

МЕХАНИЗМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ КРАСНЫЙ ФОСФОР – НИТРАТЫ МЕТАЛЛОВ

Г.Т. Щечков, М.А. Тихонов

Методом ДТА установлено что самовоспламенение систем красный фосфор - нитраты обусловлено плавлением и растрескиванием нитратов, а также взаимодействие их с красным фосфором и продуктами его окисления – восстановления: H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_2 и PH_3 .

Ключевые слова: красный фосфор, нитраты, окисление

ВВЕДЕНИЕ

Аморфный красный фосфор (α -P_к) относится к энергетическим материалам и, кроме традиционного применения в производстве спичек, как геттера в лампах накаливания, в бумажной и цветной промышленности, на 9/10 применяется как компонент дымовых и пиротехнических составов. Применение красного фосфора основано на окислении, однако, закономерности окисления красного фосфора кислородом воздуха и феноменология взаимодействия его с твердыми окислителями (нитратами, хлоратами и др.) в гетеросистемах (смесях) практически не исследовано.

Задача работы – установление рядовых зависимостей при взаимодействии α -P_к с нитратами металлов, установление соотношения компонентов и влияния продуктов окисления на температуру вспышки ($T_{всп.}$) гетеросмесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку при взаимодействии компонентов выделяется значительное количество тепла, то воспламенение смесей изучали на воздухе методом термического анализа (дериватограф MOM Q-1500 D) при $V_H = 10$ град/мин.

Образцы фосфора предварительно очищали от продуктов окисления и, наряду с нитратами, высушивали в вакууме и хранили над P₂O₅. Дисперсность α -P_к от 30 до 80, нитратов – от 250 до 500 мкм. Масса навески смесей 400 мг. Тигли кварцевые. Эталонное вещество – прокаленный Al₂O₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На примере системы α -P_к – NaNO₃ изучено влияние на воспламенение соотношения компонентов от 1:1 до 1:6 по массе. При соотношениях 1:1 фосфор сгорает полностью, при 1:6 избыток окислителя, расплавившись, заливал фосфор и экранировал поверхность от атмосферы и воспламенения не происходило. Следовательно, начало взаимодействия, развитие и переход медленного окисления α -P_к в быстрое (горение) протекает с участием атмосферного кислорода. При соотношении 1:3 воспламенение смесей наиболее вероятно, а горение протекает устойчиво,

без взрывов. Поэтому это соотношение (1:3) взято за основу для дальнейших исследований модельных смесей на основе α -P_к и нитратов K, Na, Ag, Te, а также нитратов Sr, Ba, Pb, Zn и Hg.

Температура вспышки определялась по максимуму экзотермических эффектов и резкой потере массы.

Как оказалось $T_{всп.}$ смесей хорошо коррелирует с температурами плавления нитратов одновалентных и двухвалентных металлов (таблицы 1,2).

Таблица 1

Смеси фосфора с нитратами одновалентных металлов (1:3)

	KNO ₃	NaNO ₃	AgNO ₃	TeNO ₃	AgNO ₃ +48%(мол) TeNO ₃
$T_{пл.}, ^\circ C$	337	310	210 разл>212	200	82.5
$T_{всп.}, ^\circ C$	305	235	180	160	84

Таблица 2

Смеси фосфора с нитратами двухвалентных металлов (1:3)

	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Hg(NO ₃) ₂ ·0.5H ₂ O
$T_{пл.}, ^\circ C$	645	592	разл >200	446	79
$T_{всп.}, ^\circ C$	450	420	330	280	100

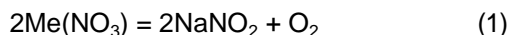
Более низкие $T_{всп.}$ смесей, нежели $T_{пл}$ окислителей понятны с позиции теории Таммана-Хедвала [1]. Суть в том, что реакции в смесях твердых веществ начинаются при температурах, составляющих 0,6-0,8 $T_{пл}$ наиболее легкоплавкого компонента, что и следует из таблиц 1,2.

С учетом структуры реальных кристаллов нитратов металлов при этих температурах (0,6-0,8 $T_{пл}$) резко возрастают как концентрация, так и подвижность точечных, неравновесных и протяженных дефектов, обуславливающих начало и развитие реакций с участием твердых веществ [2,3].

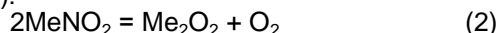
С позиций гетерогенных реакций воспламенение обусловлено достижением максимальной поверхности контакта восстановителя (α -P_к) и окислителей (нитратов) после

расплавления последних. Для NaNO_3 (таблица 1) аномальное понижение $T_{\text{всп}}$ связано с модификационным переходом в области 270°C , сопровождающимся образованием NaNO_2 и частичным разложением NaNO_3 .

Согласно Григорьеву [4] нитраты начинают разлагаться до плавления, так, например, $\text{NaNO}_3 - 255^\circ\text{C}$, $\text{KNO}_3 - 286^\circ\text{C}$ и превращаются в нитриты согласно уравнению (1):



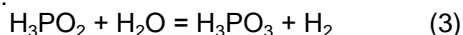
При температурах, равных или несколько превышающих $T_{\text{пл}}$, нитриты, в свою очередь, разлагаются до перекисей по уравнению (2):



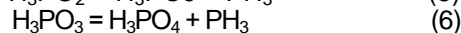
Что касается аномалии для нитрата ртути, то, мы полагаем, что это обусловлено высокой энергией дегидратации этого соединения и, как следствие, ведет к повышению $T_{\text{всп}}$ смесей.

Ранее [5] было установлено, что на окисление $\alpha\text{-P}_k$ сильно влияет атмосферная влага, что приводит к образованию низших фосфорных кислот H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_2 и PH_3 (восстановителей) по реакциям (3-6).

В области от 20°C до 60°C и выше (80°C) соответственно протекают реакции (3,4) гидратации H_3PO_2 и H_3PO_3 с выделением водорода:



Выше 80 и 140°C протекают реакции диспропорционирования (5,6) соответственно H_3PO_2 и H_3PO_3 с выделением фосфина:



Выше 220°C начинается газофазное окисление фосфина. Поэтому были изучены тройные смеси $\alpha\text{-P}_k - \text{KNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3$ (5% массовых), которые воспламеняются при $130\text{-}140^\circ\text{C}$, а двойные - при 305°C . Это указывает, что воспламенение системы обусловлено не только жидкой фазой ($T_{\text{пл}} \text{H}_3\text{PO}_3 - 74^\circ\text{C}$), но и взаимодействием газообразных продуктов превращения фосфорных кислот (H_2 и PH_3) с нитратами и кислородом.

Таким образом, воспламенение смесей обусловлено, плавлением и разложением одного из компонентов смесей (нитратов) взаимодействием их с собственно фосфором, а также с жидкими и газообразными продуктами окисления красного фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.:ИЛ., 1962,1963. Т. 1,2., 392с.
2. Шечков Г.Т. Физико-химия процессов получения неорганических солей с заданными свойствами. Барнаул.:Изд-во АГТУ., 1989. 81с.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.:Химия, 1978. 360с.
4. Григорьев А.И. Твердые ракетные топлива. М.: Химия, 1969. 116с.
5. Шечков Г.Т., Певнева И.А. Влияние различных факторов внешней среды на процесс окисления красного фосфора. Томск.:Изд-во ТПУ, 2002. Т.1. 114-115с.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ag^+ , Cu^{2+} В СПЛАВАХ ДИГЕПТИЛДИТИОФОСФАТОМ КАЛИЯ

А.Е. Пасека, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина, Р.А. Терентьев, И.Ю. Полякова

В статье, опираясь на подход со степенями протекания реакций, спрогнозирована возможность анализа серебряных сплавов, бронз, латуни и приведены результаты потенциометрических титрований этих сплавов дигептилдитиофосфатом калия с использованием индикаторного электрода из серебра. Приведены результаты сравнения предлагаемой методики с образцовыми методиками.

Ключевые слова: серебряные сплавы, бронза, латунь, дигептилдитиофосфат калия

ВВЕДЕНИЕ

Используя подход со степенями протекания реакций, можно спрогнозировать анализ объектов, например, сплавов. На кафедре аналитической химии были переданы стержни предположительно из чистого серебра. Однако на их срезах присутствовал

желтый цвет. При растворении образцов в азотной кислоте получился раствор синего цвета. Это подтвердило, что стержни не из чистого серебра, а из сплава. Качественный анализ показал присутствие ионов меди и серебра в растворе. Возник вопрос о количественном составе сплава.