

P-S

~~1971~~
 $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$ (к, ж) (Тм) (Тв)

Мицкевич С. В.

475-III-ТКВ

Температуры плавления и
кипения оксисульфида фосфора
 $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$ 1с.

III-1714

1891

Thorpe and Tutton
1. J. Chem. Soc. 59, 1019 (1891)
 $P_4O_6S_4$; T_m ;
 T_b ;

+ 1 =

Circ. 500

Б. Кар

V. P

H_3PS_4
3 = 4

1963

11 В43. Получение некоторых тиокислот фосфора и мышьяка в свободном виде. Schmidt Max, Wieber Markus. Zur Kenntnis einiger freier Thiosäuren des Phosphors und Arsens. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1963, 326, № 3—4, 182—185 (нем.; рез. англ.)

Описано получение H_3PS_4 (I) взаимодействием Na_3PS_4 (II), приготовленного из Na_2S и P_2S_5 , с 2 н. HCl . I неустойчивое соединение, поэтому полученный р-р I стабилизировался хол. ац. (-70°). Выход I 96%. Аналогично получено $H_3AsO_2S_3$ (III) и H_3AsO_3S (IV) из соотв-их Na-солей. Выход III 85, IV 94%. Определена р-римость $II \cdot 8H_2O$, равная 17,7 г на 100 г H_2O при 0° .
Э. Жуков

2. 1966. 11

$P_4O_4S_6$

B CP-5649-III

1964

T_6, T_m

Abel E. W.

Hermitage D.A.

Bush R.P.

J. Chem. Soc. N1, 5584-87

III - 4080

1965

$H_4(O_3PS)_2$

Monothiophosphoric acid, sulfane diphosphoric acid, and their salts. F. Feher and F. Vial (Univ. Cologne, Ger.). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 335(3-4), 113-25(1965)(Ger). The oxidn. of monothiophosphates by I in 3.2N HCl forms $H_4(O_3PSSPO_3)$ (I) (Thilo and Schoene, CA 44, 2399g). The evapn. of solns. of I in the presence of K^+ gives KH_2PO_3S (II). $HClO_4$ treatment of II in a suspension in Et_2O gives the free acid in Et_2O soln. which can be concd. to 94%. Dissoen. consts. of II are: $K_2 = 1.23 \times 10^{-6}$, $K_3 = 2.45 \times 10^{-11}$. Oxidn. of II by Br in Et_2O suspension gives I, which can be concd. in MeOH up to 75%. Disproportionation of I in MeOH by MeOK gives $KH_3P_2O_6S_3 \cdot MeOH$, which can be converted to the free acid by $HClO_4$ and concd. in aq. soln. up to 55%.

A. Baidins

C.A. 1965:62.11
124252

60607.547

Ch, Ex-Ch

Py 32; Py 33; Pa 35

Py 37: (p; T6; Δ Hv; Δ Jv)

1966
XIII 1750

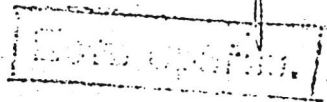
Förthmann R., Schneider A. Das System Schwefel-Phosphor. "Z. phys. Chem." (BRD), 1966, 49, N 1-2, 22-E37

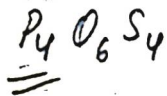


6

/nem./

Bageris





Palmer M. G.

11966

B.T.T., v 9, comp. 2.

(ΔH_f)

ΔH_f by reaction of
 P_4O_6 with S_8 ;

1967

H₃PO₃S
3-3

12 B21. Новый синтез тиофосфорной кислоты. В г о-
is Stanley J. A new synthesis of thiophosphoric acid.
«Chem. Commun», 1967, № 23, 1237—1238 (англ.)

Описаны условия лабораторного получения H₃PO₃S по
р-ции $P_2S_5 + 6H_2O = 2H_3PO_3S + 3H_2S$ в р-ре THl при 0°.
П. Соколов

Получение

X. 1968 - 12

81226.1205

Ch, C

~~SPF₂I~~ SPF₂OMe 40534

SPF₂OMe (T₂, A₂, H₂, P)
Charlton T. L., Cavell R. G.

XIII - 178

The preparation and properties of
iodothiophosphoryl difluoride, SPF₂I.

"Inorgan. Chem.", 1968, 7, N 11, 2195-2200

(англ.)

908

915

9 2 0 9 3 1 ПИИ

ВИНИТИ

H_3PO_4, H_3PO_3S (Kp) 13

1969
XIII 394

Släktite O., Kontinen V.,

Acta chem. scand., 1969, 23, N4, 1459-1461 (aurel)

Comparison of acid strengts of orthophosphoric acid, thiophosphoric acid, phenylphosphonic acid, and monophenyl phosphate in aqueous potassium chloride solutions.

PlH Xerox, 1970

151137

B (Op)

OPH

H_3PO_4 , H_3PO_3S , $H_2PO_3NH_2$, 13 1969
 $HPO_2(NH_2)_2$, $HPO_2(NH_2)_2$, $H_3PS_4(Kp)$

XIII 497

Peacock C. J., Nickless G.

Z. Naturforsch., 1969, 24a, N2, 245-247 (ann.)

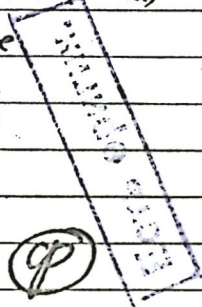
The dissociation constants of some
phosphorus (V) acids

PH Xsm., 1969

15 6 1224



B (P)



1979

P-S'

P-S-O

91794v Mass-spectrometric observations of gaseous phosphorus sulfides and oxysulfides. Muenow, D. W.; Margrave, J. L. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972, 34(1), 89-94 (Eng). Vapor species produced by heating solid samples of stoichiometric P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} , and mixts. P_4S_{10} -S and P_4S_{10} -B were identified with a time-of-flight mass spectrometer. The parent gaseous mols. believed to be present form a series of P sulfides $P_4S_x(g)$, $x = 1-10$. Oxysulfides such as $P_4S_9O(g)$ are also obsd. as products from O impurities.

C.A. 1972. 76. 16

$H_2SO_4-H_3PO_4$

(Tm)

5860°
XIII - 2935

2. 1975
N 15

15 Б997. Фазовое исследование системы $H_2SO_4-H_3PO_4$ и $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$. Мочалова И. А., Пономарева А. М., Машовец В. П. «Ж. прикл. химии», 1975, 48, № 3, 538—541

Методом термич. анализа исследовали диаграмму плавкости систем H_2SO_4 (I)— H_3PO_4 (II) (1) и I—II— H_2O (2). В области конц-ий 65—85 вес.% II и 20—50 вес.% воды пересохлаждение р-ров весьма велико, р-ры образовывали стеклообразную вязкую массу, и ошибки в определении т-ры составляли 5—10°. Представлена диаграмма плавкости системы (1), к-рая содержит перитектику при 45% II и дистектику при 62% II. В системе (1) существует инконгруэнтно плавящееся соединение $H_2SO_4 \cdot H_3PO_4$ и, возможно, $2H_2SO_4 \cdot 3H_3PO_4$. В виде треугольной диаграммы представлена Пв ликвидуса системы (2). Диаграмма системы (2) разделена на две части эвтектич. впадиной, проходящей от самой глубокой эвтектики двойной системы I— H_2O (—62°, 35 вес.% H_2SO_4) до эвтектики двойной системы II— H_2O (—85°, 62,5 вес.% II). В системе (2) образуются двойные соединения: $H_2SO_4 \cdot H_2O$ с т. пл. 8°, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ с т. пл. —28° и $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ с т. пл. 29°.

Л. Г. Титов

(+2)

☒

$H_2SO_4 \cdot H_3PO_4$

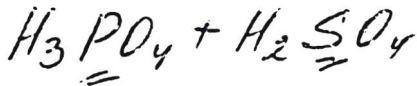
XIII-2925

1975

(Tm)

✓ 16531y Phase study of the sulfuric acid-phosphoric acid and sulfuric acid-phosphoric acid-water systems. Mochalova, I. A.; Ponomareva, A. M.; Mashovets, V. P. (Leningr. Tekhnol. Inst. im. Lensovet, Leningrad, USSR). *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 1975, 48(3), 538-413 (Russ). Based on the appearance of a peritectic at 45 wt.% H_3PO_4 and of a distectic at 62 wt.% H_3PO_4 in the liquidus curve for the H_2SO_4 - H_3PO_4 system, the formation of $H_2SO_4 \cdot H_3PO_4$ (incongruently m. $\sim -35^\circ$) and of $2H_2SO_4 \cdot 3H_3PO_4$ (congruently m. $\sim -20^\circ$) is confirmed. A ternary phase diagram for the H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O systems is given showing isotherms at 5° intervals from -60 to $+40^\circ$.

C.A. 1975 83 N2

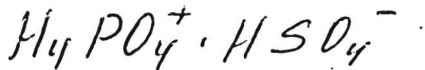


1976

 ΔH_{mix}

S9: 31784a Heat capacity and heats of formation of solutions of the phosphoric acid-sulfuric acid-water system. Zhdanova, M. V.; Zinyuk, R. Yu.; Kopylev, B. A.; Pozin, M. E. (USSR). Sb. Tr. - Leningr. Tekhnol. Inst. im. Leningr. Univ., Kafedra Tekhnol. Neorg. Veshchestv 1976, 5, 23-8 (Russ). Heat capacities and heat of mixing of H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O solns. were measured at 25°. The H_2O concns. changed between 62 and 92 mol.%, the $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ratio from 1.0 to 155. The exptl. detd. heat capacities are by approx. 20% smaller as compared with the prediction of the additivity rule. The mixing heats range between 253 ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.0$) and 307 kcal/mol ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 = 155$).
S. Wicar

C.A. 1978, 89, NY



1977

88: 55621a Determination of the association constants of $\text{H}_4\text{PO}_4 + \text{HSO}_4^-$ by phosphorus-31 NMR and cation-exchange methods. Hisazumi, Yoshitaka; Waki, Hirohiko; Ohashi, Shigeru (Dep. Chem., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977, 39(9), 1615-19 (Eng). H_3PO_4 may be protonated to H_4PO_4^+ in concd. mixts. of H_2SO_4 with H_3PO_4 , and in the sulfonic type cation exchanger. The assocn. consts. of $[\text{H}_4\text{PO}_4]^+[\text{HSO}_4]^-$ were detd. using ^{31}P NMR and cation exchange methods, with equil. analyses involving a const. H_2O activity concept.

Kaceegay

C.A. 1978, N8

$P_4 I_3 I_2$ $XIII - 5649$ 1980

Blackrik R., Rabe U.,

$C_p, T_m,$ Z. anorg. allg. Chem.

ΔH_m 1980, 461, 87-90.

Халькогениды
фосфора

1983

получение,
структура.

19 В11. Получение и строение халькогенидов фосфора со структурой адамантана. Über Darstellung und Konstitution von Phosphorchalkogeniden mit Adaman-
tanstruktur. Meisel Manfred. «Z. Chem.», 1983,
23, № 4, 117—125 (нем.)

Обзор. Рассмотрены общие методы синтеза халькогенидов фосфора и синтез и строение адамантаноподобных халькогенидов. Библ. 106. И. Н.

х. 1983, 19, N 19

Сульфополифосфорные
кислоты

От 20915/1984

19 Б3014 Деп. Термохимические исследования
сульфополифосфорных кислот. Арифджанов С. М.,
Намазов Ш. С., Смирнова Е. П.; Ред. «Узб. хим.
ж.» АН УзССР. Ташкент, 1984. 12 с. Библиогр. 8 назв.
(Рукопись деп. в ВИНТИ 23 апр. 1984 г., № 2571—
84 Деп.)

Методом смешения в массивном медном калориметре
определены энтальпии и теплоемкость сульфополифос-
форных к-т. Выведены ур-ния, позволяющие рассчи-
тать теплоемкость и энтальпии исследуемых к-т в ин-
тервале t -р 298—532 К.

Автореферат

И-Но, Ср;

х. 1984, 19, п 19

P-3-H-0
(SO₂)PO_x

On. 20915

1984

Cp

/ 102: 120999d Thermochemical studies of sulfopolyphosphoric acids. Arifdzhanov, S. M.; Namazov, Sh. S.; Smirnova, E. P. (USSR). Deposited Doc. 1984, VINITI 2571-84, 13 pp. (Russ). Avail. VINITI. Heat capacities and enthalpies of specially prepd. samples of sulfopolyphosphoric acids were measured calorimetrically at 298-473 K. The samples were prepd. by dehydration of orthophosphoric acid (63% P₂O₅) in presence of 92.5% H₂SO₄ (3, 5 and 7% wt. SO₃). The heat capacity data are compared to the data for the corresponding polyphosphoric acids.

Cp, H-H;

C. A. 1985, 102, N 14.

$P_4O_{10-n}S_n$

1984

16 В6. Химия соединений фосфора с адамантаноподобной структурой. XI. Получение и свойства оксидосульфидов фосфора с общей формулой $P_4O_{10-n}S_n$ ($n=2-9$). Beiträge zur Chemie von Phosphorverbindungen mit Adamantanstruktur. XI. Über Darstellung und Eigenschaften von Phosphoroxidsulfiden der allgemeinen Formel $P_4O_{10-n}S_n$ ($n=2-9$). Wolf G.-U., Meisel M. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1984, 509, № 2, 101-110 (нем.; рез. англ.).

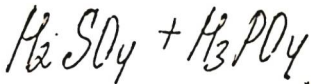
T_m, T_b ;

Взаимодействием P_4O_{10} (I) и P_4S_{10} (II), взятых в мол. отношении I:II=3:2 в течение 2 час. в атмосфере N_2 при $525^\circ C$ с последующей фракционной дистилляцией в вакууме получены $P_4O_7S_3$ (III), $P_4O_6S_4$ (IV), $P_4O_5S_5$ (V), $P_4O_4S_6$ (VI). Обработкой остатка после дистилляции осушенным CCl_4 , а затем CS_2 с послед. кристаллизацией р-ра в CS_2 получены $P_4O_3S_7$ (VII), $P_4O_2S_8$ (VIII) и незначит. кол-ва P_4OS_9 (IX). При проведении р-ции I и II, взятых в мол. отношении

X. 1984, 19, n16

1:4 в расплаве II+S (мол. отношение S:II от 0 до 2), выход V—IX увеличивается. $P_4O_8S_2$ (X) образуется лишь в смеси с III. Применение расплава с соотношением $S:II > 2$ приводит к образованию продуктов с высокой вязкостью. Т. пл. III—VI, VIII, X, соотв. 109, 102, 72, 104, 178—184, 123° С, т. кип. III—VI соотв. 144—148/3, 152—155/3, 177—184/2 и 208—212° С/2 мм. III, IV, X — бесцветны, остальные соединения имеют желтую окраску, интенсивность которой возрастает по ряду V—IX. По данным рентгенографич. исследований III изотипен с IV, IX с II. Приведены значения I и d для V, VI. III—VI и X хорошо р-римы в полярных и неполярных орг. р-рителях, причем р-римость возрастает к V. VII—IX хорошо р-римы в CS_2 . ^{31}P -ЯМР-спектроскопич. исследования и физ.-хим. св-ва III—X указывают на адамантаноподобную структуру, причем каждая фаза образует, видимо, один изомер, III—X начинают разлагаться при t -рах $> 200^\circ C$ с образованием полимерных продуктов.

М. Б. Варфоломеев



1986

105: 198070a Enthalpy of mixing of sulfuric acid with some organic compounds and acids. Tsvetkov, V. G.; Tsvetkova, L. Ya.; Shabarova, E. A. (Nauchno-Issled. Inst. Khim., Gorkiy, USSR). *Zh. Obshch. Khim.* 1986, 56(9), 1962-7 (Russ). Calorimetric methods were used to measure the heats of mixing of 100% H_2SO_4 (SA) with 100% HNO_3 , H_3PO_4 , acetic acid, trifluoroacetic acid, and acetic anhydride at 298 K. Measurements were also made for the solns. contg. (1:1) SA, (2:1) N_2O_4 , and 1:1 SOCl_2 with various org. solvents, also at 298 K. The abs. values of the heats of mixing of SA with org. solvents increase with increasing basicity of the solvent. The org. compds. contg. OH-group (alcs., monosaccharides) form acid mono- and disubstituted esters of SA. From the heat of mixing data for SA with other acids, the following order of relative electron donor capacity was derived: acetic acid > H_3PO_4 > HNO_3 > CF_3COOH . The concn.-dependence properties of the heats of mixing of SA with HNO_3 and acetic anhydride are explained by the processes of dehydration and specific interactions of sulfur and nitrogen oxides with the mixt. components.

 (ΔH_{mix}) C.A. 1986, 105, N 22

$$S = P - F$$

[om. 33714]

1990

$$S = P - Cl$$

Binnewies M.,

$$S = P - Br$$

Schnöckel M.,

Chem. Rev. 1990, 90,
N1, 321-330.

З, термод.
гамма

H_3PS_2

1990

22 В20. Газообразный « H_3PS_2 » — получение и свойства. Gasförmiges « H_3PS_2 » — Erzeugung und Charakterisierung / Keck H., Kuchen W., Renneberg H., Terlow J. K., Visser H. C. // Z. anorg. und allg. Chem. — 1990. — 580, № 1. — С. 181—187. — Нем.; рез. англ.

Установлено, что двойное отщепление алкенов из молек. ионов диалкилдитиофосфиновых к-т $R_2P(S)SH$ ($R=Et$, $n-Pr$ и $n-Bu$) приводит к образованию радикал-катионов состава $[H_3PS_2]^+$ ($m/z=98$). Данные анализа активации столкновений в масс-спектре и результаты термодим. изучения свидетельствуют, что катион $[H_3PS_2]^+$ существует в форме двух структур $[H-P(SH)_2]^+$ и $[HSP-SH_2]^+$, содержащих три- и дикоординированные атомы Р соотв. Масс-спектрометрически получены нейтр. молекулы « H_3PS_2 », устойчивые в разб. газ. фазе и имеющие, вероятно, структуру $H-P(SH)_2$. Полученные эксперим. данные находятся в соответствии с результатами полуэмпирич. расчетов молек. орбиталей.

По резюме

X. 1990, N 22

H_2PSH
 H_3PS

1992

(ΔG)

117: 97817s Ab initio post-Hartree-Fock study on tautomeric stabilities of phosphine oxide, phosphinous acid, and their thio analogs. Kwiatkowski, Jozef S.; Leszczynski, Jerzy (Dep. Chem., Jackson State Univ., Jackson, MS 39217 USA). *Mol. Phys.* 1992, 76(2), 475-83 (Eng). The prototropic tautomerism $H_3PX = H_2PXH$ ($X = O, S$) is investigated by ab initio quantum-mech. calcns. The relative internal energies at 0 K computed at different levels of theory (electronic energies calcd. at the MP4(SDTQ)/6-311G**// = MP2/6-31G** level + zero-point energies from MP2/6-31G** vibrational frequencies) undoubtedly suggest that in a gas phase H_2PSH predominates over H_3PS much more distinctly than H_2POH over H_3PO . Temp.-dependent thermochem. contributions to the free energies calcd. at $T = 298.15$ K do not change the conclusions concerning the stabilities of the studied species in a gas phase. The effect of the polar environment on the shift of the $H_3PX = H_2PXH$ equil. is briefly discussed.

C. A. 1992, 117, N10

HSPH₂

1992

Slirko S. A.,
Sapukhanov M. A. et al.

сепрукви, Zh. Strukt. Khim.
I, M, 4, M 1992, 33(5), 28-36.

(сеп●HONH₂; III)

SPH₃

1992

Slivko S. A.,

Sarekharov M. A. et al.

сб.рук., Zh. Strukt. Khim.

J, M, A, H. 1992, 33(5), 28-36.

(сч.  HONH₂; III)

F: HSP

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 $RP + IIX \rightarrow IIP + RX$ 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; HO_P , -0.5; FP , -12.5 (exptl.: -12.4); H_3SiP , 61.9;

II2PP, 58.0; IISP, 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 calens. have been found to reproduce these values with acceptable accuracy. Empirical corrections for the DFT/B3LYP calens. 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; ClHClH2P, 45.4; H2C:ClP, 70.4; HCl.tpbond.C-P, 100.5 kcal/mol. Except for the diat. species, no exptl. values for RP are available yet.
