF and B3LYP d. functional
methods in combination with the method of effective core
potentials were used to calc. structural and spectral
characteristics of phosphorus trihalides and their

adducts MX_3PX_3 . The ν vibration frequencies of phosphorus trihalides are well consistent with published data. Halogen substitution for hydrogen in PH_3 leads to a sign weakening in donor properties and makes impossible existence of the phosph trihalide complexes in the vapor phase. The donor properties of PR_3 fall in the series $\text{PBU}_3 > \text{PPh}_3 > \text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{PI}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PBr}_3 > \text{PF}_3$. The di enthalpies of MX_3PX_3 complexes with the same halide atoms vary in the ser $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ and $\text{Al} > \text{Ga} < \text{In}$. The exptl. dissocn. enthalpy of $\text{AlBr}_3\text{PBr}_3$ (kJ/mol) is probably erroneous.

2000

F: CIP

P: 1

134:257400 Calculated heats of formation of simple phosphinidenes (phosphanylidenes, R-P). Szieberth, D.; Veszpremi, T.; Nguyen, M. T. Department of Chemistry, University of Leuven, Louvain, Belg. J. Mol. Struct. (2000), 556(1-3), 143-149. in English.

Ab initio MO and DFT calens. up to the coupled-cluster theory level, CCSD(T) with large 6-311++G(3df,2p) and cc-pVTZ basis sets, have been applied to det. the heats of formation of a series of simple phosphinidenes (R-P) that exhibit a triplet ground state. Three different exchange and isogyric reactions of the type $RP + HX \rightarrow HP + RX$ have been used as working reactions. A set of consistent values for $\Delta H_f^{298^\circ}$ (R-P) are evaluated as follows (values in kcal/mol): H_3CP , 47.6; H_2NP , 48.6; HOP , -0.5; FP , -12.5 (exptl.: -12.4); H_3SiP , 61.9;

H2PP, 58.0; HSP, 47.9; ClP, 30.0 (exptl.: 30.8); BrP, 40.0 (exptl.: 38.9) with an estd. error bar of ± 2 kcal/mol. DFT/B3LYP calcs. have been found to reproduce these values with acceptable accuracy. Empirical corrections for the DFT/B3LYP calcs. were estd. and heats of formation for a series of other phosphinidenes were also evaluated using this correction: H2FCP, 10.2; HF2CP, -43.6; F3CP, -96.0; H2ClCP, 46.6; H2BrCP, 56.8; O:CHP, 34.6; S:CHP, 81.2; HN:CHP, 77.3; CH3CH2P, 45.4; H2C:CHP, 70.4; HC(=tp)bond.C-P, 100.5 kcal/mol. Except for the diat. species, no exptl. values for RP are available yet.

$C(0,T)$ at fixed temps. ($T < 5$ K) as a function of the magnetic field parallel to the c axis ($B \leq 14$ T). These data illustrate the smooth crossover from $C \propto T^2$ at low fields to $C \propto TB^{1/2}$ at high fields, and provide new values for gap parameters that are quant. consistent with tunneling spectroscopy and thermal cond. in the framework of dx^2-y^2 pairing symmetry. Data for B along the nodal and antinodal directions in the ab plane are also provided. The in-plane anisotropy predicted in the clean limit is not obsd.