

# ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФОСФОРНАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Э.С. Курочкин, С.С. Курочкин, Г.Т. Щечков

*Показано, что фосфорноватистая кислота, как один из промежуточных продуктов окисления красного фосфора, является причиной пожароопасности его в условиях длительного хранения. В экспериментах имитирующих эти и более жесткие условия, обнаружено, что причиной самовоспламенения в системе является образование с участием этой кислоты нестойких фосфина и одного из гидридов фосфора. Исследования выполнены методами газовой хроматографии и газовой хроматографии и газовой хроматографии и газовой хроматографии.*

## **Введение**

Широкое применение фосфора как белого так и красного в народном хозяйстве и его пожароопасность вызывает необходимость изучать причины этого. Одной из таких причин является окисляемость фосфора и влияние на этот процесс влаги, повышенных температур. При этом образуются промежуточные неустойчивые продукты, как фосфорноватистая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и самовоспламеняющийся фосфин  $\text{PH}_3$  [1].

## **Методика эксперимента**

В работе изучена кинетика выделения фосфина из фосфорноватистой кислоты, как промежуточного продукта окисления красного фосфора. Для исследований использовалась товарная фосфорноватистая кислота 50%-ной концентрации по ТУ6-09-1462-76. Более концентрированную кислоту получали выдерживанием исходной, 50%-ной, над фосфорным ангидридом до получения требуемой. Менее концентрированная кислота готовилась разбавлением. В качестве внешних факторов воздействия на кислоту выбраны повышенная температура до  $160^\circ\text{C}$  и влажность воздуха от сухого до относительной 75%-ной. Устойчивость кислоты изучали по выделению фосфина методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД. В качестве газа носителя использовался водород.

Термическая устойчивость  $\text{H}_3\text{PO}_2$  при температурах  $100\text{--}160^\circ\text{C}$  изучалась в реакторе с нагревом и автоматической регулировкой температуры. Реактор совмещен с автоматической газовой бюреткой АГБ-67М для регистрации объема выделившегося газа. Одновременно проводился отбор шприцем газовой фазы реактора для анализа ее на фосфин хроматографически. Для изучения влияния влажности воздуха и пониженной температуры образцы выдерживались в замкнутом объеме эксикатора при заданных условиях. Необходимая влажность воздуха в

каждом объеме создавалась растворами соответствующей концентрации серной кислоты или хлористого натрия; при заданной температуре образцы выдерживались в термостатируемом шкафу. Пробы газовой фазы на фосфин отбирались периодически через определенные промежутки времени. Длительность экспериментов составляла несколько суток. Объем отбираемой пробы составлял 1мл.

## **Результаты и обсуждение**

Результаты термического анализа по устойчивости 50%-ной фосфорноватистой кислоты представлены на рис 1 в координатах: площадь пика фосфина в  $\text{мм}^2$  от времени опыта в минутах при температурах от  $100$  до  $160^\circ\text{C}$ . Из рисунка следует, что кривые имеют ярко выраженный индукционный период. При относительно низких температурах  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  процесс не выходит из этой области за приемлемое время (кривые 1,2). При температурах же  $120, 140, 160^\circ\text{C}$  индукционный период существенно сокращается. При  $160^\circ\text{C}$  процесс практически с самого начала разложения переходит во вспышку (самовоспламенение) обозначенную условно стрелкой на кривой 6. Общей закономерностью следует считать наблюдаемое предельно возможное количество фосфина, образующегося из кислоты с кривыми параллельными оси абсцисс. Аналогичная закономерность имеет место и для кислоты больших концентраций-60,75,90% вес. Однако с увеличением концентрации устойчивость кислоты уменьшается и образуется большее количество фосфина. Самовоспламенение в системе с кислотой концентрацией 90% происходит при  $120^\circ\text{C}$ -температуре намного меньшей, чем в случае с 50%-ной кислотой.

С целью изучения причины самовоспламенения в системе с фосфорноватистой кислотой при ее разложении выполнены эксперименты с одним из менее устойчивых образцов повышенной, 75%-ной концентрации.

## ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Опыты проведены при относительно низкой температуре, при которой возможно обеспечить ее медленное разложение без вспышки в системе. В этом случае стало возможным вести процесс длительное время (до 350 минут). Обнаружено, что при отсутствии вспышки в конечной стадии разложения, наряду с пиком основного продукта-фосфина, образуется еще один пик нового вещества. Этот новый пик появляется в результате раздвоения пика фосфина до полного его разрешения в конце процесса после 240 минут (рис. 2). Появление этого нового продукта сопровождается образованием еще одного промежуточного компонента с "отрицательной" по отношению к фосфину теплопроводностью, так как выписывается в противоположную сторо-

ну - ниже оси абсцисс, что подтверждено неоднократно повторными экспериментами. Весьма характерно, что пик фосфина при этом уменьшается, а промежуточного продукта растет. При охлаждении процесс идет обратно: пик промежуточного компонента исчезает, а пик фосфина увеличивается. Последнее свидетельствует о взаимном превращении фосфина и промежуточного продукта. Дальнейшими исследованиями показано, что новый продукт, обусловленный разделением пика фосфина, образуется с большой скоростью и в большом количестве при повышенных температурах, а при 160°C, как и ожидалось, происходит вспышка практически незамедлительно после помещения образца в реактор.

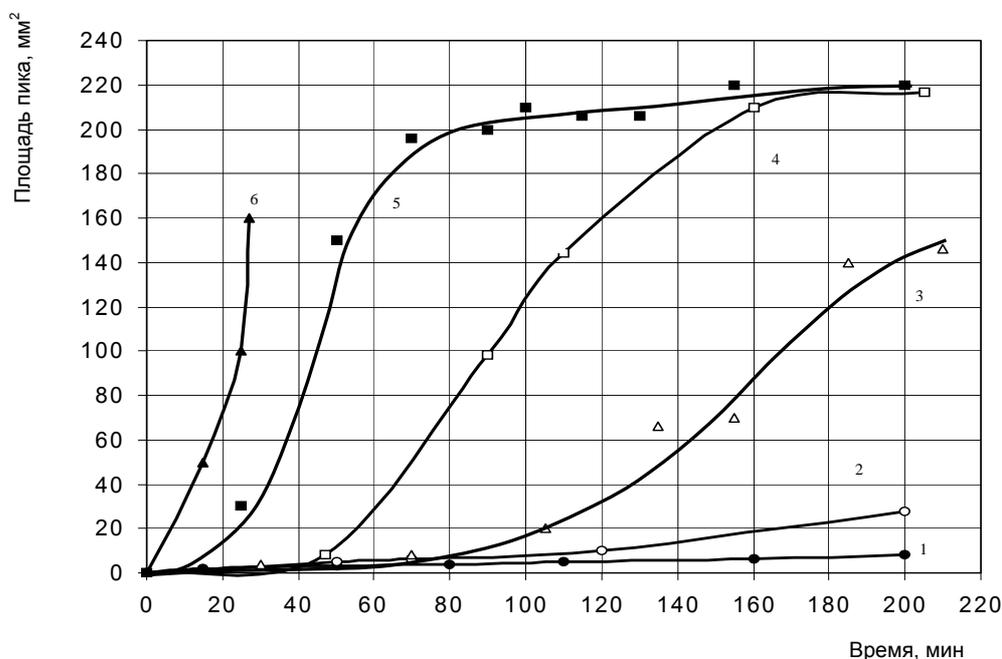


Рисунок 1 – Кинетика выделения фосфина из  $H_3PO_2$  в зависимости от температуры: 1 – 104°C, 2 – 110 °C, 3 – 120 °C, 4 – 130 °C, 5 – 140 °C, 6 – 160 °C

Выполненные исследования по устойчивости 50%-ной фосфорноватистой кислоты в условиях, имитирующих ее хранение, близких к атмосферным, проводились в замкнутом объеме при заданных температуре и относительной влажности воздуха. Основные закономерности следующие. В атмосфере с относительной влажностью воздуха 56% и выше разложение кислоты с выделением фосфина практически не происходит. В сухой же атмосфере, над фосфорным ангидридом, при 50 °C происходит весьма заметное разложение уже после первых суток выдержки и после 7-8 суток процесс заканчивается вспышкой. В инертной атмосфере азота разложение спо-

койное без воспламенения в этих условиях до 20 суток выдержки.

Полученные результаты позволяют обсудить основные причины неустойчивости и воспламенения в исследованных системах с фосфорноватистой кислотой и как вследствие этого фосфора. Одной из таких причин является неустойчивость самой фосфорноватистой кислоты, как промежуточного продукта окисления красного фосфора. В частности, при повышенных температурах 130-160°C достигается концентрационный предел воспламенения фосфина в смеси с воздухом в замкнутом объеме реактора или используемых нами в серии экспериментов эксикато-

рах. Такую нестабильность фосфорноватистой кислоты мы объясняем образованием неидентифицированного пока нами продукта, которым скорее всего является один из гидридов фосфора  $P_2H_4$  либо  $(P_4H_2)_3$  – также самовоспламеняющиеся вещества [2]. Косвенным подтверждением этому является и тот факт, что в проведенных специально с этой целью экспериментах с фосфористой кислотой –  $H_3PO_3$ , также являющейся промежуточным продуктом окисления красного фосфора [1], мы ни разу не наблюдали само-

воспламенения в системе вплоть до самых высоких температур –  $230^\circ C$ .

Имеющая место взаимосвязь по кинетике газовой выделения в волюмометрических экспериментах на конечном этапе разложения и началом образования неидентифицированного продукта также объясняют причину неустойчивости фосфорноватистой кислоты, обусловленную появлением этих новых веществ и связанным с ним механизмом их образования.

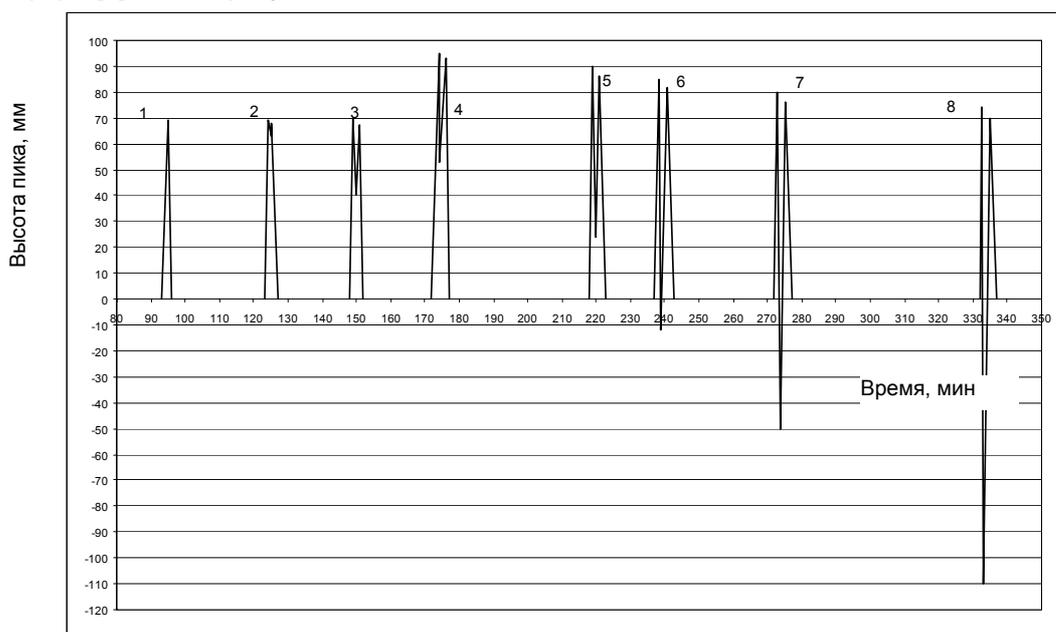


Рисунок 2 – Кинетика образования фосфина из 75%-ной  $H_3PO_2$  при  $110^\circ C$ : 1 – пик фосфина  
2-8 – пики фосфина с промежуточными

Инертная атмосфера, как показано, предотвращает самовоспламенение, несмотря на образование наряду с фосфином и второго гидрида фосфора. Одновременно, в связи с обсуждаемым вопросом, особо следует отметить, что  $H_3PO_2$  высокой концентрации – 75, 90, 100 % вес. проявляет заметные признаки разложения с выделением фосфина даже при пониженных температурах  $80 - 100^\circ C$  чего не наблюдается с кислотой более низкой концентрации – 30 % вес даже при повышенной температуре  $-120^\circ C$ . Причины этого – в возможном ингибировании процесса распада фосфорноватистой кислоты водой, находящейся в составе кислоты. Последняя эффективно растворяет выделяющийся фосфин, так как растворимость  $PH_3$  в воде равна 1:4 по объему [2].

Обнаруженная нами концентрационная зависимость термической устойчивости фосфорноватистой кислоты однозначно свиде-

тельствует о большей активности концентрированной кислоты в процессе термического разложения. Что касается образования нового продукта, обнаруженного по раздвоению пика фосфина, то можно утверждать, что он по свойствам близок фосфину, так как имеет практически одинаковую с ним теплопроводность и образуется из фосфина. Изучение механизма образования обнаруженных нами новых гидридов фосфора и их идентификация является задачей последующих исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шечков Г.Т., Курочкин Э.С., Домин А.В., Сергеева Е.В. Влияние состава атмосферы на окисление красного фосфора. Труды АлтГТУ, Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1995. – С. 180-187.
2. Справочник химика, Т.2, Л.: Ленинградское отделение Госхимиздат, 1963. – 1168 с.