

мовоспламенение газовой фазы в замкнутом объеме при достижении нижнего концентрационного предела взрываемости по  $\text{PH}_3$ .

### ВЫВОДЫ

1. Определена константа скорости реакции диспропорционирования фосфорноватистой кислоты равная  $1.96 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ , порядок реакции равен единице. Энергия активации диспропорционирования увеличивается с 88 кДж/моль до 138 кДж/моль, что связано с началом термического окисления фосфина.

2. Установлено пропорциональное возрастание скорости процесса диспропорционирования с увеличением концентрации кислоты с 30 – 90 %.

3. Замедление процесса диспропорционирования  $\text{H}_3\text{PO}_2$  выше концентрации выделившегося фосфина 3.5-4 мг/л объясняется накоплением термостойкой  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и разбавлением ею  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: И. Л., 1962, 687с..
2. Сперанская Г.В., Таланов Н.Д., Азиев Л.Г. // Ж. прикл. х. 1978, т. 54, № 8, с. 1705
3. Королев В.В., Таланов Н. Д., Астахова Г.В. // Извест. АН СССР, Сер. Неорганические материалы, 1986,22, № 7, с. 1214-1216.
4. Бродский А.А., Бланкштейн В.А., Ершов В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора. Л.: Химия, 1985,199 с.
5. W.A. Jenkins, R.T. Jones, J.Amer. Chem. Soc, 74, 1353 (1952).
6. Потемкин Л.В., Мусатова Ю.Г. Газохроматографические методы определения состава газовых выбросов в фосфорной промышленности: Учебное пособие для рабочих профессий. М.:НИИТЭХИМ, 1985. 95 с.
7. Шечков Г.Т., Лялин Н.С. // Тез. докл. Вс. семинара «Пластич. деформация материалов в условиях внеш. энергетич. воздействий.» .Новокузнецк. 1988, 234-235.
8. Мирошниченко А.Г., Луненок-Бурмакина В.А. // Ж.неорг.химии. 1970,т.15, в10, с.2595-2601.
9. Романова Н.В., Демиденко Н.В. // Успехи химии, 1975, т.64, № 12, С. 2150 - 2170.

## СОСТАВ ПРОДУКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРАСНОГО ФОСФОРА

Г.Т. Шечков

*Определен состав продуктов темодесорбции с поверхности красного фосфора. Установлены температурные интервалы выделения фосфина, разложения продуктов окисления  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .*

В процессе хранения аморфного красного фосфора ( $\alpha\text{-P}_k$ ) как индивидуального, так и в гетерогенных системах с участием окислителей происходит окисление фосфора с образованием конденсированных ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и газообразных ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) продуктов. Кроме  $\text{H}_3\text{PO}_4$  все продукты -восстановители и могут взаимодействовать с окислителями, вызывая деградацию свойств составов или их самопроизвольное самовоспламенение.

Поэтому задача настоящей работы: установить температурные границы образования, выделения и превращения газообразных и конденсированных продуктов окисления красного фосфора комплексом методов при  $V_H = 5$  град./ мин. и в статических условиях при  $T = \text{const}$ .

Методом хроматографии (ЛХМ - 80 МД, скорость подачи носителя - азота 30 мл. / мин., детектор по теплопроводности, адсорбент - полисорб, ток детектора - 100 мА, температура колонки - 100 °С, погрешность определения фосфина  $\pm 2$  %). Исследовали очищенный технический  $\alpha\text{-P}_k$ , а также его фиолетовую фракцию дисперсностью ( $d$ )  $30 < d < 120$  мкм; масса -  $1 \pm 0,01$  г.

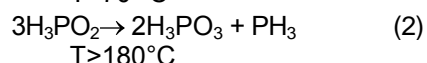
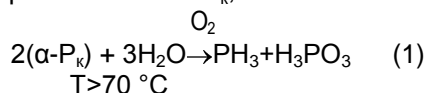
Масс - спектрометрию проводили на радиочастотном МХ - 7304 на  $\alpha\text{-P}_k$ , содержащем менее  $10^{-4}$  моль. % продуктов окисления и 7 суток тренировавшегося в вакууме  $10^{-7}$ . Па при  $T = 50$  °С. Ионизирующее напряжение  $U = 70$  В. Выполнен циклический нагрев образцов массой 10 мг ( 5 раз) до 360 °С с  $V_H = 5$  град. / мин.

## СОСТАВ ПРОДУКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРАСНОГО ФОСФОРА

В изотермическом режиме выделение  $\text{PH}_3$  из  $\alpha\text{-P}_k$  и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  регистрировали в замкнутом объеме в интервале 30 – 190 °С в атмосфере с  $\varphi = 70\%$  методом хроматографии.

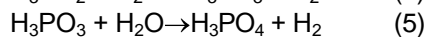
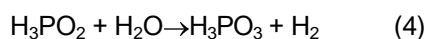
Тепловые процессы на поверхности  $\alpha\text{-P}_k$  изучали дериватографически ( $Q - 1500$ , производство Венгрии) при  $V_H = 5$  град. / мин. в атмосфере воздуха при  $\varphi = 70\%$ .

Слабое фосфиновыделение с поверхности  $\alpha\text{-P}_k$  при  $V_H = 5$  град. / мин. начинается при  $t > 20$  °С (схема 1), далее наблюдаются интенсификация процесса и 2 максимума выделения  $\text{PH}_3$  при 140 и 260 °С в интервале 100 - 170 и 190 - 290 °С, которые обусловлены диспропорционированием  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . образующихся при окислении  $\alpha\text{-P}_k$ , по схемам 2 и 3.



Дериватография подтвердила реальность процессов (1 – 3) наличием эндотермических процессов и двух экзотермических в области указанных температур, вызванных окислением фосфина кислородом воздуха.

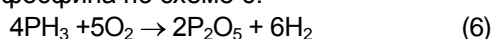
Для  $\alpha\text{-P}_k$  и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  обнаружены эндотермические процессы плавления кислот соответственно при 28 и 75 °С, а также гидратация кислот по схемам 4 и 5, подтвержденных масс - спектрометрически по выделению водорода.



Выше 290 °С для  $\alpha\text{-P}_k$  и выше 190 °С  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в замкнутом объеме наблюдается воспламенение газовой фазы в системе  $\text{PH}_3 - \text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

В изотермических (30 - 190 °С) условиях в замкнутом реакторе кинетические кривые фосфиновыделения  $\alpha\text{-P}_k$  и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  трансформируются от S-образного вида к  $\sigma$ -образному и далее выше 130 °С и при  $T > 135$  выходят на насыщение. Выше 155 °С индукционный период практически исчезает. При  $T = 160$  °С и выше процесс протекает экспоненциально и завершается при изучении  $\text{H}_3\text{PO}_2$  воспламенением газовой фазы, вероятно, вследствие достижения нижнего концентрационного предела взрываемоети по фосфину. Выход кинетических кривых на насыщение связан с двумя причинами.

1. Поверхностное и газофазное окисление фосфина по схеме 6:



$\text{P}_2\text{O}_5$  далее гидролизуется до  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

2. Поверхность  $\alpha\text{-P}_k$  экранируется пленкой  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , что и затрудняет выделение  $\text{PH}_3$  в атмосферу и взаимодействие фосфора с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . В результате реакция переходит из кинетической области в диффузионную, что и проявляется в трансформации S-образных кривых в  $\sigma$ -образные.

Энергия активации выделения  $\text{PH}_3$  (диспропорционирование  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) в области 110 - 160 °С составляет  $85 \pm 5$  к Дж / моль. По данным дериватографии энергия активации реакции приведенной на схеме 2 удовлетворительно совпадает ( $70 \pm 5$  к Дж/моль) с выше приведенным значением.

Энергия активации газофазного окисления фосфина, рассчитанная в области 290 – 310 °С по максимуму экзoeffекта при 290 °С (дериватография) в ходе реакции (схемы 2, 3) составляет  $207 \pm 10$  к Дж / моль. Отметим, что это значение практически совпадает со значением  $E_{\text{акт}}$  воспламенения «чистого» фосфина в области 310 - 350 °С в стеклянных сосудах равной  $205 \pm 10$  к Дж/моль, по литературным данным.

Можно сделать вывод, что  $E_{\text{акт}}$  равные 85.5 и 70.5 к Дж / моль, соответственно по изотермическим исследованиям (хроматография и дериватография) соответствуют совместно протекающим процессам окисления  $\alpha\text{-P}_k$ , диспропорционирования  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и началу процесса окисления образующегося фосфина ( $\text{PH}_3$ ).

По данным масс- спектрометрии отмеченные процессы также идентифицированы. В составе газообразных продуктов обнаружены ионы:  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{PH}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , атомарный (испаренный фосфор)  $\text{P}^+$  и осколочные ионы  $\text{CO}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{PH}^+$ ,  $\text{PH}_2^+$  и др. Кислород не обнаружен, что указывает на его прочную связь с остовом  $\alpha\text{-P}_k$ .

В 1-м цикле нагрева до 360 °С испарилось до 8 % ( $\alpha\text{-P}_k$ ), в ходе 2 - го цикла нагрева появляется острый максимум выделения  $\text{H}_2$  в области 20 - 25 °С и сопряженный с ним небольшой максимум выделения  $\text{H}_2\text{O}$  при 25 °С.

В области 30 - 35 °С после максимума ионов  $\text{H}_2^+$  появляется острый максимум ионов  $\text{PH}_3^+$ . При этом 3-й максимум выделения ионов  $\text{H}_2^+$  (1/5 амплитуды первого) наблюдается при 50 - 55 °С и вслед за ним при 70 °С следует максимум выделения ионов  $\text{PH}_3^+$  и интенсивный пик выделения ионов  $\text{H}_2\text{O}^+$  при 65 - 80 °С т.е. происходит дегидратация поверхности и при поверхностного объема частиц  $\alpha\text{-P}_k$ , а также одновременно гидратация поверхности  $\alpha\text{-P}_k$  и продуктов его окисления.

Выше 70 °С наблюдается максимум выделения ионов  $\text{PH}_3^+$  подтверждающий реак-

ции (2, 3) и интенсивный пик ионов  $H_2O^+$ , указывающий на десорбцию молекул  $H_2O$  с поверхности  $\alpha-P_k$ .

Выделение ионов  $H_2$  выше  $80^\circ C$  имеет волновой характер с периодом по температуре  $25 - 30^\circ C$ , что мы связываем с клатратным окислением  $\alpha-P_k$  и продуктов его окисления парами воды «замурованными» в порах между частицами  $\alpha-P_k$  при синтезе. Волновой характер выделения  $H_2$ ,  $H_2O$  и  $PH_3$  позволяет утверждать, что они продукты - газофазного окисления  $\alpha-P_k$  парами  $H_2O$ , захваченными в процессе синтеза из белого фосфора в объеме между глобулами красного.

Известно, что влага и  $O_2$  при этом всегда содержатся в исходном белом фосфоре в количестве до  $1,5 - 2\%$ .

В дальнейшем выше  $120^\circ C$  выделение ионов  $H_2^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $H_2O^+$  протекает не с постоянной скоростью (импульсно), что указывает

на неоднородность полостей по их размерам и прочности: гранулы прочнее с поверхности и менее прочные по мере продвижения в объеме частиц  $\alpha-P_k$  с нарастанием числа циклов прогрева.

Выделение  $CO_2$  указывает (при чувствительности масс-спектрометрии  $10^{-11}$  моль. %), что исходный белый фосфор загрязнен углеродом электродов, используемых при синтезе  $P_6$ , выделение  $CO_2$ - результат окисления углерода клатратно (канально) захваченной в  $\alpha-P_k$   $H_2O$ .

Характер выделения газов: и импульсный ( $H_2$ ,  $PH_2$ ) и непрерывный ( $CO_2$ ) свидетельствует о наличии в исходном  $\alpha-P_k$  как открытых так и закрытых пор.

Таким образом процесс окисления  $\alpha-P_k$  протекает как в объеме гранул красного фосфора так и на поверхности.