

P-CC

PF_2Cl - крист. вост.

~~1944~~

Байбиз В.Ф.

409-III-III KB

Кристаллические вещества

PF_3 , PF_2Cl и PFCl_2 .

2с.

PFCl_2 - крист. осн.

~~1972~~

Байбуз В.Ф.

409-III-ПКВ

Кристаллические модификации

PF_3 , PF_2Cl и PFCl_2

2с

PF_3Cl (к, м)

~~1971~~

$(T_m, T_b, A_{H\nu})(S_r)$

435-III-ТКВ

Рвсс и.т.

Диэлопоромприосероат, PF_3Cl_2

$(T_m, T_b, A_{H\nu}, A_{S_r})$

$\text{POFCl}_2(2)$

Термод. ср.

438-III-ТХВ.

Юнзмант В.С.

Термодинамические функции
 $\text{POF}_2\text{Cl}(\text{газ})$ и $\text{POFCl}_2(\text{газ})$. 2с.

POF_2Cl (газ)

(АФН)

~~1948~~

438-III-IVKB

Мегведев В.А.

Экспериментальное образование
 POF_2Cl и POFCl_2 (газ), 1с

POFCl₂(2)(4fH)

~~1978~~
1978

Мейберг В. А.

438-III-ТНКВ

Этимином образован POF₂Cl
в POFCl₂ (2a3). 10.

Р Cl y F (к, м) (Т_м, Т_в)

~~1971~~

Рысс и. Т.

437-III-ТКВ

Петра хлор-фосфор-фторид,
Р Cl y F, ионная и комонопольная
(метастабильная) форма; Т_м, Т_в.
2с.

~~1041~~

РЦЗ F2 (2)

Термог. ср.

436-III-ТКВ

Юнзман В.С.

Термогидравлические функции

РЦЗ F2 (293). 1 с.

$\text{P}\text{Cl}_2\text{F}$ (2) (AfH)

~~1968~~
432-III-IIIKB

Меглеге В. А.

Этимины образуются
 $\text{P}\text{Cl}\text{F}_2$, $\text{P}\text{Cl}_2\text{F}$, PF_2Br , PFBr_2 ,
 $\text{P}\text{Cl}_2\text{Br}$ и PClBr_2 (23). 2с.

$\text{PClF}_2(2)(\text{AfH})$

~~1968~~

432-III-ТКВ

Медведев В.А.

Динамику образования PClF_2 ,
 PCl_2F , PF_2Br , PFBr_2 , PCl_2Br и
 PClBr_2 (раз), 2с

$\text{HPO}_2\text{Cl}_2(\kappa)(T_m)$

~~1968~~

НЗ I-III-ЛКВ

Мишкевич С. В.

Температура плавления дигидро-
родосерной кислоты HPO_2Cl_2 .
- 1с.

$P(OH)_4 \cdot ClO_4 (K)$

~~1968~~

430-III-III KB

Конесов В. П.

Экспериментальное образование

$P(OH)_4 \cdot ClO_4 (красн.) \rightarrow 3e$



РНЧ Сл (Критич. пост.)

~~4971~~

429-III-ТКВ

Бабдуз В. Ф.

Коммисские постовые

РНЧ Сл.

З с.

РНЧ О (к)

~~1968~~

429-III-III KB

Колесов В.П.

Этими же образованы
оспористого происхождения.
- Зс!



$\text{PF}_2\text{Cl}(\kappa, \mu)(T_H, T_E)$

~~10.1~~

Рисс и.Т.

43А-III-IIIKB

Фтордихлоророснит PFCl_2 и
и фтордихлоророснит PF_2Cl . 4 е.

$\text{PbCl}_2(\text{K})(\text{T}+\text{z}, \text{T}_m, \text{A} \text{H}_m)$

~~1971~~

429-III-ТКВ

Мухомов С. В.

Температуры перехода, плавления и сублимации и энтропия плавления PbCl_2 . 1с.

Р FCl₂ (2)

1971

Термод. ср.

434-III-ТКВ

Юнзман В. С.

Термодинамические функции

Р FCl₂ (243): (С, S, H-H). Зс.

PFCl_2 (к, жс) (T_m, T_e)

~~1571~~

434-III-ТКВ

Рисс И.Т.

Фтордихлорфосфит PFCl_2 и дигр-
торхлорфосфит PF_2Cl . 4 с.

$\text{P} \text{Cl F}_4 (\kappa, \mu)$
($T_m, T_b, 4Hv$)

~~4371~~

433-III-ТКВ

Мухомов С. В.

Температура плавления, габ.
ление паров, температура ки-
пения и температура испарения
 $\text{P} \text{Cl F}_4$.



2с.

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HClO}_4(\text{K})(\text{Tm})$

~~1968~~

НЗО-III-IIIKB

Мицкевич С. В.

Температура плавления соеди-
нения $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HClO}_4$, 1с.

$\text{PF}_2\text{Cl}(\text{r})(\text{C}, \text{S}, \text{n-n})$

1971

Термог. гр.

432-III-ТКВ.

Формат В.С.

Термогидролизные группы

PF_2Cl , PF_2Br , PFBr_2 , $\text{PCl}_2\text{Br}(\text{раз})$
($\text{C}, \text{S}, \text{n-n}$) и PClBr_2 . 8с.

III -1635

1933

Booth and Bozarth

1. J. Am. Chem. Soc. 55, 3890 (1933)

PF₂Cl; T_m ;
 T_b ; ΔH_b ;

PFCl₂; T_m ;
 T_b ; ΔH_b ;

Circ. 500

Kap



Φ

III - 1636

1933

Booth and Bozarth

1. J. Am. Chem. Soc. 55, 3890 (1933)

PF_2Cl ; T_m ;
 T_b ; ΔH_b ;

PFCl_2 ; T_m ;
 T_b ; ΔH_b ;

Circ. 500

Kap

RECEIVED
JAN 10 1934
✓(op)

2451-111

1937

 $H_3PO_4 \cdot HClO_4$ (T_m)

Arلمان b. y

Rec. trav. chim. 1937, 56, 919-22
(in English)Basic properties of orthophosphoric
acid"

E. C. H. M. 2

B

✓ (or)

C. A., 1938, 2006³

$P(OH)_4ClO_4$ (ΔH_f ; ΔH_{sol} in CH_3NO_2) 1939

$Se(OH)_3ClO_4$ (T_m ; ΔH_f ; ΔH_{sol} in CH_3NO_2) 2817

Artman E. J.

2

Rec. trav. chim. 1939, 58, 871-4 (in English)

"The complex compounds $P(OH)_4ClO_4$
and $Se(OH)_3ClO_4$ " 218

BBM

C.A., 1939, 8134⁵

BP-1545-III

1545

PFC1₂ (T_m, T_b, P, H_v)

1939

Booth H.S., Bozarth A.R.

BP-III-1642

J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 2927-34

"Fluorination of ...

C.A., 1940, 39⁸

III - 1222

1954

$\text{PF}_5\text{ClO}_2/\text{PF}_6/$ (T_v)

Schmeisser M., Ebenhöch F.L.

Angew.Chem., 1954, 66, N 8, 230-231
(Heu)

Zur Kenntnis anorganischer Säure-
fluoride. IV. Über Darstellung und
Umsetzungen des Chlorylfluorids
 ClO_2F

PX., 1955, N 1,

338

PK

ЕОТБ Ф. И.

9

Бор-1640-III

Koloditz.

1956

PCl₄F

Koloditz L.

Z. anorgan. und allgem. Chem.,
1956, 286, N^o 5-6, 307-316.

В ортросодержащих соеди-
нениях элементов шестой
подгруппы V. группы III. Тетра-
хлоросероортрифид, PCl₄F.

X-57-10-34135.

III-1641

Pcl_4F (T_m, T_v, T_s)

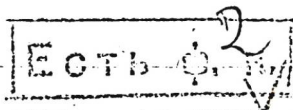
1957

Kolditz ~~Lotter~~

Z. anorgan. und allgem. Chem. 1957, 293, IV 3-4,

147-154.

VI " über flüchthaltige Verbindungen der Elemente
über Bindungsisomerie bei gemischten ^{oder Vgrupp}
Phosphor (V) - halogeniden



Kap

PZH Khim. 1958, NIS, 49820.

φ

1634-111

1958

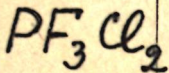
HOPOCl_2 (T_m)

Grunze H., Thilo E.

Angew.Chem., 1958, 70, N 3,
73 (*neu*)

Zur Kenntnis der Dichlorphosphor-
säure

PX., 1958, N 18,
60401



Wilson J. Norton. 1958
J. Amer. Chem. Soc.,
80, N6, 1338

P-цикл присоединения
хлора к трехфтористому
пропану.

$\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$ (T_m) ^{III}-1633

1959

Grünze H.

Z. anorgan. und allgem. Chem., 1959, 238, 113-4,
152-163 (нем.)

Darstellung und thermische Zersetzung der
Dichlorphosphorsäure $\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$

Р.И. Хуан, 1959,

45311

Б



10
1959.10.10 N. 9

¹¹⁷⁻¹⁶³⁸
 $\text{PF}_3(\text{Cl}_2(p, \Delta H_v, T_b, T_m))$

1959

Kennedy T., Payne D.S.

J. Chem. Soc., 1959, March, 1228-1232 (Comm.)

Mixed halides of phosphorus (V). Part II. Dichloro-
difluorophosphorane

Plat. Xum., 1959,

81625

Kap

2
E C A

9

$P_2Cl_9F_6$

ВЗР-1634-III

16B6. Смешанные галогениды фосфора. Часть III. Пентахлорофторофосфат тетрахлорофосфония. Kennedy T., Payne D. S. Mixed halides of phosphorus (V). Part III. Tetrachlorophosphonium pentachlorofluorophosphate. «J. Chem. Soc.», 1960, Oct., 4126—4130 (англ.).—Чистый $[PCl_4]^+[PF_6]^-$ (I) распадается при 100° в вакууме на $2 PCl_2F_3$ (II). При нагревании взвеси I в кипящем CCl_4 образуются PF_5 , II и белый осадок, содержащий ионное соединение $[PCl_4]^+F^-$ (III) и P_2Cl_9F (IV); после нагревания отфильтрованного осадка в сухом воздухе при $50-85^\circ$ в течение нескольких часов остается IV. Твердый IV устойчив до 110° ; выше 110° происходит разложение на PCl_5 и изомер III того же состава, но построенный, по мнению авторов, ковалентно PCl_4F (V); при более высоких т-рах наблюдается равновесие $V \rightleftharpoons PCl_2F + Cl_2$; вычисленные из зависимости давления от т-ры с учетом равновесия диссоциации PCl_5 на PCl_3 и Cl_2 логарифмы констант равновесия (в мм рт. ст.) диссоциации V при 133,8, 148,0, 163,5, 182,3, 193,5 и $212,5^\circ$ соответственно равны $-0,6120$, $-0,6630$, $+0,1701$, $+0,4060$, $+0,7593$ и $+0,9393$; ΔH дис-

Р.С.Химия

1981. 16B6

см. н. / об

социации равна 11 ккал/моль. Исходя из высокой мол. электропроводности р-ров V в CH_3CN и значений чисел переноса, авторы приписывают твердому IV строение $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_5\text{F}]^+$. Масс-спектрографически в газообразном IV обнаружены ионы $\text{P}_2\text{Cl}_2\text{F}^+$, PCl_4^+ , $\text{P}_2\text{Cl}_3\text{F}^+$, $\text{P}_2\text{Cl}_5\text{F}^+$, $\text{P}_2\text{Cl}_6\text{F}^+$, $\text{P}_2\text{Cl}_7\text{F}^+$, $\text{P}_2\text{Cl}_8\text{F}^+$. При пиролизе II выше 150° образуются PF_5 и V, но процесс осложняется соединением их в I, превращением V в III, а также образованием продуктов р-ций их со стенками сосуда. Часть II см. РЖХим, 1959, № 23, 81625. И. Рысс



III-1894
 $P_2O_3F_2Cl_2$ (Tb)

1961

Stölzer C., Simon A.,

Chem. Ber., 1961, 94, N8; 1976-1979 (nem.)

Fluorophosphorverbindungen. III. Symm. Diphospho-
zyl-difluorid-dichlorid $P_2O_3F_2Cl_2$.

PH Num. 1962

Kap 11B14

0710

$\text{ClF}_2^+ \text{PF}_6^-$ (16, p-p)

BP-5629-III

1965

$\Delta H_{\text{succ.}}$
uk-check-
upon

Ionic complexes containing the difluorochlorinium cation. K. O. Christe and A. E. Pavlath (Stauffer Chem. Co., Richmond, Calif.). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 335(3-4), 210-16 (1965)(Eng). The 1:1 adducts of ClF_3 with the Lewis acids, BF_3 , PF_5 , AsF_5 , and SbF_5 , were studied. Ir spectra, cond. measurements, conductometric titration, and freezing point depression show that these complexes exist in the ionic form in both the solid state and in solvents such as IF_5 and ClF_3 . For $\text{ClF}_2^+ \text{PF}_6^-$; the heat of disson., $\Delta H^\circ = 16.4$ kcal./mole, was obtained. The stability of the ClF_2^+ complexes increases in the order $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$. Two ir-active stretching vibrations indicate ClF_2^+ has C_{2v} symmetry, a bent structure.

Barbara P. Muschlitz

C.A. 1965-62-11

12731 cd

+3



PClF₄

T_{пл},

P,

T_б

Вр-3995-III

1) 6 В28. Пентакоординированные молекулы. V. Получение и свойства PClF₄. Carter Richard P., Jr, Holmes Robert R. Pentacoordinated molecules. V. The preparation and properties of PClF₄. «Inorgan. Chem.», 1965, 4, № 5, 738—739 (англ.)

PClF₄ I получен фторированием PCl₂F₃ (II) действием SbF₃ при t-ре от —40 до —50° и 25 мм в колбе с обратным холодильником, охлажденным до —95°. Продукт фракционировали в вакууме между ловушками при —123, —136, и —196°. T. пл. I равна —132±3°. Давление насыщ. пара I (P в мм) между —123 и —54° описано уравнением $\lg P = -1126,893/T + 7,78633 \pm 0,0100$. T. кип. (экстраполирована) —43,4°; ΔH(исп.) = 5,16 ккал/моль, константа Трутона 22,5. Мол. вес газ. I 142,2. Образование твердых в-в в результате диспропорционирования газ. I при ~20° стало заметным через 4 дня. Измерены ИК-спектры и спектр ЯМР F¹⁹ I; хим. сдвиг ЯМР F¹⁹ промежуточен между известными для PF₅ и II. Сообщение IV см. РЖХим, 1965, 15Б190. И. Рысс

1965

РЖХ, 1966,

B9p - 3995 - III

1968

PCCF₄

Pentacoordinated molecules. V. The preparation and properties of PClF_4 . Richard P. Carter, Jr., and Robert R. Holmes (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N.J.). *Inorg. Chem.* 4(5), 738-9(1965)(Eng); cf. *CA* 62, 2386b. PClF_4 , the only previously unknown member of the series, $\text{PCl}_x\text{F}_{5-x}$, was successfully prepd. by the controlled low-temp. fluorination of the mol. form of PCl_2F_3 by using SbF_3 as the fluorinating agent. Its characterization and some of its phys. properties are reported.

RCHH

C.A. 1965. 62. 12
14164e

~~XXXX~~

XIII - 2174

1966

OPF₂Cl, OPFCl₂, OPF₂Br, OPFBr₂, OPCl₂Br,

OPClBr₂, SPF₂Cl, SPFCl₂, SPF₂Br, SPFBr₂,

SPCl₂Br, SPClBr₂ (Cp, S⁰, ΔZ, G_T-Eo)

Horn H.-G., Müller A.

Z. Naturforsch., 1966, 21a, N 4, 431-433

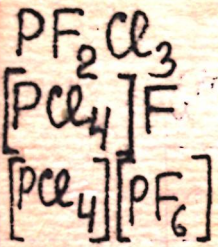
Untersuchungen an Phosphoryl- und
Thiophosphorylverbindungen. III. Die
Berechnung thermodynamischer Funktionen
verschiedener Phosphoryl- und Thiophospho-
ryl- halogenider

PX., 1967, 65532

ЕСТЬ Ф. Н.

F

1987



6 В40. Смешанные галогениды пятивалентного фосфора. Часть IV. Присоединение фтора к трихлориду фосфора. Kesavadas T., Payne D. S. Mixed halides of phosphorus(V). PART IV. Addition of fluorine to phosphorus trichloride. «J. Chem. Soc.», 1967, A, № 7, 1001—1004 (англ.)

PCl_3 (I), в виде газ. смеси с N_2 , медленно реагирует при комн. т-ре с F_2 , образуя смесь жидкого PF_2Cl_3 (II) и твердых $[\text{PCl}_4]\text{F}$ (III) и $[\text{PCl}_4][\text{PF}_6]$ (IV); выхода II и III (по I) соотв. равны 2 и ~25%. В случае проведения р-ции в Cu-реакторе при -78° выход II увеличивается до 20—25%; выхода PF_3Cl_2 (V) и PFCl_4 (VI) равны ~2 и ~1%, а смеси III и IV 25%. Если вводить I по каплям в смесь F_2 и N_2 в стеклянном сосуде

ж. 1962. 6

при -78° , то выход смеси III и IV достигает 56%. V и VI, по-видимому, являются продуктами перестройки II в зоне местного разогрева; V тут же разлагается на III, IV и VI, а VI быстро превращается в III. Пар II в стеклянном сосуде очень медленно (процесс не закончился за 2 месяца) разлагается на III и газ. смесь SiF_4 , PF_5 , PF_4Cl , V и следов оксохлорофторидов Р. Превращение жидкого II в белое твердое в-во, содержащее ионы PCl_4^+ , PF_6^- и F^- в отношении 3:1:2, заканчивается за 3—4 дня, но при -78° II сохраняется неопределенно долго. Р-ры II в сухом MeCN первоначально плохо проводят ток, но затем электропроводность медленно растет до максимума ($11,4$ и $12,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ для $0,1437$ и $0,0427 \text{ М}$ р-ров при 18°), достигаемого через 5—7 час.; длительность этого процесса убывает с ростом конц-ии. Мол. электропроводность меньше ожидаемой для смеси III и IV, что указывает на неполную электролитич. диссоциацию с образованием ионов типа $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_2\text{F}_4^-$, или на процессы замещения с участием р-рителя. После испарения MeCN остается маслянистый остаток, не поддающийся идентификации. II и Et_3N образуют при -78° белый твердый аддукт не установленного состава (1:1 или 1:2), разлагается при комн. т-ре с образованием Et_3NHCl , PF_6^- , и, в нек-рых случаях, PF_3 и PF_2Cl (VII). Эквивалентная смесь II и Et_3P образует при -78° как в присутствии петр. эфира (т. кип. $40-60^\circ$), так и без него, белое твердое в-во, превращающееся при комн. т-ре в течение нескольких часов в красное твердое в-во, и частично р-римое в хлф. или MeCN, смесь хлорфторфосфинов. Эти процессы выражены уравнениями: $\text{II} + \text{Et}_3\text{P} \rightarrow \text{Et}_3\text{PCl}_2$ (VIII) + VII, $\text{II} + \text{Et}_3\text{P} \rightarrow \text{Et}_3\text{P} \cdot \text{PF}_2\text{Cl}_3$ (IX), $3 \text{ IX} \rightarrow \text{Et}_3\text{PCl}^+ \text{PF}_6^- + \text{VIII} + \text{P}_2\text{Cl}_4$ (X), $3 \text{ X} \rightarrow 4 \text{ I} + 2 \text{ P}$; VII диспропорционируется на PF_3 , PFCl_2 и I. Часть III см. РЖХим, 1961, 16В6.

И. Г. Рысс

1971

OPF₂Cl
OPFCl₂

Tm; T6

✓ 21 В29. Получение оксид-фторид-хлоридов фосфора OPF₂Cl и OPFCl₂. Fluck E., Steck W. Darstellung der phosphor-oxid-fluorid-chloride OPF₂Cl und OPFCl₂. «Synth. Inorg. and Metal-org. Chem.», 1971, 1, № 1, 29—35 (нем.)

Получены OPF₂Cl (I) и OPFCl₂ (II) взаимодействием PCl₅ с дифтор- и монофторфосфорной к-тами соотв. Выход I 40—50%; II 60,3%. Т. пл. I — 96,4°; II — 80,1°; т. кип. I 3,1°; II 53—4°. I и II полностью гидролизуются в воде. Получены спектры ЯМР (P³¹) I и II.

Р. А. Лидин

X. 1971. 21

POFCl_2

1973

13 В10. Метод получения дихлоридфторида фосфора. Joergchel Egon, Kohlhaas Rudolf. Verfahren zur Herstellung von Phosphoroxfluordichlorid. «Chem.—Ztg», 1973, 97, № 2, 75—77 (нем.; рез. англ.)

получ.

Описана лабораторная установка для непрерывного получения POFCl_2 с выходом до ~80% р-цией POCl_3 с HF , разбавленным N_2 . Процесс идет в проточных условиях при 50—70°, в кач-ве реактора применяют трубку (длина 60 см, внутренний диам. 5 см) с наполнителем.
И. В. Никитин

Х. 1973 № 13

PF₄Cl

1975

- 5 В28. Реакция трихлорида бора с пentaфторидом фосфора как удобный способ получения PF₄Cl. Neilson Robert N., Cowley A. H. Reaction of boron trichloride with phosphorus pentafluoride. A convenient synthesis of PF₄Cl. «Inorg. Chem.», 1975, 14, № 8, 2019—2020 (англ.)

Реакция PF₅ с BCl₃ в газовой фазе при комн. т-ре за ~36 час. дает PF₄Cl с выходом 45—52% при суммарном давл. исходных в-в ~250 мм. При более высоком давл. или при большем времени р-ции образуется большое кол-во побочных продуктов, а выход PF₄Cl понижается.

И. В. Никитин

ж 1976 N5

XIII-3182

1975

 PCl_nF_{6-n} ΔG_f K_f

198563r Cis-trans isomerism in octahedral phosphorus(V) anions. Il'in, E. G.; Shcherbakova, M. N.; Buslaev, Yu. A. (Inst. Obshch. Neorg. Khim. im. Kurnakova, Moscow, USSR). *Koord. Khim.* 1975, 1(9), 1179-89 (Russ). Redistribution equil. of PF_6^- and PCl_6^- was studied by ^{19}F NMR. Chem. shifts and coupling consts. are given for all 10 $PCl_nF_{6-n}^-$ species (including cis and trans isomers). Formation consts. and free energies of formation are calcd. for all 10 complexes.

C.A. 1975. 83 N24