

PSY

P_4S_3 (к) (дфн)

~~1941~~

Козина М.П.

471-III-ПХВ

Стандартные эталоны
образуются P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 ,
 P_4S_{10} ,
2с.

P_4S_7 (K)AfH)

1971

Козинда М.П. 471-III-IIIKB

Смандартные эталонные образ-
цы: P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} .

2с.

~~4974~~

$P_4S_{10}(K)(AfH)$

Козина М. П. 471-III-III KB

Стандартные эталонные образцы
Звезд $P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7, \underline{P_4S_{10}}$

Р4S5(К)(АФН)

~~1971~~

Козиде М.П.

471-III-ТукВ

Стандартные эталонные образцы
вещей Р4S3, Р4S5, Р4S7, Р4S10.

2с.

Р483(к)(Тм)

~~1571~~

471-III-ТКВ

Мухомов С.В.

Температуры плавления
и кипения Р483, 2с.

$P_4S_{10}(K, m)$

(T_m, T_b)

474-III

1971

Мухомов С.В.

Температура анкабрелдус
и кинетическая P_4S_{10} . 2 с.

P4 S10 (K)

Термог. гр.

474-III - ПРВ

Мухомов С.В.

Теплоемкость, теплопроводность и
энтальпия декасульфиде оксидов из

298,15° K, - ● 2с

$P_4 S_3 (x) (T_{\pm 2}, \Delta H_{\pm 2})$
Термод, ср.

244-III-III к.Р

Минкевич С.В.

Теплоемкость, тепло содержание и энтропия при 298,15°K, температура и теплота перехода
-50, • тригидрида фосфора.

PcS_7 (κ, μ) (T_m, T_b)

~~1968~~

473-III-III KB.

Мицкевич С. В.

Температуры плавления и кипения
гептасульфиде фосфора
 PcS_7 $\approx 1^\circ \text{C}$.

$P_4 S_3 (2)$

Период, гр.

2471-III-III KB

Юнмат В.С.

Периодические функции
 $P_4 S_3 (243) (Cp, S, H-H) - 4c.$

РД (2)

1971

Термог. р.

470-III-ТКВ

Юнзман В.С.

Термогидрометрические
иссл. РД. (раз) (с, в, н-н).

Ус.

PS (2) 20

~~1971~~
470-III-ТКВ

Велич и.В.

Иеромис гиссоунази
PS. Зс.

P₄S₇

T_m

B 99-1709-III

1908

H. V. Bezold

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft

Jahrg XXXXI, 657

101-1352

I903

Giran

1. Ann. chim. phys. 30, 203 (I903)

См. на обор.

Circ. 500

В. М. Б.

ЕСТЬ Ф. 101

✓ Ф-1

P ; Kr ; ΔH_f° ; ΔH_f° ; ΔH_f° ; ΔH_f°

PO_3^- ; $P-P$;

$P_2O_7^{4-}$; $P-P$;

P_4O_{10} ; Kr ;

HPO_3 ; ΔH_f° ;

H_3PO_3 ; Kr ;

H_3PO_4 ; $P-P$;

$HP_2O_7^{3-}$; $P-P$;

$H_2P_2O_7^{4-}$; $P-P$;

$H_3P_2O_7^{3-}$; $P-P$;

$H_4P_2O_7$; Kr ;

P_4S_3 ; Kr ;

PH_4Cl ; Kr ;

P_2S_2 ; Kr ;

P_2S_2 ; Kr ;

P_2S_2 ; Kr ;

ΔH_f° ;

P₄S₁₀

BP-1712-III

1908

T_m

A. Stock.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft.
Jahrg. XXXX1

563-4.

III -1709

1908

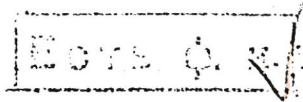
Book and von Bezold
I. Ber. 41, 657 (1908)

$P_4 S_7; T_m;$

+0

Circ. 500

8



Q

III-1712

1908

Stock and Scharzenberg
1. Der. 42, 553 (1908)

$P_4 S_{10} ; T_m ;$

Circ. 500

5

Boer & Co. ✓

8

1705-III

1910

P_4S_3

(Tm, TB)

Stock A., Rudolph M.

Bez., 43, 150 (1910)

Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 5. Mitteilung: Über das Tetraphosphortrisulfid.

III-1711

1910

Stook and Harpocovici
2. Dec. 93, 1223 (1910)

$P_4 S_{10}; T_m;$

circ. 500

5

NOTE: A. V. G.

III-1710

1910

Stoek and Herscovici

1. Ser. 43, 414-(1910)

$P_4 S_7; T_m;$ 417

ЕСТЬ Ф. Н.

circ. 500

6

42V

$\Delta H_f (P_4S_3; P_4S_7)$ 15 2607 1935

Treadwell W. D., Beeli Ch.

Helv. Chim. Acta 1935, 18, 1161-71

"Valence chemistry of the phosphorus
sulfides."

M

From

+0. ✓ (cp)
C.A., 1935, 7846⁸

III -1708

1949

P_4S_7 (Tm)

Pernert J.C., Brown J.W.

Chem. Eng. News, 1949, 27, 2143-2145

Some reactions and properties of
the phosphorus sulfides.

2

5

CA, 1950, 44, 4360; V ϕ

1855

Dreher K., Miescher E.,

Proc. Phys. Soc., 1855, A 68, 542

D₂

Кочетник, Вениамин.

/1958

P₂ 85

Кочетник Вилем, Бенес Жан

Срем. průmysl, 1958, 8, № 2, 81-82

Помещение P₂ 85.

X-19-58-63995

Гуден, Беккер 1959

(P8) oc Гуден W., Беккер S M. 1959.

(P8) n Инден W. Скен., 1959, 71,
N 4, 163.

Монументная география

X-59-22-78053 ●

1960

P₄S₃

4В9. О строении сесквисульфида фосфора. Крылов Е. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 2, 223—225.— При 172,2° плотность и поверхностное натяжение расплавленного P₄S₃ равны 1,7935 и 51,80 эрг/см²; вычисленный паравес 329,8. Величина паравеса подтверждает найденную ранее (Hassel O., Pettersen A. «Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi», 1941, 1, 57) структуру, согласующуюся и с хим. свойствами P₄S₃.

И. Рысс

ж. 1961. 84

1960

5В9. Новая фаза сульфида фосфора. Rodley G. A., Wilkins C. J. A new phosphorus sulphide phase. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 231—238 (англ.).—Выделена фаза сульфида фосфора переменного состава P_4S_x , где $x = 5-6,9$ (I). Кристаллы I получены нагреванием имеющих валовой состав P_4S_6 смесей P_4S_3 (II) и S или II и P_4S_7 (III) в запаянных трубках при 320° в течение ≥ 30 мин. и охлаждением до комнатной т-ры в течение 5 час. При получении I из красного P и S необходимо прибавление йода, иначе основным продуктом является III. Фаза I образуется также при р-ции между эквивалентными кол-вами PCl_3 и H_2S (начальное давление 2 атм) в запаянной трубке в течение недели при комнатной т-ре. I кристаллизуется в ромбич. спигонии, ф. гр. $Pbcn$, $Z = 4$; статистич. состав фазы $P_4S_{6,6}$. При изменении x от 6,75 до 5,5 параметры ячейки уменьшаются. I устойчив только между 200 и 250° . При 250° I конгруэнтно плавится, выделяя III; ниже 200° I медленно распадается на II и III. При комнатной т-ре I сохраняется в течение месяцев. При нагревании с CS_2 I разлагается на III и P_4S_5 .

И. Рысс

 P_4S_x

ВФ-1707-III

2.1961.5

1960

✓ New phosphorus sulfide phase. G. A. Rodley and C. J. Wilkins (Univ. Canterbury, Christchurch, N.Z.). *J. Inorg. & Nuclear Chem.* 13, 231-8(1960).—In the P_4S_5 - $P_4S_{6.9}$ phase, the x-ray powder pattern expands as the amt. of S in the melt falls. For red P reactant, I is needed to prevent P_4S_7 from forming instead. The reaction of H_2S and PCl_3 gives the new phase, decompg. $<200^\circ$, m. incongruently at 250° with sepn. of P_4S_7 ; stable a few months at room temp. Extn. with CS_2 causes disproportionation to P_4S_7 and P_4S_5 . The d values from x-ray powder patterns are 6.32, 5.72, 5.14, 4.68, 4.32, 3.62, 3.31, 3.17, 2.95, 2.86, 2.49, 2.16, 1.74, 1.65, and 1.59 Å.; for P_4S_7 they are 6.19, 5.25, 5.01, 4.79, 4.59, 4.37, 3.90, 3.34, 3.13, 3.09, 3.04, 2.92, 2.66, 2.57, 2.42, 2.30, 2.14, 1.99, and 1.62 Å.; for P_4S_5 they are 6.11, 5.87, 5.32, 5.15, 4.77, 3.14, 3.08, 3.02, 2.74, 2.69, 2.59, 2.43, 2.17, 2.07, 2.00, 1.78, 1.74, 1.68, and 1.63 Å.; for low-temp. P_4S_3 they are 6.33, 5.71, 5.30, 4.93, 4.62, 4.39, 4.17, 3.43, 3.14, 2.99, 2.78, 2.73, 2.69, 2.09, 2.05, 1.98, 1.80, 1.71, and 1.65 Å.; and for high-temp. P_4S_3 they are 5.34, 5.18, 4.91, 4.70, 4.07, 3.07, and 2.90 Å.

Jack J. Bulloff

P 8
P 485
4T.2.

C.A. 1961.
55.3.
2329abc

1962

Р-8-

Сульфиды

✓ 22В14. Полисульфиды мышьяка и фосфора. И. Ларионов В. В., Мельникова С. В., Соляков А. И. «Докл. АН СССР», 1962, 142, № 2, 366—369.— Проведена экстракция в CS_2 образцов систем S — Р и S — As с содержанием до 7 ат. % Р или As. Определено содержание Р и As в нерастворимых частях, являющихся полимерными продуктами. В случае Р кол-во атомов S на 1 атом Р изменяется от 77 для 1 ат. % до 12 для 7 ат. %. Кол-во атомов S на 1 атом As во всех исследованных образцах остается почти постоянным и равно 8—11. Кол-во атомов Р, перешедших в р-р, увеличивается с увеличением содержания Р в исходном образце. В образцах S — As наблюдается обратная зависимость. После выпаривания полученных р-ров и вторичной экстракции образцы S — As опять дают нерастворимую часть вследствие полимеризации коротких радикалов в процессе первичной экстракции с содержанием ~ 25 атомов S на 1 атом As. В образцах S — Р подобной полимеризации не наблюдается. Рентгенографич. определение радиальных распределений экстрагированных образцов S — As показывает, что нерастворимая после первой экстракции часть является структурно неустойчивой и через сутки распадается.

+1

сн
н.ч.об.

а. 1962.22

ся с образованием кольчатой серы. Нерастворимая после вторичной экстракции часть дает асимметричную форму максимума, отвечающего кратчайшему межатомному взаимодействию, вследствие наложения двух максимумов: на расстоянии $2,07 \text{ \AA}$ для связи S—S и на расстоянии $2,30 \text{ \AA}$ для связи S—As . А. Соклаков



1963

 P_4S_7

6 В10. Синтез тетрафосфогептасульфида. Fali-
us H. Darstellung von Tetraphosphorheptasulfid. «Na-
turwissenschaften», 1963, 50, № 4, 126 (нем.)

Предложены 2 метода синтеза P_4S_7 . По 1-му методу
смешивают р-р P_2J_4 в абс. CS_2 с р-ром S в CS_2 , смесь
выдерживают при комнатной т-ре при рассеянном све-
те в течение 5 суток, отфильтровывают кристаллы P_4S_7 ,
промывают сухим CS_2 и петр. эфиром и высушивают
в вакууме. Таким путем могут быть получены кристал-
лы P_4S_7 размером до 2 см. В темноте р-ция P_2J_4 с S
не идет. По 2-му методу смешивают р-р S в CS_2 с
р-ром белого P в CS_2 , к полученному р-ру прибавляют
небольшое кол-во J_2 и выдерживают в течение несколь-
ких дней на свету при комнатной т-ре. Отделяют вы-
павшие лимонно-желтые кристаллы P_4S_7 , промывают
 CS_2 и петр. эфиром и высушивают. Ю. Харитонов



X.1964.6

P_4S_3

1963

8 В38. Изучение сульфидов фосфора. Moedritzer K., Van Wazer J. R. Studies on phosphorus sulphides. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1963, 25, № 6, 683—690 (англ.)

Изучена система $S-P_4S_3$ при мол. отношении $S:P = 0,75; 1,00; 1,25; 1,75; 2,50; 3,00$ и $3,50$. Реакционную смесь нагревали в запаянных трубках в инертной атмосфере при 300° , после чего быстро охлаждали. Полученный продукт исследовали на содержание различных фаз. Установлено, что аморфные сульфиды Р образуются при отношениях $S:P = 1,0-1,25$ (вязкая смола при комнатной т-ре) и $3,0-3,5$ (хрупкие стекла при комнатной т-ре), причем при $S:P = 1,0$ и $1,25$ в форме молекул P_4S_3 присутствует соответственно 59 и 33% всего Р, содержащегося в системе. При $S:P > 1,8$ образуются полимерные сульфиды. Исследованы скорость растворения кристаллич. и аморфных сульфидов Р в *n*-бутаноле и спектры ЯМР образующихся р-ров. Найдено, что скорость растворения аморфных сульфидов превышает скорость растворения кристаллич. сульфидов.

х. 1965. 8

дов того же состава (за исключением случая $S:P=1,75$). При растворении аморфного сульфида ($S:P=3,50-3,00$) образуется колл. "S" и растворимый $(C_4H_9O)_2PS(SH)$; при растворении аморфного сульфида ($S:P=1,25-1,00$) образуется растворимый $(C_4H_9O)_3PO$ и аморфный P-содержащий продукт. Кристаллич. P_4S_{10} и аморфный сульфид того же состава при растворении образуют $(C_4H_9O)_2PS(SH)$, но в неодинаковых кол-вах. При растворении кристаллич. P_4S_3 образуется смесь растворимых продуктов, а при растворении продукта р-ции S и P_4S_3 того же состава — только $(C_4H_9O)_3PO$. Обсуждены процессы, протекающие при растворении сульфатов P.

Ю. Харитонов

1964

$P_4 S_{10}$

Andon L u gr.

БТТ. № 7 сур. 46

ср (12 - 323°K)

P₄S₃

BOP-5650-III

1964

T_m

Cowley A.H.

J. Chem. Educ. 1964, 41, N10, 530-4

1964

3815

1961, Do(P-S), 3 (112)

Melo H.F., McCoubrey J.C.
Nature, 1961, 202(4931), 450-1

Enthalpy of formation of ...

J.M



P₄S₇

1964

19 В7. Об алкоголизе сульфида фосфора P₄S₇. Pet-schik H., Steger E. Zur Alkoholyse des Phosphorsulfids P₄S₇. «Angew. Chem.», 1964, 76, № 8, 344. (нем.)

Хроматографией в тонком слое исследованы продукты р-ции P₄S₇ в CS₂ с этанолом при комнатной т-ре. Предположено, что на 1-й стадии происходит образование (C₂H₅O)₂PS(SH) (I) и неустойчивого (C₂H₅O)₂P—P(OC₂H₅)SH (II). II чувствителен к влаге, является сильным восстановителем и разлагается за несколько часов, давая при р-ции с этанолом (C₂H₅O)₂PH (III) и (C₂H₅O)₂PSH (IV). В результате р-ции III с I выделяются (C₂H₅O)₂PS(SC₂H₅) и (C₂H₅O)P(O)H₂ (V). V разлагается с образованием PH₃ и (C₂H₅O)₂POH (VI), который обнаруживается в виде примеси к IV и может быть удален при промывке водой. IV и VI трудно разделяются дистилляцией. Для 98%-ного IV давление разложения при 72,5° составляет 13,5 мм рт. ст. При алкоголизе P₄S₇ наблюдалось образование ярко-желтого тонкого порошка с отношением P:S=1:1 (выход до 6%), который, по предположению, имеет состав (PS)_x.

Э. Раков

Ж. 1965.9

P₄ S₃.

Westrum E.F.

1964

5TT, n7, cip. 6.9.

Cp. (5-340°K), ΔH_L , ΔH_m .

P₄ S₁₀

Cp, 12-323 °K

Andon R. Z. L. u. 11965
gp.

БТТ, n 8, сеп. 22

Р-халькогениды

РSx

1965

P_4S_3 ;

P_4Se_3 ;

P_4S_{10}

Ср;

термод.

св-ва

3946

III

У5 Б670. Теплоемкости и термодинамические свойства глобулярных молекул. XIV. P_4S_3 , P_4Se_3 и P_4S_{10} между 5 и 350° K. Clever H. Lawrence, Westrum Edgar F. Jr., Cordes A. W. Heat capacities and thermodynamic properties of globular molecules. XIV. Tetrphosphorus trisulfide, tetrphosphorus triselenide, and tetrphosphorus decasulfide between 5 and 350° K. «J. Phys. Chem.», 1965, 69, № 4, 1214—1219 (англ.)

В вакуумном адиабатич. калориметре, особенности устройства к-рого кратко описаны, определены в интервале 5—350° K теплоемкости c_s трех халькогенидов фосфора: P_4S_3 (I), P_4Se_3 (II) и P_4S_{10} (III). Вычислены и табулированы (шаг 5—10°) величины c_s , S^0 , H^0 — H_0^0 и $(G^0H_0^0)/T$. При 298,15° энтропии I—III равны 48,60; 57,26 и 91,24 энтр. ед. соотв. Обнаружено 2 аномалии на кривой c_s — T I; при ~30 и 313,90° K. Природа 1-й из

III-1829-66

11

РЖ Х, 1966,

☒

них неизвестна, 2-я (по-видимому, переход 1-го рода) связана с переходом в фазу пластич. кристаллов. Для этого перехода $\Delta H = 2464 \pm 10$ кал/моль и $\Delta S = 7,85 \pm \pm 0,03$ энтр. ед. Отмеченный характер перехода подтвержден рентгенографич. измерениями коэф. расширения обеих кристаллич. фаз I. На основе измерений c_p II и III переходы в этих в-вах в интервале 5—350° К. не обнаружены. Возрастание c_p II в области около 350° К., по мнению авторов, указывает на существование перехода при t -ре несколько выше 350° К. Сообщение XIII см. реф. 5Б669.

В. Колесов

P₄S₃

P₄S₁₀
(Kong.)

Cp,
m.p.

J. Phys. Chem. 69(4); [1965].

1965

430

XIV. Tetraphosphorus trisulfide, tetraphosphorus triselenide, and tetraphosphorus decasulfide between 5 and 350°K. H. Lawrence Clever, Edgar F. Westrum, Jr., and A. W. Cordes. *Ibid.* 1214-19. Thermal properties of 3 P chalcogenides were detd. by adiabatic calorimetry and yielded entropies at 298.15°K. for P₄S₃, P₄Se₃, and P₄S₁₀ of 48.60, 57.26, and 91.24 cal./degree, resp. The P₄S₃ transforms to a plastically cryst. state at 313.90°K. with $\Delta S_f = 7.85$ cal./mole degree and P₄Se₃ shows an anomalous increase in heat capacity suggesting such an effect slightly above 350°K. Diffraction data on P₄S₃ provided coeffs. of thermal expansion on both phases and confirmation of the plastically cryst. nature of the crystal I phase.

RCKG

C.A. 1965. 62.11
12514 g

MT-3976

III-1825 69



$P_4 S_3$

$P_4 S_{13}$

$P_4 S_{10}$

$C, \delta S$

J. Phys.

Chem. vol 69, N^o 4, 1209-13

BQ-5647-III

1965

Clever H. L.

Wong Wai Kuei

Westrum E. F.

~~Cordeiro A. W.~~ Edgar F.

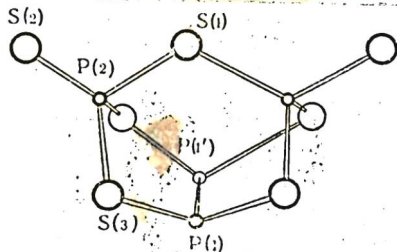
20 Б247. Молекулярная и кристаллическая структура гептасульфида фосфора β - P_4S_7 с дефицитом серы. Dixon Denis T., Einstein Frederick W. B., Penfold Bruce R. The molecular and crystal structure of sulphur-deficient tetraphosphorus heptasulphide (β - P_4S_7). «Acta crystallogr.», 1965, 18, № 2, 221—225 (англ.)

Нестехиометричная фаза β - P_4S_7 состава $P_4S_{6,5}$ (I) получена при медленном охлаждении расплава P_4S_6 и исследована рентгенографически (методы Вейссенберга и прецессии, λ Cu- K_α и λ Mo- K_α). Параметры ромбич. решетки: a 8,14, b 11,43, c 11,39 Å, ρ (экспер.) 2,09, ρ (выч.) 2,08, $Z=4$, ф. гр. $Pb\bar{c}n$. Структура решена методом прямого определения знаков структурных амплитуд по двумерным синтезам Фурье. Уточнение проведено методом трехмерных разностных синтезов и наименьших квадратов; $R(hkl)=0,17$. Показано, что структура I аналогична стехиометрич. структуре α - P_4S_7 (РЖХим, 1956, № 11, 31732), за исключением того, что в молекуле I отсутствует двойная ось. Конфигурация молекулы P_4S_7 приведена на рис. Установлено, что де-

1965

P_4S_7

х. 1965. 20



фицит S в I происходит за счет потери концевых атомов S_2 . Межатомные расстояния близки к найденным в α -форме; связь P—P (2,26 Å) более близка к обычным значениям.

Л. Ерман

1965

P-S

7 Б657. Система сера — фосфор. Förthmann R., Schneider A. Das System Schwefel-Phosphor. «Naturwissenschaften», 1965, 52, № 13, 390—391 (нем.)

Tm,

Tв

Путем определения т. пл. при помощи поляризац. микроскопа (для низких т-р в метанольной бане) и измерений давл. пара манометрич. (10—760 мм) и эффузионным (0,01—1 мм) методами изучена система S—P. На кривой ликвидуса максимумами отмечены соединения P_2S_5 , P_4S_7 , P_4S_3 , P_4S_2 с т. пл. 288, 308, 174, 46° соотв. С разложением плавятся соединения P_4S_6 (перитектич. т-ра 232°) и P_4S_5 (перитектич. т-ра 162°). Найдены эвтектики: P_2S_5 с монокл. серой (1,5% P, 112°); P_4S_7 с P_2S_5 (31% P, 251°); P_4S_5 с P_4S_3 (53% P, 106°); P_4S_3 с P_4S_2 (18°); P_4S_2 с бесцв. фосфором (определена путем экстраполяции $77 \pm 2\%$ P, $-65 \pm 5^\circ$). Определены т. кип., теплоты и энтропии испарения нек-рых соединений. Д. А.

P-S

Tm,

Tв

РЖ Х, 1966,

The system sulfur-phosphorus. R. Foerthmann and A. Schneider (Tech. Hochsch., Clausthal, Ger.). *Naturwissenschaften* 52(13), 390-1(1965)(Ger). The system S-P was studied by using microscopic m.p. detns. in polarized light and at low temps. in a MeOH bath. Also, the vapor pressures were detd. for liquid samples with a Hg manometer from 10-760 torr and from 0.01-1 torr for solid samples by the effusion method. The phase diagrams showed max. corresponding to P_2S_5 , P_4S_7 , P_4S_3 , and P_4S_2 . P_4S_6 and P_4S_5 , decomp. at their resp. m.ps., gave peritectics at 232 and 162°, resp. P_2S_6 , m. 288°, gave a eutectic with monoclinic S and 1.5% P at 112°. A eutectic occurred at 31.0% P at 251° between P_4S_7 , m. 308°, and P_2S_5 . Another eutectic between P_4S_5 and P_4S_3 occurred, 53.0% P at 106°. P_4S_3 , m. 174°, and P_4S_2 , m. 46°, formed a eutectic at 18°. The eutectic corresponding to a compn. intermediate between P_4S_2 and white P was extrapolated and found to contain $77 \pm 2\%$ P and to occur at $-65 \pm 5^\circ$. The lower limit of the measurement was restricted to -58° because of the high viscosity at this low temp. The P_4S_2 crystals. pptg. from a mixt. of P_4S_2 and white P at room temp. were double refracting needles, very sol. in CS_2 . The following data were obtained for the indicated compds. (compd., m.p., b.p., heat of vaporization in kcal./mole, and vaporization entropy are given): P_2S_5 , 288 ± 1 , 514 ± 2 , 21.3 ± 0.6 , 27.2 ± 1.2 ; P_4S_7 , 308 ± 1 , 529 ± 2 , 22.4 ± 0.6 , 27.9 ± 1.0 ; P_4S_3 , 174 ± 1 , 407 ± 2 , 15.2 ± 0.4 , 22.4 ± 0.7 ; P_4S_2 , 46 ± 2 , —, —, —.

Lloyd Kahn

1965

P-S
Cuesler

III-2895-
BOP-5682-III-
dod

C.A. 1965.

63.7

7.885 bc

P_4S_3 (liq.)

7 ANAF

1965

T. p.

298 - 3000°K

P_4S_3 (sol.)

ZANAF

1965

T. p.

298 - 2000°K

1965

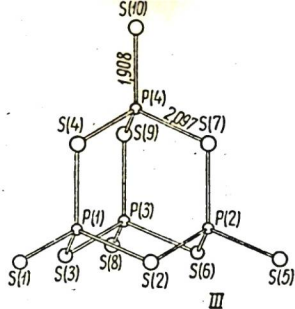
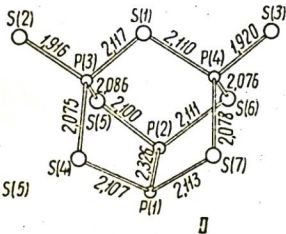
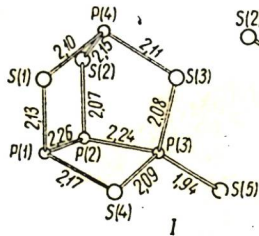
 P_4S_5 P_xS_y

15 Б395. Уточнение кристаллических структур некоторых сульфидов фосфора. Vos Aafje, Olthof Roelli, Bolhuis F. van, Botterweg Riemke. Refinement of the crystal structures of some phosphorus sulphides. «Acta crystallogr.», 1965, 19, № 5, 864—867 (англ.)

Проведено трехмерное уточнение (метод наименьших квадратов) структур P_4S_5 (I), P_4S_7 (II) и P_4S_{10} (III); в основу уточнения положены экспер. данные и модели структур, полученные ранее (РЖХим, 1957, № 19, 62925;

структуры

x. 1966. 15



1956, № 11, 31732). Для II и III использованы как изотропные, так и анизотропные факторы B , для I — только изотропные. Значения $R(hkl)$: I 0,073, II 0,078, III 0,087. Уточненные межатомные расстояния и конфигурация молекул I, II и III приведены на рис. С. Рыкова

P₄S₂

P₄S₃

BP-XII-1750

1966

Sulfur-phosphorus system. R. Foerthmann and A. Schneider (Anorg.-Chem. Inst. Bergakad. Tech. Hochsch., Clausthal, Ger.). *Z. Physik. Chem.* (Frankfurt) 49(1-2), 22-37(1966) (Ger); cf. CA 63, 7885b. The phase diagram of the S-P system was checked and completed by aid of m.p. detns. with a heated-table polarization microscope, and vapor pressure measurements by the effusion method. A new congruent-melting compd., P₄S₂, was found thereby. It contains $77 \pm 1\%$ by wt. P, m. $-65 \pm 5^\circ$. Vapor pressure measurements over molten P sulfides and mixts. thereof showed assocn. in the liquid state with P₂S₅ and P₄S₇, but not with P₄S₃ and P₄S₂. The evapn. enthalpies and entropies of the stable P sulfides are listed.

Friedrich Epstein

C.A. 1966. 65. 5

6366 et

P-S

ВР-III-1750

1966

P_4S_4 ;

P_4S_3 ; P_4S_2

T_m

P

22 B575. Система сера — фосфор. Förthmann R., Schneider A. Das System Schwefel — Phosphor. «Z. phys. Chem.» (BRD), 1966, 49, № 1-2, 22—37 (нем.)

С помощью определения т. пл. (высокот-рным микроскопом) и давл. паров эффузионным методом изучена система P—S. Наряду с известными соединениями P_4S_{10} , P_4S_7 (I), P_4S_6 , P_4S_5 и P_4S_3 (II) обнаружено новое конгруэнтно плавящееся при $47 \pm 2^\circ$ соединение. P_4S_2 , к-рое образует с P эвтектику при -65° и 77% P. Определение давл. пара над жидк. сульфидами P и их смесями и поверхностного натяжения указывает на ассоциацию сульфидов P_2S_5 (III) и I в жидк. состоянии. Найдена зависимость давл. пара, в мм, над сульфидами от т-ры: для III $\lg P = -4660/T + 8.801$, для I $\lg P = -4900/T + 8.98$ и для II $\lg P = -3770/T + 7.78$. Т. кип. III, I и II равны соотв. 514, 529 и 407° . На основании eksper. данных рассчитаны теплоты и энтропии испарения сульфидов фосфора. Я. Шенкин.

X. 1966.22

BP-XIII-1774

1987

P₄S₁₀ ΔH

(108656m) Enthalpy and molecular heats of solid and liquid P₄S₁₀ at 273-720°K. H. Peters and K. Muscheites (Deut. Akad. Wiss., Forschungsgemeinschaft, Berlin). *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* 9(1), 38-40(1967)(Ger). Thermochem. studies on P₄S₁₀ were carried out with an insertion type Cu calorimeter. The $H_T - H_{293.15}$, and $S_T - S_{293.15}$ were detd. From these data the fusion enthalpy and entropy at the m.p. (561°K.) were calcd.: $\Delta H_f = 41,100 \pm 1000$ j. mole⁻¹; $\Delta S_f = 73 \pm 2$, j. degree⁻¹.mole⁻¹. The enthalpy and entropy of vaporization at 787°K. were $178,000 \pm 5000$ j. mole⁻¹ and 228 ± 10 j. degree⁻¹.mole⁻¹, resp. A source of error in measurements above 450°C., arising from pronounced changes in the melt, was recognized.

V. N. V. Desikan

C.A. 1988. 68. 24

P₄S₁₀

ВЗР - XIII - 1774

1917

16 Б786. Энтальпия и теплоемкость жидкого и твердого P_4S_{10} в области 273—720° К. Peters H., Muschettes K. Wärmeinhalt und Molwärmen des festen und flüssigen P_4S_{10} im Bereich von 273° bis 720° К. «Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin», 1967, 9, № 1, 38—40 (нем.)

Для P_4S_{10} измерены методом смешения в массивном калориметре изменения энтальпии в пределах от 273 до 383, 468, 583, 653 и 723°К. Исходный образец содержал (вес.%) Р 28,54 ± 0,1 S 70,5 ± 1,2, что соответствует Р:С = 2:4,77 ± 0,08. Результаты выражены ур-ниями: P_4S_{10} (тв.) (273° — 560°К) : $H_T - H_{298,15} = -75\,500 +$

X. 1968. 16

$+ 211,1T + 0,1415T^2$ дж/моль, $S_T - S_{298,15} = -12,87,2 +$
 $+ 0,2830T + 486,1 \lg T$ энтр/ед.; P_4S_{10} (жидк.): (560—
 720°K) $H_T - H_{298,15} = -249\,900 + 743,4 T - 0,1226 T^2$ дж/
 /моль, $S_T - S_{298,15} = -4286,8 - 0,2452 T + 1711,8 \lg T$
 энтр. ед. Вычислены энтальпия и энтропия плавления
 $\Delta H_{пл} (561^\circ K) = 41\,100 \pm 1000$ дж/моль и $\Delta S_{пл} (561^\circ K) =$
 $= 73 \pm 2$ энтр. ед. Полученные термодинамич. функции
 действительны только до 723°K. Выше 723°K в P_4S_{10}
 происходят изменения, к-рые приводят к значительному
 уменьшению измеряемой энтальпии. С. Пименова

1968

P_4S_n

$n = 3, 5, 7, 10$

/ 23 ВЗ4. О реакциях сульфидов фосфора P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 и P_4S_{10} с аммиаком и аминами. Fluck E., Binder H. Über die Reaktion der Phosphorsulfide P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 und P_4S_{10} mit Ammoniak und Aminen. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1968, 359, № 1—2, 102—112 (нем.; рез. англ.)

Методом ЯМР установлено, что при взаимодействии P_4S_3 с $MeNH_2$ образуется смесь $S=P(H)(NHMe)_2$ (I), $S=P(H)(NHMe)$ (II) и $MeHN-
-P-SNHMeS(H_3NMe)$ (III), причем III постепенно переходит в $(MeHN)_2P(S)[S(H_3NMe)]$ (IV). Характер взаимодействия P_4S_3 с жидк. NH_3 , бензиламином и цикло-

х. 1968. 23

гексилламинном аналогичен взаимодействию с MeNH_2 . Me_2NH и Et_2NH образуют с P_4S_3 осадки, состав к-рых не исследован. Аналогично реагируют с MeNH_2 P_4S_5 и P_4S_7 , однако последний образует с MeNH_2 также $\text{S}=\text{P}[\text{S}(\text{H}_3\text{NMe})]_2\text{NHMe}$ (V). При взаимодействии P_4S_{10} с MeNH_2 образуется смесь V, $\text{S}=\text{P}(\text{NHMe})_3$ (VI), IV и $\text{S}=\text{P}(\text{SH}_3\text{NMe})_3$ (VII). IV и V выделены в чистом виде. Т. пл. IV 105—6, V 175—78°. М. Б. Варфоломеев

1969

 P_4S_9

2 Б422. Структура сульфида трех- и пентавалентного фосфора с примерным составом P_4S_9 . Hilmer Walt-
 r a u d. Die Struktur eines Phosphor(III, V)-Sulfids der
 ungefähren Zusammensetzung P_4S_9 . «Acta crystallogr.»,
 1969, В 25, № 7, 1229—1232 (нем.; рез. англ.)

структура

Проведено рентгенографич. исследование (методы ка-
 чания и Вейсенберга, λCu) II — модификации P_4S_9 .
 Параметр кубич. решетки a 17,60 Å, ρ (эксп.) 1,92,
 ρ (выч.) 2,01, $Z=16$, ф. гр. I а3. Структура определена
 по трехмерным данным (поясные и разностные синте-
 зы Фурье) и уточнена МНК с учетом индив. изотроп-
 ных тепловых параметров (265 отражений, $R=0,123$).
 Установлено, что фосфор находится в двух состояниях
 окисления 3+ и 5+. Структура построена из дискрет-
 ных молекул P_4S_9 аналогичных по своей конфигурации
 молекулам P_4O_9 . Атомы Р занимают вершины тригон.

X. 1970. 2

пирамиды и связаны между собой 6 атомами S посредством изогнутых мостиковых связей $P-S-P$. Атом $P(3+)$ лежит на оси 3 и лишен дополнительных S-соседей (коорд. ч. 3). Остальные три атома $P(5+)$, лежащие в основании пирамиды, имеют по одному концевому атому S (коорд. ч. 4). В отличие от P_4O_9 в молекуле P_4S_9 не установлено различия в длине мостиковых связей $P(3+)-S$ и $P(5+)-S$; все они лежат в пределах 2,10—2,14 А. Длина концевых связей $P(5+)-S$ 1,93 А. Валентные углы $P(3+)-S-P(5+)$ $110,8^\circ$, $P(5+)-S-P(5+)$ $108,7^\circ$, $S-P(3+)-S$ $108,4^\circ$, $S-P(5+)-S$ $108,8-110,7^\circ$. Кратчайшие межмолек. контакты 3,3 А. Предполагается, что переменное содержание S в изученной фазе может быть связано со статистич. распределением концевых атомов S в молекуле.

А. А. Воронков

1969

 P_4S_9

23 В18. Изучение новой фосфорсульфидной фазы P_4S_9 . I. Получение P_4S_9 гидролизом фосфортиохлорида в запаянной ампуле. Meisel Manfred, Grunze Herbert. Zur Kenntnis der neuen Phosphorsulfidphase P_4S_9 . I. Über die Bildung von P_4S_9 bei der Hydrolyse von Phosphorthiochlorid im Einschlußrohr. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1969, 366, № 3—4, 152—162 (нем.; рез. англ.)

Нагреванием $PSCl_3$ и H_2O в мольном отношении 1:1 (40—50 час.; 150°) с послед. охлаждением при $\sim 20^\circ$ получают бесцветную жидкость и белую вязкую массу. При вскрытии ампулы из жидк. фазы выделяются HCl и H_2S . Жидкость при этом приобретает желтый цвет и через ~ 12 час. из нее начинают выпадать длинные желтые кристаллы состава P_4S_{9-x} (I), где $x=0-0,54$. Выход I 7,1—7,6%. Исследовано влияние продолжительности нагрева (τ) и мольного отношения (n) исходных

X. 1969. 23

компонентов на выход I. Найдено, что при τ 24 час. I не образуется; максим. выход I (7,7%) установлен при 70—100 час. При дальнейшем увеличении τ выход I уменьшается (при 330 час. выход I 5%). Изменение n более существенно сказывается на выходе I. При $n=3:1$ или $2:1$ выход составляет 0,77 или 2,04% соотв., а при $n=1:2$ или $1:3$ I не образуется. При $n=1:1,5$ и $\tau=330$ час. выход I максимальный (8%). Обсужден возможный механизм образования I. Предположено, что I образуется в PSCl_3 вследствие конденсации промежут. продуктов с одновременным отщеплением HCl . Протеканию конденсации препятствует высокое давл. HCl , образующегося при гидролизе PSCl_3 . В. Р. Бердников

22 Б944. Получение и исследование аллотропного видоизменения декасульфида тетрафосфора. Cueilleron Jean, Vincent Henri. Préparation et étude d'une variété allotropique du décassulfure de tétraphosphore. «Bull. Soc. chim. France», 1970, № 4, 1296—1300, XI (франц.; рез. англ.)

Конденсацией паров P_4S_{10} (I) на поверхность, охлаждаемую жидк. воздухом, получена форма I, имеющая

куб. гранецентр. структуру (a 17,54Å). На основании ИК-спектра сделан вывод о полимерной структуре куб. I и о наличии связей S—S. Исследование р-ций куб. и трикл. форм I с EtOH и H₂O (определение степени превращения через определенный промежуток времени в одинаковых условиях, а также соотношения между т-рой реакц. смеси и временем взаимодействия) показало, что куб. форма I более химически активна, чем трикл. форма. При т-рах $>80^\circ$ куб. форма I экзотермически превра-

1970

15-153

89-

$P_4 S_{10}$

сир-ре

ΔΗΡ

X. 1970.

22

щается в трикл.; при 300° превращение происходит практически моментально. Куб. форма I устойчива на свету и под давл. до 12 т/см^2 при комн. т-ре, мало р-рима в C_6H_6 и CS_2 ; р-рение сопровождается превращением в куб. форму. Калориметрически определена ΔH_{298}° образования куб. и трикл. I, равная соотв. -73.9 ± 0.45 и 54.5 ± 0.2 ккал/моль I.

И. Н. Семенов

P₄S₁₀

B9-XIII 156

1970

62185e Preparation and study of an allotropic form of tetraphosphorus decasulfide. Cueilleron, Jean; Vincent, Henri (Lab. Phys.-Chim. Miner., Fac. Sci. Lyon, Villeurbanne, Fr.). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, (4), 1296-300 (Fr). A "centered" cubic allotrope of P₄S₁₀ (a 17.54 Å) was obtained by sublimation of the stable triclinic form onto a surface cooled with liq. air. The transformation was not reversible. The cubic form was more reactive than the triclinic form. Enthalpy of formation of the triclinic and cubic forms at 298.15°K were -73.9 and -54.5 kcal/mole, resp. The ir spectra indicate the existence of S-S bonds in the cubic form and confirm that the sublimed form is polymeric (P₂S₆).
EBIF

SH_f

SH_{tr}

C. S. 1970 73 12

1970

 P_4S_7 P_4S_5 P_4S_3 $\Delta H_{\text{форм.}}$

23 В49. Исследование сульфидов фосфора P_4S_7 , P_4S_5 , P_4S_3 и их аллотропных видоизменений. Cuelleron Jean, Vincent Henri. Étude des sulfures de phosphore P_4S_7 , P_4S_5 , P_4S_3 et de leurs variétés allotropiques. «Bull. Soc. chim. France», 1970, № 6, 2118—2121, XIX (франц.; рез. англ.)

Предложен способ получения P_4S_7 (I), P_4S_5 (II) и P_4S_3 (III) взаимодействием красного Р и P_4S_{10} в стехиометрич. кол-вах при нагревании. В зависимости от скорости охлаждения продуктов р-ции образуются разные модификации I—III. В случае I при медленном охлаждении образуется монокл. форма. При быстром охлаждении или при конденсации паров I на поверхности, охлаждаемой жидк. воздухом, образуется ромбич. форма I с параметрами: a 8,19; b 11,50; c 11,46 Å, ρ (пикн.) 2,09; $Z=4$. На основании ИК-спектров сделан вывод, что обе формы I содержат связи $-S-S-$ и имеют по-

Оз, г
ч М

X. 1970. 23

лимерный характер. Реакц. способность ромбич. формы I ниже, чем монокл. формы. Обе формы I могут содержать избыток Р; при этом изменяются параметры решетки и хим. св-ва. В случае II при медленном охлаждении продуктов р-ции образуется вязкая масса, скорость кристаллизации к-рой может быть увеличена добавкой небольших кол-в йода. II, полученный конден-

сацией паров на поверхности, охлаждаемой жидк. воздухом, аморфен; аморфный II более реакционноспособен и, как следует из ИК-спектра, содержит связи S—S. В случае III при разной скорости охлаждения образуется ромбич. форма. Высокот-рная форма III может быть получена выпариванием р-ра III в CS_2 в вакууме, действием небольших кол-в O_2 на смесь белого Р и III (при этом окисление Р дает достаточное кол-во энергии для полиморфного превращения; из полученной смеси с P_2O_5 III может быть выделен р-рением в CS_2) или взаимодействием красного Р с S (или с P_4S_{10} или с I) с последующей закалкой продуктов р-ции и перегонкой в вакууме. Высокот-рная форма III более реакционноспособна. ИК-спектры обеих форм III (в том числе в р-ре CS_2) идентичны и указывают на отсутствие связи Р=S. Присутствие избытка Р приводит к изменению параметров решеток обеих форм III. Калориметрич. методом определены энтальпии образования I—III. И. Н. Семенов

P_4S_3

P_4S_x

1970

P_4S_7

P_4S_5

ΔH_f

(80605w) Phosphorus sulfides P_4S_7 , P_4S_5 , P_4S_3 , and their allotropes. Cueilleron, Jean; Vincent, Henri (Lab. Phys.-Chim. Miner., Fac. Sci. Lyon, Villeurbanne, Fr.). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, (6), 2118-21 (Fr). P_4S_7 , P_4S_5 , and P_4S_3 have 2 allotropic forms with different reactivities. The new forms of P_4S_7 and P_4S_5 were prepd. by sublimation of their stable (monoclinic) form onto a surface cooled by liq. air. A high-temp. form of P_4S_3 was obtained by sublimation at $<100^\circ$ after evapn. of a CS_2 soln. of P_4S_3 . The new form of P_4S_7 was orthorhombic with lattice parameters a 8.19, b 11.50, c 11.46 Å, and $Z = 4$. The ir spectra are compared with those of the stable forms. Enthalpies of formation of the stable forms were detd. as -36.9 , -60.6 , and -56.2 kcal/mole for P_4S_3 , P_4S_7 , and P_4S_5 , resp. FBJF

C.A. 1970. 73. 16

P₄S₉

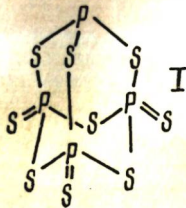
ВР-ХИТ-409

1970

получение
свойства
строение

22 В7. Новый сульфид фосфора P_4S_9 . II. Различные методы получения, свойства и строение P_4S_9 . Meisel Manfred, Grunze Herbert. Zur Kenntnis der neuen Phosphorsulfidphase P_4S_9 . II. Über verschiedene Methoden zur Darstellung und über die Eigenschaften und Konstitution des P_4S_9 . «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1970, 373, № 3, 265—278 (нем.; рез. англ.)
Реакцией красного P с элементарной S при 100° получена смесь продуктов, из к-рой экстракцией CS_2 выделен P_4S_9 -I (I) с выходом 79,8%. I образуется также при р-ции P_4S_{10} с PCl_3 (мол. отношение 1:1) в присутствии безводн. $AlCl_3$ при 100—150° с выходом 90—100%

X. 1970. 22



или при р-ции P_4S_{10} с PPh_3 в CS_2 при комн. т-ре с выходом 65%. Вторая модификация P_4S_9 -II (II) образуется при р-ции P_4S_{10} с PBr_3 (мол. отношение 1:4) в α -бромнафталине при 150° в течение 5 час., а также при нагревании смеси $P_4S_3 + S$ в α -бромнафталине при 200° . I плавится с разложением в интервале $240-70^\circ$, а т. пл. II $250-9^\circ$, причем при $\sim 200^\circ$ II начинает превращаться в I. I образуется при перекристаллизации II из CS_2 или при длительном нагревании II при $170-90^\circ$. I и II чувствительны к действию H_2O и р-римы в гор. H_2O с бурным выделением H_2S . I и II несколько р-римы в α -бромнафталине, а I р-рим в насыщ. р-ре $NaHCO_3$ при комн. т-ре. Нагревание I и II с S приводит к образованию P_4S_{10} . ИК-спектры I и II почти идентичны, а рентгенограммы порошка I и II различны. Параметр кубич. решетки II a 17,60 Å, $Z=16$, ф. гр. Ia3. Обсуждена р-ционная способность I и II, определена область гомогенности сульфидов P_4S_{9-x} в системе P-S и предложена структура I (см. рис.). Сообщ. I см. РЖХим, 1969, 23В18.

И. С. Шаплыгин

Р₄S₇
22 Б869. О равновесии жидкость—пар в системе
сера — фосфор, имеющей три экстремальные точки. Ни-
сельсон Л. А., Астахова Г. В. «Докл. АН
СССР», 1970, 192, № 6, 1311—1312

Методом точек кипения исследовано равновесие жид-
кость—пар в бинарной системе сера—фосфор. Т-рные
зависимости давл. насыщ. паров смесей обработаны
методом наименьших квадратов для получения интер-
поляц. ур-ний. Построена изобара (1 атм) т-р кипения
смесей, интерполированных по эксперим. данным. Кри-
вая жидкости равновесия жидкость—пар характеризу-
ется 3 экстремальными точками. 1-я точка (со стороны
серы) — максимум, имеет состав 19,7 ат. % Р и т-ру
начала кипения 519,2°. 2-я точка является минимумом
с т-рой начала кипения 514,2° и составом, близким к
соединению Р₄S₁₀ (28,5 ат. % Р). 3-я точка практически
совпадает по составу с соединением Р₄S₇ (36,4 ат. % Р)
и является максимумом (т-ра начала кипения 529°).

Автореферат

Р
X. 1970. 22

P_4S_3
(Solid)

100-1000°K

(1960)

(Liquid)

100-3000°K

JANAF 1977
Page

P_4Se_3 , P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} (ΔH) 1971

Sheldrick G. M., Penney G. Y., ¹³

J. Chem. Soc., 1971, A, No 2, 243-5 (rev.)

XIII 1231

Mass spectrometric studies of
the phosphorous sulfides.

M (CP)

10
CA, 1971, 74, N14, 69308B

P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_3 (T_m , ΔH_f)

1971

P_4S_9 , P_4S_5 , P_4S_4 , P_4S_2 ($T_{m inc}$, ΔH_f)

Vincent Henzi

XIII-3103

Thèse doct. sci. phys. Univ. Claude-Bernard
Lyon, 1971, 193p (franç.)

Sulfures de phosphore.

PHXUM, 1975

213262

Б (ф)

1975 205 8

Common 9583 | 1972

P_2S_3 (18)

P_4S_5 (16)

P_4S_7 (16)

$PSCl_3$ (16)

(14)

Sussex,

1972

Head A. J.

Phosphorous compound.

Comput. Anal. Thermoch.

Data. CATCH tables.

Univ. Sussex, Brighton,

$P_x S_y$

1) 10 Б798. Фазовая диаграмма фосфор-сера. Vincent Henri. Diagramme de phases phosphore — soufre. «Bull. Soc. chim. France», 1972, № 12, 4517—4521, VI (франц.; рез. англ.).

1972.

(T_{tz})

По результатам изучения методами простого термич. и рентгеновского анализа построена диаграмма состояния S—P (красный) и метастабильная область P_4S_3 —P (белый) для интервала t -р — $100^\circ + 600^\circ$. Установлено образование семи соединений: P_4S_{10} , P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 , PS, P_4S_3 и P_4S_2 . Фазы P_4S_{10} , P_4S_7 и P_4S_3 плавятся конгруэнтно при 288 , 308 и при 173° соотв.; фазы P_4S_9 , P_4S_5 и PS плавятся инконгруэнтно при 260 , 166 и 80° соотв. Фаза P_4S_{10} имеет полиморфное превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 177° ; фаза P_4S_7 при 242° , фаза P_4S_3 при 40° , P-I (красный) переходит в P-II при 440° . Эвтектика между S и P_4S_{10} расположена при 80° и 7,5 ат.% P; эвтектика $P_4S_9 + \alpha = P_4S_7$ при 249° и 31 ат.% P, эвтектика $P_4S_5 + \beta = P_4S_7$ при 99° и 55 ат.% P и эвтектика β - P_4S_3 + P-I при 164° и 57 ат.% P. В метастабильной области P_4S_3 —P (белый) (т. пл. 44°) установлено образование фазы P_4S_2 при -30° (по р-ции $L + \alpha = P_4S_3$), образующая эвтектику с P при -47° и 79 ат.% P. Переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ для белого P протекает при -78° .

Л. В. Шведов

58150-2135

1111-681

X. 1973

№ 10

PS, PSe, PTe ($K_p, \Delta H, D_0$) 1973
XTM 2602

Dzowart J.; Myers C.E., Szwarc R. 12, 13

Auwers - Mahieu A. Vander, Uy O. M.

High Temp. Sci., 1973, 5, N6, 482-488 (auro)

The dissociation energies of the molecules
PS, PSe and PTe.

PHXuon, 1974
1551050

M, HO (P)

P₄S₃ (раз)

1973

Т.П. Дудчик,
Э.Л. Кукушкина, О.Т. Поля -
Ченек.

(Рдисс., 4Нф.)

"Материалы Всесоюзн.
конгресс.", Минск, 24-26
мая, 1973, стр 75-77.

40124.7292

Ph, TE

PS

42530

1973

X 4-3181

Stephens R.B.

Low-temperature specific heat and
thermal conductivity of noncrystalline
dielectric solids.

"Phys. Rev. B: Solid State", 1973, 8, N 6,
2896-2905

(англ.) 0031 ММК

014 016

ВИНИТИ

$P_x S_y$

(P_4S_{10} ; P_4S_9 ; P_4S_7 ; P_2S_5 ;
 P_4S_4 ; P_4S_3 ; P_4S_2)

1973

(ΔH_f)

2112-2112
BPP-1111-2112

116321v Phosphorus sulfides P_4S_9 , P_4S_4 , and P_4S_2 . Vincent, Henri; Vincent-Forat, Christiane (Lab. Phys.-Chim. Miner., CNRS, Villeurbanne, Fr.). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, (2)(Pt. 1), 499-502 (Fr). The lattice parameters of triclinic P_4S_2 (stable at $< -30^\circ$) are a 12.53, b 12.68, c 12.72 Å, α 70.5°, β 61.3°, γ 66.3°. The sulfides P_4S_9 and P_4S_4 were prepd. by heating mixts. of P_4S_{10} and red P at 400-50°, slowly cooling, and then recrystg. in cold CS_2 . Both P_4S_9 and P_4S_4 were characterized by x-ray diffraction, and the ir absorption bands were detd. for solid P_4S_4 . The soly. of P_4S_9 is ~ 0.53 g/100 g CS_2 at 25°. When heated in CS_2 , P_4S_4 and P_4S_9 decompd. The sulfide P_4S_2 was prepd. from a mixt. of P_4S_3 and white P at -30° . The std. enthalpies of formation $-\Delta H_f^\circ = 73.9, 69.9, 61.6, 49.5, 40.8, 36.9$, and 24.9 kcal/mole were estd. for P_4S_{10} , P_4S_9 , P_4S_7 , P_2S_5 , P_4S_4 , P_4S_3 , and P_4S_2 , resp., where the ref. states are orthorhombic S and red P. The correlation $\Delta H_f^\circ = -0.167M_w$ was found, where M_w is the mol. wt. of the sulfide. Calcns. of the energies of the P:S, P-S, and P-P bonds in the sulfides showed that all of the sulfides have a structure derived from the tetrahedral structure of white P.

C.A. 1973.

78 N18

1973

14 В46. Исследование сульфидов фосфора P_4S_9 , P_4S_4 и P_4S_2 . Vincent Henri, Vincent—Fogart Christiane. Étude des sulfures de phosphore P_4S_9 — P_4S_4 — P_4S_2 . «Bull. Soc. chim. France», 1973, № 2, 1 part., 499—502, X 1 (франц.; рез. англ.)

: Синтезированы P_4S_9 (I) и P_4S_4 (II) нагреванием при 450° (до плавления) стехиометрич. смеси P_4S_{10} и красного P. Охлаждение образцов велось со скоростью 50 град/час, а затем I и II перекристаллизовывались из хол. CS_2 . Получен также P_4S_2 (III) на основе смеси P_4S_3 и белого P при -30° . I—III плавятся инконгруэнтно и их устойчивость понижается от I к III. Даже при холоду CS_2 вызывает их разложение и поэтому оп

СВН-III
1973

Х. 1973 № 14

ление мол. масс было безуспешным. I и II идентифицированы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, а III — методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что III кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки a 12,53; b 12,68; c 12,72 Å; α 70,5°; β 61,3°; γ 66,3°. Графич. методом Эванса оценены энтальпии р-ций образования I—III, равные 68,8; 42,0; 31,4 ккал/моль соотв. Рассчитаны энергии связей $P=S$, $P-S$ и $P-P$, равные 68; 66; 53 ккал/моль соотв. Сделан вывод о том, что все сульфиды фосфора (P_4S_{10} , I P_4S_7 , P_4S_5 , II, P_4S_3 и III) имеют структуры, производные от тетраэдрич. молекулы P_4 (белый фосфор). Предложены структурные ф-лы всех вышеперечисленных сульфидов фосфора. Р. А. Лидин

$P_2, P_4, P_5, P_4 S_3, P_4 S_5, P_4 S_{10}$ 1974.

(Кр)

XIII 3021

Кукушкина Е.А., Бугчик Т.П.

Толдаченко О.Т., Новиков Т.И.

Же. физ. хими, 1974, 48 (7),
1885.

Тензиметрическое изучение
термической диссоциации газо-
образных сульфидов фосфора.

С.Н. 1974. 21 №26. 1774542.

М (Ф) 6

P-сульфиды

1974

19 Б941 Деп. Тензиметрическое изучение процессов термической диссоциации газообразных сульфидов фосфора. Кукушкина Е. А., Дудчик Г. П., Поля-

ченко О. Г., Новиков Г. И. (Редколлегия «Ж. физ. химии» АН СССР). М., 1974. 23 с., ил., библиогр. 17 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 8 апр. 1974 г., № 875—74 Деп.)

Статическим методом с кварцевым мембранным нульманометром исследована парофазная система фосфор — сера в широком интервале составов ($P_4 + P_4S_3$) — ($P_4S_{10} + S_2$), т-р ($800—1200^\circ K$) и давл. ($250—1400$ мм). На основании результатов тензиметрич. исследований с использованием ЭЦВМ рассчитан состав пара и определены т-рные зависимости констант равновесий, протекающих в ненасыщ. паре сульфидов фосфора. Установлено, что наиболее вероятными соединениями, присутствующими в ненасыщ. паре сульфидов, являются P_4S_{10} , P_4S_5 , P_4S_3 , PS , P_4 , P_2 и ΣS_n ($n=2, 4, 6, 8$).
Автореферат

X: 1974

N19

kuur y Toepuana 1974

P₄ S₆ (mk)

Mills L.C.

Thermodyn. Data for Inorganic
Sulfuric, Selenic and
Telluric. Part III. London:
Butterworths 1974.

P₄ S₇ (mk)

P₄ S₁₀ (mk)

m. g. eb-ba

298-503

298-600

298-750

cap. 504

P₄S₃ (ml)

Review of Thermodynamic 1974

Mills L.C.

m.g. cb. 6a
298-500

Thermodyn. Data for In-
organic Sulphides, Selenides
and Tellurides. Part III.
London; Butterworths 1974.

cpd-504

XIII-3085

1974

 P_4S_3 P_4S_{10}

(Tm)

8 В29. Реакции трифторида азота. VII. Реакции трифторида азота с соединениями, содержащими фосфор и серу, и с фосфидом кальция. Tasaka A., Glemser O. Reaktionen mit Stickstofftrifluorid. VII. Über Reaktionen von Stickstofftrifluorid mit Phosphor-Schwefel-Verbindungen und Calciumphosphid. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1974, 409, № 2, 163—175 (нем.; рез. англ.)

Изучено взаимодействие NF_3 с P_4S_3 и P_4S_{10} при различных т-рах и скоростях тока (v) NF_3 . Установлено, что NF_3 реагирует с P_4S_3 в Ni-трубке только выше 320° . В интервале $328-360^\circ$ образуются SPF_3 , PF_3 , небольшие кол-ва OPF_3 и SiF_4 , а также следы $[F_3P(NPF_2)_2 \cdot NPF_3] + [PF_6]^-$ (I) и $NO + [PF_6]^-$ (II). При барботировании NF_3 через расплав P_4S_3 (т. пл. 172°) в интервалах $180-215$, $220-270$ и $328-360^\circ$ состав продуктов р-ции и степень превращения NF_3 зависят от т-ры и v NF_3 . При уменьшении т-ры и увеличении v NF_3 возрастает выход $(NPF_2)_n$ ($n=3-9$). Повышение т-ры р-ции и уменьшение v NF_3 увеличивает выход SPF_3 .

X. 1975. №8

При возрастании ν NF_3 увеличивается также выход смеси SF_6 , PF_3 и PF_5 . Р-ция с расплавом P_4S_{10} (т. пл. 288°) при $345\text{--}440^\circ$ приводит к образованию SPF_3 (основной продукт), а также SF_6 , PF_5 , $(\text{NPF}_2)_n$ ($n=3\text{--}9$), N_2 и следов SF_4 , SOF_2 , $\text{S}_2\text{P}_2\text{F}_4\text{O}$, OPF_3 , I и II. Изменение ν NF_3 влияет на состав продуктов р-ции и кол-во образующегося N_2 . Выход PF_5 и PF_3 резко увеличивается при возрастании т-ры р-ции и уменьшении ν NF_3 . Взаимодействие с Ca_3P_2 (III) при $410\text{--}520^\circ$ дает, главным образом, PF_5 , $(\text{NPF}_2)_n$ ($n=3\text{--}5$) и I, а также OPF_3 , N_2O , NO , NO_2 и II. При уменьшении т-ры и увеличении ν NF_3 образуется больше PF_5 , чем $(\text{NPF}_2)_n + \text{I}$. Установлено, что III нецелесообразно использовать для препаративного получения $(\text{NPF}_2)_n$. Аналогичные результаты получены при изучении взаимодействия NF_3 с фосфидом никеля. Сообщ. VI см. РЖХим, 1969, 1Б489. G. Völter (ГДР)

P₄S₅

структура

X 1976 N 6

6 Б409. β -Тетрафосфорпентасульфид. Griffin Alison M., Sheldrick George M. β -Tetraphosphorus pentasulphide. «Acta crystallogr.», 1975, В 31, № 11, 2738—2740 (англ.)

1975

Рентгенографически (дифрактометр, 581 независимых рефлексов, λ_{Cu} , прямой метод, МНК в анизотропном приближении, $R=0,029$) определена крист. структура нового изомера β -P₄S₅, спектр ЯМР к-рого существенным образом отличается от соотв-щего спектра для α -P₄S₅: a 6,389, b 10,966, c 6,613 Å, β 115,65°, ρ (выч.) 2,26, $Z=2$, ф. гр. $P2_1/m$ (монокл.). Величина атомных анизотропных тепловых факторов, найденные из эксперимента, находятся в хорошем согласии с описанием теплового движения молекул, моделью абс. жесткого тела ($R=0,028$). Геометрия молекулы аналогична установленной в As₄S₅, но существенно отличается от α -P₄S₅ и P₄Se₅. Структура β -P₄S₅ типа «корзинки» в достаточно хорошем приближении характеризуется *mm*-симметрией и состоит из двух PPSPS замкнутых циклов, сплетенных с двумя (PS)₃-циклами. Средн. величины длин связей и углов в молекуле, скорректированные на либрац. движение атомов: P—S 2,117; 2,116 и 2,130 Å, P—P 2,295 Å, PSP 115,5; 105,4, SPS 97,6; 107,4 и 104,6, SPP 102,2°.

И. Д. Датт

1976

 P_4S_4 α, β

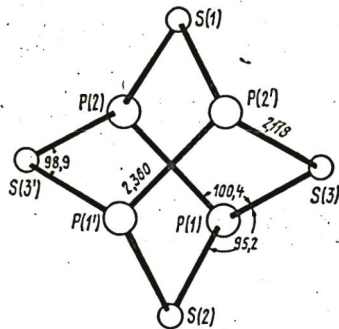
8 Б367. Новые молекулярные сульфиды фосфора: α - P_4S_4 и β - P_4S_4 . Кристаллическая структура α - P_4S_4 . Griffin Alison M., Minshall Peter C., Sheldrick George M. Two new molecular phosphorus sulphides: α - P_4S_4 and β - P_4S_4 ; X-ray crystal structure of α - P_4S_4 . «J. Chem. Soc. Chem. Commun», 1976, № 20, 809—810 (англ.)

кристал.
структ.

При р-ции $(Me_3Sn)_2S$ с $(\alpha$ - $P_4S_3J_2$) или $(\beta$ - $P_4S_3J_2$) образуются соотв. α - и β -изомеры P_4S_4 (α -I и β -I). β -I образуется также при р-ции PPh_3 с α - P_4S_5 . α -I устойчив в р-ре в CS_2 , а β -I частично диспропорционирует с образованием α -I + P_4S_3 . Оба изомера характеризованы спектрами ЯМР- ^{31}P , масс-Р- и ИК-спектрами, причем поглощения в области 600 — 700 cm^{-1} нет, что указывает на отсутствие концевых групп $P=S$. Строение β -I приписано на основании способов получения и спектральных данных, строение α -I установлено рентгеноструктурным анализом (дифрактометр, λMo , 1121 отражение, прямой метод, анизотропное уточнение, $R=0,029$, введены поправки на либрации молекулы как

X. 1977
л 8

жесткого тела). Кристаллы монокл., a 9,771, b 9,047, c 8,746 Å, β 102,67°, $Z=4$, ф. гр. $C2/c$. Молекула в частном положении на оси 2 (проходит через $S_{(1)}$ и $S_{(2)}$), но ее собственная симметрия очень близка к $42m$ (рис.).



Примечательна большая длина связей P—P 2,360 Å (в P_4S_7 2,326 Å), так что стабильность α -I обусловлена скорее кинетич., а не термодинамич. факторами.

Ю. Т. Стручков

Ом. 4541.

1976

22 В11. Соединения фосфора с элементами VIВ группы. Monteil Y., Vincent H. Phosphorus compounds with the VI В group elements. «Z. Naturforsch.», 1976, 31b, № 5, 668—672 (англ.)

Обзор методов получения и св-в сульфидов и селенидов фосфора. Анализ фазовых диаграмм показывает существование след. бинарных соединений: P_4S_n ($n=2-5, 7, 9, 10$) и P_4Se_n ($n=3, 4, 10$), с Те фосфор не реагирует. ИК- и масс-спектры свидетельствуют о наличии в сульфидах и селенидах тетраэдрич. группировок атомов Р. Методы синтеза халькогенидов фосфора основаны на р-циях красного и белого фосфора с S и Se и на р-циях P_4X_3 с X и PCl_3 с H_2X (X=S или Se).

В системе P—S—Se смешанные халькогениды фосфора не образуются. Библ. 36. И. В. Никитин.

Обзор
ссылки

(+1)

X

X 1976 № 22

P.S. x

0530p

OM. 4541 1976

нозирен,
сб-бе

85: 55863u Phosphorus compounds with the VI B group elements. Monteil, Y.; Vincent, H. (Lab. Phys.-Chim. Miner., Univ. Claude Bernard, Villeurbanne, Fr.). *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1976, 31B(5), 668-72 (Eng). The prepn. and the properties of P sulfides and selenides are reviewed with 36 refs.

C.A. 1976 85 N 8

P₂S₅

1976

4Hv, ΔS_v

86: 22579y Vapor pressure over melts in the sulfur-phosphorus system. Sergienko, T. S.; Zagurskaya, V. V.; Nikandrov, I. S. (USSR). *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 1976, 49(8), 1887-9 (Russ). Vapor pressure data were obtained for molten P-S system. The heat and entropy of evapn. of P₂S₅ were calcd. to be 22.4 kcal/mole and -28.4 cal/mole degree.

C.A. 1977 86N4

1977

$P_4 S_3; P_4 S_5$

$P_2 S_3; P_4 S_7$

$P_2 S_5$

Brown J. et al

v. II; p. 519, 521, 522.

298 - 446 (ml)

446 - 678 (cc)

298 - 1000

298 - 503 (ml)

503 - 700 (cc)

298 - 581 ml

581 - 700 cc

298 - 560 (ml)

560 - 700 (cc)

(corr. Ag - I)

XIII - 4125

1977

P₄S₃

88: 111436h Vaporization and thermal dissociation of the phosphorus sulfides P₄S₃, P₄S₇, and P₄S₁₀ in the gas phase. Bouix, J.; Hillel, R.; Vincent, H.; Monteil, Y. (Lab. Phys.-Chim. Miner., Univ. Claude Bernard, Villeurbanne, Fr.). *J. Therm. Anal.* 1977, 12(3), 371-82 (Fr). It is shown by Raman spectroscopy at high temp. and by vapor tensimetric measurements that the vaporization of P₄S₃ is congruent, whereas P₄S₇ and P₄S₁₀ dissociate at the beginning of vaporization. P₄S₇ gives P₄S₃ and S reversibly. The dissociation of P₄S₁₀ into P₄S₇ and S is irreversible. Above 600°, in non-satd. vapor the dissociation of P₄S₃ gives P, S, and some unidentified gaseous species. The heat capacity of liq. P₄S₃ was measured. That of gaseous P₄S₃ and its std. entropy were calcd. The vaporization std. enthalpy of P₄S₃ was estd. from the exptl. results on the satd. enthalpy of P₄S₃ was estd. from the exptl. results on the satd. vapor pressures. The std. entropy of liq. P₄S₃ and its b.p. were derived from these data.

m. gun.
 cv-ba
 me pmt.
 greeos.

C.H. 1978, 22, N16

XIII - 4125 1977

P_4S_3

P_4S_7

P_4S_{10}

17 Б1010. Испарение и термическая диссоциация сульфидов фосфора P_4S_3 , P_4S_7 и P_4S_{10} в газовом состоянии. Bouix J., Hillel R., Vincent H., Monteil Y. Vaporisation et dissociation thermique des sulfures de phosphore P_4S_3 , P_4S_7 et P_4S_{10} a l'etat gazeux. «J. Therm. Anal.», 1977, 12, № 3, 371—382 (франц.; рез. англ.; нем. рус.)

Методами высокотемпературной спектроскопии и газо-тензи-метрич. измерениями исследована термич. диссоциация сульфидов фосфора P_4S_3 (I), P_4S_7 (II) и P_4S_{10} (III). Показано, что II и III диссоциируют в начале испарения, II обратимо диссоциирует с образованием I и S, а III необратимо диссоциирует с образованием II и S. Испарение I является конгруэнтным. Выше 600° в состоянии ненасыщ. газа I диссоциирует на S и P и др. неидентифицированные частицы. Определены нек-рые термодинамич. величины жидк. и газ. I. Измерена теплоемкость жидк. I и вычислена стандартная энтропия газ. I. Из результатов по давл. насыщ. паров оценена стандартная энтальпия испарения I. Из этих данных выведена стандартная энтропия жидк. I и его т. кипения.

Резюме

И Н В,
термич.
диссоц.

X, 1978, N 14

Методами высокотемпературной спектроскопии и газотензи-
метрич. измерениями исследована термич. диссоциация
сульфидов фосфора P_4S_3 (I), P_4S_7 (II) и P_4S_{10} (III).
Показано, что II и III диссоциируют в начале испаре-
ния, II обратимо диссоциирует с образованием I и S,
а III необратимо диссоциирует с образованием II и S.
Испарение I является конгруэнтным. Выше 600° в со-
стоянии ненасыщ. газа I диссоциирует на S и P и др.
неидентифицированные частицы. Определены нек-рые
термодинамич. величины жидк. и газ. I. Измерена
теплоемкость жидк. I и вычислена стандартная энтро-
пия газ. I. Из результатов по давл. насыщ. паров оце-
нена стандартная энтальпия испарения I. Из этих
данных выведена стандартная энтропия жидк. I и его
т. кипения.

Резюме

$P_2S(n)$ (сульфиды фосфора)

обзор

1 17 В10. Сульфиды фосфора. Hoffman Harold, Becke-Goehring Margot. Phosphorus sulfides. «Top. Phosphorus Chem. Vol. 8». New York e. a., 193—271 (англ.)

Обзор. Указаны ошибочные ф-лы, приписывавшиеся сульфидам фосфора, рассмотрены равновесная система белый фосфор — сера, способы получения и св-ва P_4S_2 , P_4S_3 , $(PS)_n$, P_4S_4 , P_4S_5 , P_4S_x ($x=5,5-6,75$), P_4S_7 , $P_4S_{8,5-9}$, P_4S_{10} .

α. 1948, 174

P_4S_4

Кристал.
структура

X 1978, № 21

1978

21 Б413. α -Тетрафосфор тетрасульфид. Minshall Peter C., Sheldrick George M. α -Tetraphosphorus tetrasulphide. «Acta crystallogr.», 1978, B34, № 4, 1326—1328 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование (дифрактометр, λMo , 1121 отражение, прямой метод, МНК в анизотропном приближении до $R=0,035$) α - P_4S_4 . Кристаллы монокл., a 9,771, b 9,047, c 8,746 Å, β 102,67°, ρ (выч.) 2,22, $Z=4$, ф. гр. $C2/c$. Молекула расположена на оси 2, проходящей через 2 атома S, и в пределах точности эксперимента имеет симметрию $\bar{4}2m(D_{2d})$. За исключением разницы в размерах атомов P и As структура α - P_4S_4 практически совпадает со структурой As_4S_4 (минерал реальгар). Расстояния P—P 2,350 Å длиннее, нежели в др. сульфидах фосфора (в P_4S_7 2,326 Å). Длины связей P—S 2,116—2,118 Å близки к аналогичным длинам связей в подобных молекулах. Валентные углы SPS 95,1° уменьшены по сравнению с найденными в β - P_4S_5 104,6° и P_4S_7 103,9°, что объясняется уменьшением перекрывания атомных орбиталей атомов P и ослаблению связей P—P. В. А. Шарапов

ОТМЕТКА 8838

1979

10 В17. Получение и термохимическое изучение соединений системы фосфор—сера и фосфор—селен. Blachnik R., Hoppe A. Präparation und thermochemische Untersuchung von Verbindungen der Systeme Phosphor-Schwefel und Phosphor-Selen. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1979, 457, № 10, 91—104 (нем.; рез. англ.)

С применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучен ряд сульфидов и селенидов фосфора. P_4S_3 (I), P_4S_7 (II) и P_4S_{10} (III) получены при взаимодействии стехиометрич. кол-в соотв-щих элементов. Для II и III более предпочтительно получение из стехиометрич. смесей I и S. 3 модификации P_4S_4 — P_4S_4 с двойными связями P—S (IV), α - P_4S_4 (V) и β - P_4S_4 (VI) могут быть получены соотв. нагреванием стехиометрич. кол-в I и P_4S_5 (VII)



P_4S_3
 P_4S_7
 P_4S_{10}

синтез,
 св-ва

T_m ; T_z

2.10.80. N10

до 770 К в запаянной кварцевой трубке с послед. охлаждением до 350 К и отжигом в течение 8 мес.; добавлением $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$ к р-ру $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{J}_2$ в CS_2 и р-цией р-ра VII в CS_2 с Rh_3P в течение 3 дней при перемешивании и т-ре $< 20^\circ$. VII получен из I и S в CS_2 в присутствии следов J_2 при выдерживании на свету в течение нескольких дней. Изомерная форма VII $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ (VIII) образуется при нагревании Rh_3P и II, взятых в мол. отношении 2:1, в течение недели с послед. отмывкой CHCl_3 . 2 модификации P_4S_5 (IX) образуются при взаимодействии эквимольных кол-в III и Rh_3P или при нагревании I и S в α -бромнафталине. P_4Se_4 (X), P_4Se_5 и P_4Se_{10} могут быть получены при нагревании из элементов лишь в аморфном состоянии, причем только X при длительном отжиге при т-ре на 20° ниже т. пл. переходит в крист. состояние. При отжиге X при 550 К получены кристаллы его низкот-рной модификации. P_4Se_3 (XI) получен при сплавлении элементов с послед. перекристаллизацией из CS_2 . Определенные из данных ДСК т. пл. I—III, X и XI соотв. 445, 576, 554, 594 и 522 К, ΔH пл. 3,08; 34,13; 35,93; 26,64 и 2,79 кДж/моль. VII и IX плавятся неконгруэнтно при 436 и 530 К с распадом соотв. на расплав и II, расплав и I. IV распадается в тв. фазе на VII и I при 393 К. Т. разл. V, VI и VIII соотв. 407, 368 и 376 К. II существует в 2 полиморфных модификациях, причем высокот-рная β -форма характеризуется нек-рой областью гомогенности, что приводит к различным значениям т-ры полиморфного превращения, к-рая в зависимости от состава колеблется в интервале 515—519 К. ΔH превращения для II 1,84 кДж/моль. Определены т-ры и ΔH полиморфных превращений также для I (311 К, 9,75 кДж/моль) и X (576 К, 2,14 кДж/моль). XI испытывает 2 полиморфных превращения при 356 и 479 К со значениями ΔH 10,98 и 1,3 кДж/моль. Для IV приведены значения I и d рентгенограммы порошка. Показано, что данные рентгенофазового анализа IV, определенные ранее «Bull. Soc. Chim. Fr.», 1973, 499), относятся к смеси I+II. Указывается, что данные по удельным теплоемкостям для молек. соединений P с S и Se могут быть рассчитаны из данных колебательных спектров.

М. Б. Варфоломеев

$(P_x S_y)$

сульфиды
фосфора

1979

16 Б783 Деп. Термодинамическое исследование газообразных сульфидов фосфора. Кукушкина Е. А. Уфим. авиац. ин-т. Уфа, 1978. 8 с., библиогр. 6 назв. (Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 4 мая 1979 г., № 2675/79 Деп.)

На основании результатов тензиметрич. исследования системы фосфор—сера с использованием ЭЦВМ рассчитаны термодинамич. характеристики процессов диссоциации моно-, сескви-, пента- и декасульфида фосфора как для ср. т-ры опыта, так и для стандартных условий. Полученные значения ΔH^0 (обр., 298, ккал/моль) для P_4S_3 , PS , P_4S_5 и P_4S_{10} составляют $-28,5 \pm 2,0$; $35,4 \pm 2,0$; $-29,4 \pm 4,2$ и $6,0 \pm 8,0$ соответственно; $S^0_{298}(P_4S_5) = 101 \pm 4,6$ э. е.; $S^0_{298}(P_4S_{10}) = 193,8 \pm 8,0$ э. е.

Автореферат

2. 1979, N 16

P_4S_7

[nummer 12258] 1981.

β - P_4S_5

Bues W., et al.

β - P_4S_6
(ir., mc).

кристал.
структ.

Z. anorg. und
allg. Chem.,

Раман спект

● 1981, 478,

(8 I)

153 - 158

P_4S_3

1981

1 20 Б636. Зависимость спектра комбинационного рассеяния кристаллического P_4S_3 от температуры и давления. Chattopadhyay T., Carlone C., Jayaraman A., Schnering H. G. V. Temperature and pressure dependence of the Raman spectrum of crystalline P_4S_3 . «Phys. Rev. B: Condens. Matter», 1981, 23, № 6, 2471—2483 (англ.)

T_{tr}

Спектр К.Р.

Исследована зависимость спектров КР (λ 5145 и 6764 Å) монокристалла α - P_4S_3 (I) от т-ры 10—320 К и давл. до 86 кбар при комн. т-ре. Зарегистрирован также спектр КР р-ра I в CS_2 . Исследования проводили в кювете с алмазными наковальнями. Сравнение спектров I в крист. состоянии и в р-ре, а также анализ характера зависимости частот линий от давл. позволили выделить линии, относящиеся к внутренним и внешним колебаниям в I. Оценены параметры Грюнайзена. Проведен теоретико-групповой анализ спектров, и произведено отнесение линий к различным типам колеба-

X.20.1981

ний кристалла I, к-рому приписана симметрия $R\bar{m}b$ с $Z=8$. Отмечено хорошее разделение внутренних и внешних колебаний. Частоты внешних либрац. колебаний, определяющихся слабыми ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями, сильнее зависят от давл., чем частоты внутренних колебаний. При т-ре 314 K наблюдалось исчезновение линий либрац. колебаний, свидетельствующее о переходе I в пластич. β -фазу, для к-рой характерно свободное вращение молекул. Понижение т-ры приводит к сужению линий, что позволяет наблюдать давыдовское расщепление, к-рое увеличивается с ростом давл. Показано, что изменение частот внешних колебаний с повышением т-ры обусловлено увеличением амплитуды колебаний, а не изменением объема кристалла.

А. В. Б.

P_4S_3
(к)

Chemica 12890 1981.

Chattopadhyay T., et al.

Tt2 (314к)
(из англ. к.к.)

Phys. Stat. Solidi, 1981,
B108, 241-244

P_4S_3

1982

6 E679. Система $P_4S_3-P_4Se_3$. Das System $P_4S_3-P_4Se_3$. Blachnik Röger, Wickel Ulrike. «Z. Naturforsch.», 1982, B 37, № 12, 1507—1513 (нем.; рез. англ.)

T_{tr} ,

Рентгенографически, методами ДСК, ЯМР и масс-спектропии изучена система $P_4S_3-P_4Se_3$ при t -рах до 500 К. При комнатной t -ре в области до 45 мол.% P_4Se_3 существует структура $\alpha-P_4S_3$, в области от 48 до 60 мол.% P_4Se_3 — неизвестная структура α' , в области от 65 мол.% P_4Se_3 — $\alpha-P_4Se_3$. При повышении t -ры все фазы переходят в модификацию пластичных кристаллов (β) с неограниченной растворимостью. При более высоких t -рах β -фаза переходит в γ -фазу. Метастабильная фаза $\gamma-P_4S_3$ может быть получена охлаждением расплава до 405÷440 К. При переходах $\alpha-\beta$ и $\beta-\gamma$ наблюдается гистерезис.

Е. С.

(4) ☒

ср. 1983, 18, № 6

P_4S_3

1982

10 Б931. Система $P_4S_3-P_4Se_3$. Das System $P_4S_3-P_4Se_3$. Blachnik Roger, Wickel Ulrike. «Z. Naturforsch.», 1982, В 37, № 12, 1507—1513 (нем.; рез. англ.)

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, масс-спектрометрии, ЯМР и высокотемпературной дифрактометрии изучены фазовые соотношения в системе P_4S_3 (I)— P_4Se_3 (II). Образцы I и II получены реакцией элементарных в-в чистотой 99,999(P), 99,95(S) и 99,999(Se) в вакуумированных кварцевых ампулах при 673 К и очищены перекристаллизацией из CS_2 . Представлена фазовая диаграмма системы I—II. При комнатной температуре в ней существуют три области тв. р-ров: 1) от I до 45 мол.% II со структурой α -I; 2) от ~48 до 60 мол.% II с неизвестной структурой; 3) от 65 мол.% II до II со структурой α -II. При нагревании до ~320—380°С эти фазы переходят в пластическо-крист.

$T_{\pm 2}, \Delta H_m$

⊠(H)

зе. 1983, 19, N 10

модификацию (β -фаза) с полной взаимной р-римостью I и II. При t -ре выше 450°C β -фаза переходит в γ -фазу. Приведены рентгеновские характеристики обеих фаз. Установлено, что все фазы состоят из смеси «корзинных» молекул $\text{P}_4\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ($x=0-3$). Определены энтальпии и энтропии плавления I и II, а также фазовых превращений. Л. Г. Титов



P_4S_3

1982

3 Б827. Термические свойства P_4S_3 в кристаллическом и пластическом состояниях. Thermal properties of P_4S_3 in the crystalline and in the plastic state. Chattopadhyay T., Gmelin E., Schneering H. G. «J. Phys. and Chem. Solids», 1982, 43, № 9, 925—932 (англ.)

В интервале 130—450 К измерена теплоемкость C_p P_4S_3 . При нагревании скачок C_p , обусловленный переходом первого рода крист. фазы α в пластич. фазу β , наблюдался при $T_n = 313,7 \pm 0,2$ К. Для ΔH и ΔS перехода получены значения $10,35 \pm 0,5$ кДж/моль и $33,0 \pm 0,5$ Дж/моль·К. Выше T_n C_p остается почти постоянной вплоть до т. пл. $445,0 \pm 0,3$ К, ΔH и ΔS плавления равны $3,085 \pm 0,05$ кДж/моль и $6,99 \pm 0,1$ Дж/моль·К. При охлаждении резкий обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ имеет место при 259 ± 2 К. C_p пластич. фазы всегда больше, чем крист., ΔC_p при превращениях $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ составляет 25,2 Дж/моль·К. Значения C_p (300 К) α - и β -фаз равны соотв. 151,1 и 175,8 Дж/моль·К. Проведено рентгенографич. и нейтронографич. исследование P_4S_3 .

$C_p, T_{tr};$

X. 1983, 19, № 3

при т-рах 4—318 К. Каких-либо др. фазовых превращений не обнаружено. Кристаллы P_4S_3 орторомбич., ф. гр. $Pmn\bar{b}$ (D_{2h}^{16}), $Z=8$. При 293 К a 9,667, b 10,596, c 13,670 А, V 1400,2 А³, ρ (выч.) 2,0881. При этой же т-ре термич. коэф. линейного расширения вдоль направлений a , b и c равны соотв. $8,0 \cdot 10^{-5}$, $9,2 \cdot 10^{-5}$ и $2,0 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, коэф. объемного расширения $2,4 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹. Сделан вывод, что термич. расширение целиком обусловлено увеличением межмолек. расстояний. Изменение объема в процессе перехода $\alpha \rightarrow \beta$ велико и составляет $\sim 12\%$, при плавлении 2%. Рентгенографич. данные и спектры КР указывают на существование в пластич. фазе почти изотропного вращения молекул. Результаты сопоставлены с лит. Расхождение данных в области перехода связывается с меньшими чистотой и гомогенностью использовавшихся др. авторами образцов. Р. Г. С.



P₄S₃

1982

G;

(98: 23106b Thermal properties of tetraphosphorus trisulfide in the crystalline and in the plastic state. Chattopadhyay, T.; Gmelin, E.; Von Schnering, Hans Georg (Max-Planck-Inst. Festkoerperforsch., D-7000 Stuttgart, 80 Fed. Rep. Ger.). *J. Phys. Chem. Solids* 1982, 43(9), 925-32 (Eng). The heat capacity of P₄S₃ [1314-85-8] was measured at 130-450 K. The cryst.-plastic phase transition was investigated and the transition temp. was redetd. to be 313.7 K. The plastic phase was retained below this temp., as evidenced by a hysteresis in the sp. heat-temp. curve. The plastic phase, however, could not be retained <259 K, where it transformed back to the cryst. phase. This back-transition was studied in this system for the first time. The x-ray Guinier-Simon film technique and neutron powder diffraction were used to study the thermal expansion at 4-307 K and to study the cryst.-plastic phase transition.

C.A. 1983, 98, N4.

P_4S_3

1982

3 E807. Термические свойства P_4S_3 в кристаллическом и пластическом состоянии. Thermal properties of P_4S_3 in the crystalline and in the plastic state. Chattopadhyay T., Gmelin E., Von Schnering H. G. «J Phys. and Chem. Solids», 1982, 43, № 9, 925—932 (англ.)

Измерены теплоемкость P_4S_3 (методом дифференциальной сканирующей калориметрии) в интервале 130—450 К и термич. расширение вдоль кристаллографич. осей (рентгеновским методом) в интервале т-р 90—307 К. При 313,7 К происходит фазовый переход I рода из кристаллической α в пластическую β -модификацию. Обратное превращение характеризуется гистерезисом ~ 54 К и значительным тепловым эффектом. Энтальпия и энтропия $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода составляют 10,35 кДж/моль и 33,0 Дж/моль·К соответственно, а скачок теплоемкости 25,2 Дж/моль·К. Скачок уд. объема при переходе близок к 12%. Плавление соединения происходит при 445 К с тепловым эффектом 3,085 кДж/моль и сопровождается изменением энтропии 6,99 Дж/моль·К. Библ. 18.

Б. Г. Алапин

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

ср. 1983, 18,
N 3

P_4S_{10}

1983

13 Б3159. Пересмотр вопроса о существовании кубического сублимированного P_4S_{10} . Reconsidering the existence of cubic sublimated P_4S_{10} . Demarcq Michel C., Lamalle Maurice. «Rev. chim. minér.», 1983, 20, № 3, 396—403 (англ.; рез. фр.)

Проанализированы эксперим. данные по структуре сульфида фосфора, получаемого путем сублимации, с целью проверки мнения о существовании кубич. модификации соединения P_4S_{10} . Сделан вывод, что такая модификация не существует, а продукт, полученный в пред. экспериментах, по всей вероятности, представляет собой смесь аморф. P_4S_{10} + кубич. P_4S_9 + S.

А. Е. Вольян

Х. 1984, 19, N 13

P₄S₅
P₄S₆

om. 17345

1983

99:111684q The heats of formation and structures of some phosphorus sulfides. Perkins, P. G. (Dep. Pure Appl. Chem., Univ. Strathclyde, Glasgow, UK G1 1XL). *Inorg. Chim. Acta* 1983, 73(1), 45-6 (Eng). The heats of formation of several P sulfides were calcd. directly by the MO-bond index method. The results agree well with known data and establish valid and useful bond energy terms for the P-P and P-S bonds. These can be used in a predictive manner for other structures contg. these bonds which are, as yet, thermochem. unexplored. Four possible geometrical isomers of P₄S₅ were studied and an order of stability established for them. The "normal" form is shown to be the most stable by a small margin. The mol. P₄S₆, analogous to P₄O₆ is also shown to be thermodyn. stable.

(A+H)

C.A. 1983, 99, N14

P_4S_3
 P_4S_5 и др.

0001. 17375

1983

23 Б866. Теплоты образования и структуры некоторых сульфидов фосфора. The heats of formation and structures of some phosphorus sulphides. Perkins P. G. «Inorg. Chim. Acta», 1983, 73, № 1, 45—46 (англ.)

Теплоты атомизации сульфидов фосфора P_4S_3 (I), P_4S_7 (II), P_4S_5 (III), существующего в «нормальной» и трех изомерных формах, P_4S_6 (IV) и P_4S_{10} (V) вычислены с использованием метода молек. орбиталей. Основной структурной единицей I—V является тетраэдр P_4 . Геометрич. данные заимствованы из лит., энергии связей P—P и S—S приняты равными 50,33 и 65,65 ккал/моль, соотв. Параметр энергии связи P—S равен $47,7 \pm 1,45$ ккал/моль, что обеспечивает согласие с опытными данными. Вычислены ΔH атомизации (ккал/моль) I 537,5, II 826,0; III, нормальная структура 683,5; IV 742,9 и V 1037,9, к-рые согласуются с эксперим. до 1—2 ккал/моль. Для др. изомеров III, в

в H₂, D₂, S₂

X. 1983, 19, n23

к-рых S находится в неэквивалентных позициях, $\Delta H = 682,5$ 681,5 и 607,9 ккал/моль. При близости энтропий двух изомеров III следует ожидать значит. доли этих изомеров, присутствующих в «нормальной» форме III. Энергия связи P—P, к-рая обеспечивает стабильность P_4 -тетраэдра, уменьшается с ростом содержания S и O в сульфидах и оксидах фосфора. ΔH атомизации гипотетич. IV вычислена впервые. Л. А. Резницкий

P₄S₁₀

1984

101: 63934g Attempted confirmation of the thermal triclinic → cubic transition of tetraphosphorus decasulfide. Barral, Robert; Demarcq, Michel C.; Mai, Christian (Cent. Rech. Lyon, P. C. Uguine Kuhlmann, 69310 Pierre Benite, Fr.). *J. Chem. Res., Synop.* 1984, (5), 156-7 (Eng). The title compd. was studied by calorimetry, thermal anal., dilatometry, soly., colorimetry, and x-ray diffraction. P₄S₁₀ does not undergo a triclinic-to-cubic phase transition at 450 K, in contradiction to the report by H. Vincent (1972).

Tr;

C. A. 1984, 101, N 8

P_4S_{10}

1984

8 Б3142. Попытка подтверждения наличия термического превращения триклинный — кубический в P_4S_{10} . Attempted confirmation of the thermal triclinic → cubic transition of P_4S_{10} . Barral Robert, Demarco Michel C., Mai Christian. «J. Chem. Res. Synop.», 1984, № 5, 156—157/«J. Chem. Res. Microfiche», 1984, 14—16, 1489—1494 (англ.)

Методами ДТА, ДСК, РФА, микрокалориметрии, dilatометрии и измерения р-римости предпринята попытка подтвердить наличие фазового перехода трикл. — кубич. в P_4S_{10} , происходящего по лит. данным около 450 К. Эксперименты проводились от комн. т-ры до т. пл. На кривых ДТА и ДСК при скоростях нагрева 10—20 К/мин не обнаружено никаких эффектов. Только при скорости нагрева 40 К/мин на кривой ДСК обнаружен очень слабый и размытый эндотермич. пик в обл. 420—470 К. Микрокалориметрия при скорости нагрева 1 К/мин не подтверждает наличия перехода. Кривые

Π
 t_2

Х. 1985, 19, № 8.

зависимости р-римость—т-ра в 1-хлорнафталине и 1,4-дибромбензоле непрерывны и не испытывают изломов. РФА при 6-ти т-рах с точностью разрешения 2А показывает наличие только трикл. фазы. Не обнаружено также внезапное изменение окраски при 450 К, о к-ром сообщалось ранее. Сделан вывод, что P_4S_{10} принадлежит к классу пластич. кристаллов, фазовый переход трикл. — кубич. при 450 К отсутствует. Сообщения о наличии такого превращения связаны с тем, что ранее исследования проводились скорее всего с соединением P_4S_9 в фазе II.

Г. Л. Апарников



P_4S_3

1984

9 Б3065. Термическое поведение корзиночных молекул A_4B_3 ($A=P, As; B=S, Se$). Thermal behaviour of A_4B_3 cage molecules ($A=P, As; B=S, Se$). Blachnik R., Wickel U. «Thermochim. acta», 1984, 81, 185—196 (англ.)

С помощью ДСК, рентгенографии и ЖХ изучено термич. поведение молекул A_4B_3 ($A=P, As; B=S, Se$). Образцы P_4S_3 (I), P_4Se_3 (II), As_4S_3 (III) и As_4Se_3 (IV) получены сплавлением стехиометрич. кол-в элементарных в-в чистотой 99,999% (P), 99,995% (As), 99,95% (S) и 99,999% (Se) в вакуумированных кварц. ампулах при ~ 700 К и очищены экстракцией с помощью CS_2 . I — ярко-жел., II — оранжев., III — жел. и IV — красн. цвета. При нагревании I, II, III (IV — при быстром нагревании) переходят в пластич. крист. состояние, структура к-рого относится к β -Mn с простр.

фазов. переход

(43) ☒

Х. 1985, 19, N 9.

гр. $R\bar{3}m$. Параметры решетки пластич. кристаллов II и III: a 1622,3(9) пм; α 89,47(7)° при 370 К и a 1660(1) пм, α 87,86(15)° при 450 К соотв. I и II претерпевают фазовый переход в пластич. крист. состояние из β -формы в γ -форму (кубич.): I — при т-ре, близкой к т. пл. ~ 445 , II — при 470 К. При нагревании II, III и IV разлагаются с образованием P_4Se_4 , As_4S_4 и As_4Se_4 соотв. и неидентифицированных аморф. продуктов. Т. разл. или полимеризации молекул A_4B_3 возрастают в порядке $II < III < IV$. Л. Г. Титов

P_4S_x

1984

100:109359n Semi-empirical MNDO SCF-MO study of the lower phosphorus sulfides, and their molecular cation-radicals. Glidewell, Christopher (Chem. Dep., Univ. St. Andrews, St. Andrews/Fife, UK KY16 9ST). *Inorg. Chim. Acta* 1984, 81(2), 187-91 (Eng). Mol. energies, expressed as ΔH° were calcd. for the isomers of P_4S_x ($2 \leq 5$) by using the MNDO semiempirical SCF-MO method. The structures, energies, and spin-distributions were also calcd. for the cation radicals $P_4S_x^+$.

($\Delta_f H$)

смыслы,
неоп. пакуе

c.A.1984, 100, N14

P_4S_x

$2 \leq x \leq 5$

ΔH_f°

х. 1984, 19, х II

1984

11 Б1026. Полуэмпирический расчет низших сульфидов фосфора и их молекулярных катион-радикалов методом МПДП ССП МО. Semi-empirical MNDO SCF-MO study of the lower phosphorus sulphides, and their molecular cation-radicals. Glidewell Christopher. «Inorg. Chim. Acta», 1984, 81, № 2, 187—191 (англ.)

В рамках метода МПДП ССП МО выполнены расчеты электронного строения сульфидов фосфора состава P_4S_x , где $2 \leq x \leq 5$, а также их катион-радикалов $P_4S_x^+$. Для всех систем представлены результаты расчетов относит. стабильностей соотв. изомеров (выраженных в терминах ΔH_f°) с определением в ряде случаев вероятных геометрич. параметров. Найдено, что в большинстве случаев для систем с открытыми оболочками имеется повышенная чувствительность к искажениям ян-теллеровского типа. На основе расчетов спиновых плотностей в катионах обсуждены характерные особенности их спектров ЭПР. С. Долин

P₂S₅

1985

22 Б3078 Деп. Исследование побочных взаимодействий при синтезе пентасернистого фосфора. Сергиенко Т. С., Амирова С. А., Авдякова О. С., Леоненко Е. М.; Волж. фил. ЛенНИИГипрохима. Ленингр. гос. и.и. и проект. ин-та основ. хим. пром-сти. Л., Тольятти, 1985. 9 с. Библиогр. 11 назв. (Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 24 июля 1985 г., № 761хп—85Деп.)

Кр;

Представлены данные эксперим. исследования процесса взаимодействия расплава пентасернистого фосфора с кислородсодержащим газом. Определены состав газов и изменение состава конденсированной фазы. Выполнен термодинамич. расчет с целью установления принципиальной возможности протекания реакций. Автореферат

Х. 1985, 19, № 22

A_4B_3 $A = \underline{P, As}$ $B = S, Se$ P_4S_3

1986

104: 214006w Mixed crystals from A_4B_3 molecules ($A = P, As$; $B = S, Se$). Blachnik, R.; Webber, T.; Wickel, U. (Anorg. Chem., Univ. Osnabrueck, D-4500 Osnabrueck, Fed. Rep. Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1986, 532, 90-8 (Ger). The system P_4S_3 - P_4Se_3 - As_4S_3 - As_4Se_3 was studied by thermal and x-ray methods. Five regions of solid soly. with different crystal structures were found at room temp. The range of existence can be influenced by annealing temp. All these phases transform into a plastic-cryst. modification with complete solid soly. at higher temp. A decompn. reaction of the A_4B_3 mols. was obsd. in the $P_4Se_3/As_4Se_3/As_4S_3$ part of the system. The mols. decomp. into A_4B_4 mols. and an amorphous phase. The existence of all mols. of the type $P_nAs_{4-n}S_mSe_{3-m}$ ($n = 0-4$, $m = 0-3$) and also $As_4S_mSe_{4-m}$ ($m = 1-3$) was verified by mass spectrometric measurements. The thermochem. data of the mixed crystals are detd. by the type of the constituent A_4B_3 mols. The temp. and the entropy of the α - β transition are lower for mixed crystals, formed by substituted mols., than for those of the same structure, consisting of pure A_4B_3 mols.

 $T_{tr}, \Delta t_{tr}H;$

(73) (X)

 $P_4Se_3, As_4S_3,$
 As_4Se_3

C. A. 1986, 104, N24

P_4S_3

1989

23 Б2449. Динамика решетки и межмолекулярные силы в α - P_4S_3 . Lattice dynamics and intermolecular forces in α - P_4S_3 / Bougeard D. // Chem. Phys.— 1989.— 134, № 2—3.— С. 317—322.— Англ.

Проведен расчет решеточных мод для кристалла α - P_4S_3 при t -ре 180 К в приближении недеформируемых молекул с использованием атом-атомных Пт. В расчете использован модифицированный вариант программы для расчета колебаний молекул 1,2,3-трихлорбензола (Burgos E. et al. // J. Chem. Phys.— 1977.— 66.— С. 347). Параметры Пт взаимодействия для атомов S взяты из данных по строению молекул S_8 , параметры Пт взаимодействия между атомами Р и между S и Р определены при помощи интерполяц. процедуры по известным данным для атомов H, O, N, F, Cl и инертных газов. Получено удовлетворит. согласие между вычисл. и эксперим. спектрами КР и ИК-поглощения. Расхождение между результатами расчетов с различными

динамика
решетки
и межмолекулярные
силы

X. 1989, N 23

модельными P_t не превышает 10%. Показано, что учет диполь-дипольного взаимодействия (для дипольного момента атома 0,81 D) практически не сказывается на значениях собственных частот. Отмечено наличие сложного смешивания между трансляц. и либрац. модами и модами кристаллографически неэквивалентных молекул. Последнее обстоятельство позволяет качественно объяснить существование прямого перехода в пластич. фазу.

Д. Л. Маслов

ерас.
дом

PS

[Om. 32953]

1989

PS⁺

PS₂, P₂S₂

Sp, MC-

срешные

Keek H., Kuchen W.,
et al.,

Chem: Ber. 1989,

122, N. 12, 2215 -

2267

(PS)_x

1990

21 В26. К исследованию «моносulfидов фосфора» (PS)_x. Zur Kenntnis des «Phosphormonosulfids» (PS)_x / Frehn Angelika, Keck Helmut, Kuchen Wilhelm // Chem. Ber.— 1990.— 123, № 6.— С. 1335—1337.— Нем.; рез. англ.

Кипячением в течение 20 ч суспензии порошка Mg в Et₂O и P(S)Br₃ в смеси Et₂O и C₆H₆ получен оранжево-желтый тв. продукт состава (PS)_x (I). Если I обрабатывать 80 ч в аппарате Сокслета CS₂, то полученный экстракт (II) практически не содержит магния и брома, а его состав отвечает отношению P : S : (C : H) = 1,00 : 1,28 : (0,16 : 0,45). Изучены масс- и ЯМР (³¹P) спектры I и II. Из полученных данных следует, что I представляет собой смесь P₄S₃, P₄S₄, P₄S₅, P₄S₆, P₄S₇ и нер-римого полимерного материала. Полимерный материал, возможно, содержит замещенные группы $\langle \text{P(S)} -$,

$\rangle \text{P-S} -$ или $\rangle \text{P(S)} - \text{S}$. Рассмотрено поведение полученных в-в при нагревании.

С. С. Бердоносков

Х. 1990. №2

P4 S10

от 35216

1990

13 БЗ128. Исследование сублимационного поведения твердого P_4S_{10} . A study on the sublimation behaviour of solid P_4S_{10} / Gigli R., Piacente V., Scardala P. // J. Mater. Sci. Lett.— 1990.— 9, № 10.— С. 1148—1149.— Англ.

Путем измерения общ. давл. паров в двух кварцевых эффузионных ячейках торсионным методом в диапазоне t -р 493—543 К исследована сублимация P_4S_{10} . Давл. паров подчиняется ур-нию $\lg p(\text{кПа}) = (16,33 \pm 0,30) - (9273 \pm 200)/T$. Наклон t -рной зависимости давл. паров, определяемый этим ур-нием, превышает значение, полученное из лит. данных для жидк. фазы P_4S_{10} . Методом спектроскопии установлено, что после испарения 30% в-ва состав тв. фазы не изменился, формуле P_4S_{10} отвечает и конденсат паров, за исключением двух линий, характерных для элементарной S. МС анализ паров при 480 К обнаружил ионы $P_4S_{10}^+$, $P_4S_9^+$, $P_4S_8^+$, $P_4S_6^+$, $P_4S_5^+$, $P_4S_4^+$, $P_2S_5^+$, PS^+ , небольшие кол-ва $P_4S_7^+$ и ионов S.

В. А. Ступников

Р(ат)

X. 1991, N 13

P₄S₁₀

Om 35216

1990

7 E459. Изучение испарения твердого P₄S₁₀. A study on the sublimation behaviour of solid P₄S₁₀ / Gigli R., Piacente V., Scardala P. // J. Mater. Sci. Lett.—1990.— 9, № 10.— С. 1148—1149.— Англ.

Эффузионно-торсионным методом в интервале т-р 493—543 К измерено давление пара твердого P₄S₁₀. Для температурной зависимости давления p пара найдено уравнение $\log p \text{ (кПа)} = (16,33 \pm 0,30) - (9273 \pm 200)/T$. Как показал масс-спектральный анализ, наряду с конгруэнтным испарением

P₄S₁₀ (тв) → P₄S₁₀ (г), происходят также и реакции диссоциации $P_4S_{10} \text{ (тв)} \rightarrow P_4S_7 \text{ (г)} + 3/n \sum_{n=2}^{\infty} S_n$ и $xP_4S_{10} \text{ (тв)} \rightarrow P_4S_7 \text{ (г)} + (x-1)P_4S_{(10+y)}$, где $y=3/(x-1)$.

А. И. З.

(P, Kp)

ср. 1991, № 7

P₄S₉

1990

114: 54812g On the structure of a new modification of phosphorus sulfide P₄S₉. Wallis, B.; Wolf, G. U.; Leibnitz, P. (Zentralinst. Anorg. Chem., Akad. Wiss., DDR-1199 Berlin, Ger. Dem. Rep.). Z. Anorg. Allg. Chem. 1990, 588, 139-46 (Ger). A new modification of P₄S₉ is formed by the reaction of P₂S₅ with Me₂CHOH in a molar ratio 1:4. The pure substance can be isolated by repeated fractional crystn. from CS₂. This modification (P₄S₉-III) crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with a 855.5, b 1263.7, c 1245.3 pm, β 104.94°, $Z = 4$. Normally the P₄S₉-I crystallizes from its melts; only by brief heating is the cubic modification (P₄S₉-II) obtained.

кристаллы

C.A. 1991, 114, n6

P_4S_9

1990

) 10 Б2030. Структура новой модификации сульфида фосфора P_4S_9 . Über die Struktur einer neuen Modifikation des Phosphorsulfids P_4S_9 / Wallis B., Wolf G.-U., Leibnitz P. // Z. anorg. und allg. Chem.— 1990.— 588, № 9.— С. 139—146.— Нем.; рез. англ.

Методом РСТА (λ Mo, 2273 независимых отражения, полноматричный МНК, R 0,032) изучено строение монокл. P_4S_9 (I), полученного при кристаллизации из р-ра в CS_2 . Для I a 855,5, b 1263,7, c 1245,3 нм, β 104,94°, Z 4, ρ (выч.) 2,11, ρ (изм.) 2,07, ф. гр. $P2_1/n$. Молекулы P_4S_9 в I характеризуются адамантаноподобной структурой, в к-рой 3 связанных через общие вершины тетраэдра PS_4 ($P-S$ 190,8—210,3 пм) также через общие вершины связаны с группой PS_3 ($P-S$ 210,0—210,7 пм). Атомы P в молекуле занимают вершины слегка искаженного тетраэдра. Кратчайшие межмолек. контакты $P-S$ 345,6—356,6 пм. М. Б. Варфоломеев

структура

X. 1991, № 10

P₂S₅ и др.

1991

6 Б3122. Система P-S (фосфор-сера). P-S (phosphorus-sulfur) / Okamoto H. // J. Phase Equilibria .—1991 .—12, № 6 .—С. 706—707 .—Англ.

Обзор. Обобщены лит. данные по фазовым соотношениям в системе P—S. Приведена фазовая диаграмма системы, в к-рой образуются след. промежуточные фазы: α- и β-P₂S₅, P₄S₇, α- и β-P₄S₇, P₄S₅, PS, α- и β-P₄S₃ и P₂S, причем β-P₂S₅ и β-P₄S₇ плавятся конгруэнтно. Т. пл. α- и β-S 95,5 и 115,22° С соотв. Белый и красный фосфор существуют в нескольких модификациях. Приведены нек-рые кристаллографич. х-ки полученных фаз. Библ. 2.

Л. Г. Титов

(Т_м)

Обзор

Х. 1993, № 6

PS_3^-
 PS_3^+
 PS_3

1991

| 114: 174288n Mass spectrometric identification of phosphorus trisulfides (PS_3^- , PS_3^+ , and PS_3). Srinivas, Ragampeta; Suelzle, Detlev; Schwarz, Helmut (Inst. Org. Chem., Tech. Univ. Berlin, D-1000 Berlin, 12 Fed. Rep. Ger.). *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991, 5(2), 70-1 (Eng). The PS_3^- mol. and PS_3^- and PS_3^+ ions were generated and characterized in the gas phase by neutralization/reionization mass spectroscopy.

масс-
спектронет
идентификация
с.А. 1991, 114, N 18

P₄S₃

[Am. 35842]

1991

5 Б3037. Энтальпии сублимации твердого P_4S_3 , полученная из измерений давления пара. Sublimation enthalpy of solid P_4S_3 derived from vapour pressure measurements / Stubos G., Piacente V. // Thermochim. acta.— 1991.— 188, № 2.— С. 287—292.— Англ.

Давления пара тв. P_4S_3 (I) измерены методами переноса (He, 387—425 K), торсионным (350—400 K) и эффузионным (335—391,5 K). Результаты аппроксимированы уравнениями вида $\lg P$ (кПа) = $A - B/T$. Средневзвешенные значения A и B составили $9,34 \pm 0,25$ и 4420 ± 100 . Величины станд. энтальпии сублимации I при 298,15 K рассчитывались по 2-му и 3-му законам. Рекомендовано $\Delta_s H_{298,15}^0$ (I) = 102 ± 4 кДж/моль.

А. С. Гузей

(P, S H₃)

X. 1992, N5

P₄S₃

DM 35842

1991

115: 288495d Sublimation enthalpy of solid phosphorus trisulfide derived from vapor pressure measurements. Stubos, G.; Piacente, V. (Dip. Chim., Univ. "La Sapienza", 00185 Rome, Italy). *Thermochim. Acta* 1991, 188(2), 287-92 (Eng). The std. sublimation enthalpy of solid P₄S₃ was detd. by measuring its vapor pressure. The pressure measurements were carried out by using transpiration, torsion and Knudsen-effusion methods.

(P, ΔH_s)

C.A. 1991, 115, N 26.

P₂S

1992

Chaban G. M.

Izv. Vyssh. Uchebn.

Zaved., Khim. Khim.

Tekhnol. 1992, 35(5),

25-39.

(see. N₂O; ~~X~~ ^IJ)

узорець,
мер.
рачѣм,
оо́гор

P₄S₁₀

ИМ 37068

1992

21 Б3125. Поведение испарения твердого и жидкого P₄S₁₀. Vaporization behaviour of solid and liquid P₄S₁₀ /De-marco M. C. //J. Mater. Sci. Lett. —1992. —11, № 11. —С. 758—760. —Англ.

Предложена термодинамич. модель поведения испарения тв. и жидк. фаз P₄S₁₀ (I). Имеющееся расхождение в лит. эксперим. данных объясняется тем, что промышл. образцы I представляют собой гетерог. смесь кристаллов I, погруженную в аморф. матрицу, в к-рой присутствуют восстановленные компоненты, в основном P₄S₉, к-рый в 3,3 раза более летуч, чем I. Но в продукте, в к-ром благодаря отжигу исключено содержание P₄S₉, имеется расхождение между теплотами испарения для жидк. и тв. фаз I. Величина этого расхождения не вся покрывается значением теплоты плавления. Такой эффект приписывается существованию в расплаве I полимерных образований.

В. А. Ступников

(P, S₄N₄)

Х. 1993, № 21

P₄S₁₀

DM 37068

1992

10E376. Процесс испарения твердого и жидкого P₄S₁₀.
Vaporization behaviour of solid and liquid P₄S₁₀ / Demarco
M. C. // J. Mater. Sci. Lett.. — 1992. — 11, № 11. — С.
758—760. — Англ.

Проведен критич. анализ литературных данных по энтальпии испарения жидкого и твердого P₄S₁₀. Показано, что константа Трутона, $\Delta_{\text{fus}}H$ и $\Delta_{\text{vap}}H$ P₄S₁₀ или P₄S₉ в сильной степени зависят от предыстории образца, который может быть негомогенным и содержать аморфную и кристаллич. фазу, полисульфиды P_mS_y с $y/m > 2,5$. Присутствие примеси P₄S₉ приводит к завышению давления пара более, чем в 3 раза. Наличие полимерных форм приводит к значительной неопределенности при оценках $\Delta_{\text{fus}}H$ из данных по давлению пара твердой и жидкой фаз.

Л. А. Р.

(P, ΔH)

ф. 1993, N 10

F: P4S6

P: 1

1995

1Б245. Молекулярный состав застывшего фосфор-серного расплава и кристаллическая структура 'бета'-P[4]S[6]. Die molekulare Zusammensetzung von erstarrten Phosphor-Schwefel-Schmelzen und die Kristallstruktur von 'бета'-P[4]S[6] / Blachnick R., Peukert U., Czediwoda A., Engelen B., Bold T. K. // Z. anorg. und allg. Chem. 1995. - 621, N 10. - С. 1637-1643. - ем.; рез. англ., нем. Место хранения ГПТБ

Фосфорно-серный расплав отожжен при 673К, закален в ледяной воде, растворен в CS[2]. Концентрация сульфидов фосфора определена {31}Р ЯМР, спектроскопией. Образцы с содержанием 44-70% S полностью растворяются в CS[2]. нерастворимый остаток красного фосфора сохраняется при содержании 0-42% S. Выше 72% твердый остаток состоит из цепей S, соединенных атомами Р. Раствор содержит главным образом конгруэнтно плавящиеся P[4]S[3], P[4]S[7], P[4]S[10]. Их максимальная концентрация наблюдается при соответствии состава расплава их стехиометрии. Другие соединения P[4]S[n] (n=4-9), разлагающиеся при нагревании в соответствии с фазовой диаграммой,

X.1996, N1

обнаружены с удивительно высокой концентрацией. Одна из них 'бета'=P[4]S[6]. Проведен РСТА (293К, 'лямбда'Мо, 2095 отражений, R 0,067). Параметры монокл. решетки: а 702,4, b 1205,6, с 1148,9 пм, 'бета' 103,4°, 'ро' (выч.) 2,219, Z 4, ф. гр. P2[1]/с. Два из четырех атомов Р находятся на расстоянии 231 пм. Эта Р-Р группа соединена с другими атомами Р сульфидными мостиками (Р-S 209-214 пм). Один из Р-Р атомов соединен экзотическим с S на расстоянии 191 пм, что соответствует двойной связи. Атомы Р с КЧ 4 образуют связи с углами между ними, равными 111-115°. Три других атома Р с одной неподеленной парой электронов образуют углы между связями 99-107°. Кратчайшие межмолекулярные контакты 355 пм (Р...Р), 348 пм (Р...S) 341 (S...S) короче вандерваальсовых (380, 375, 370 пм).. Кристаллическая структура.

PS

1996

Su Kehu, Deakynre C. A.,
et al.

А+М Yuanzi Yu Fenzi Wuli

(расхождение. Хуебао 1996, 13 (4),
рассчитан.
и эксперим.) 522-525.

●
(сел. O_2^+ ; $\bar{I}$)

Pg⁺

1997

Su, Kehu; et al;

Yuanzi Yu Feizi Wuli
Xuebao 1997, 14 (1), 136-140

$\Delta_5 H_{298}$

(all. PCl; I)

P₄S₃

1998

(*pag. group*)

α, β, γ -*phase*

129: 235939j The ordered, orientationally disordered and glassy phases of P₄S₃. Bougeard, D.; Gamba, Z. (LASIR, Universite de Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve, Fr.). *Mol. Phys.* 1998, 94(5), 815-820 (Eng), Taylor & Francis Ltd.. The phase diagram of P₄S₃ crystals is studied by a series of const.-pressure mol. dynamics simulations at several temps. and zero pressure. The weak van der Waals intermol. interaction forces are represented by a simple atom-atom semiempirical model. The calcns. reproduce the exptl. data on ordered α -P₄S₃ below 300 K, but also show the possible existence of a polymorph α' -P₄S₃. The structure and dynamic properties of orientationally disordered β -P₄S₃ are predicted, and γ -P₄S₃ is shown to correspond to a glassy state. This work stresses the need of further exptl. data in order to check the predicted values of the corresponding configurational energies, as well as clarify the issue of a possible new polymorph at room temp.

C.A. 1998,

129,

N 18