

# ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Г.Т. Шечков

*Определены порядок реакции диспропорционирования равный 1, константа скорости реакции  $1.96 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , энергия активации диспропорционирования  $\text{H}_3\text{PO}_2$  возрастает с 88 до 138 кДж/моль вследствие начала термоокисления фосфина.*

## ВВЕДЕНИЕ

Применение аморфного красного фосфора ( $\alpha\text{-P}_k$ ) основано на его окислении (геттер, антипирен, компонент пиротехнических составов) [1-3]. При его окислении образуется набор кислот: фосфорноватистая ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) фосфористая ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), фосфорная ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), фосфин ( $\text{PH}_3$ ) и другие. Образование этих продуктов способно привести к ретроградации свойств композитов на основе  $\alpha\text{-P}_k$ , в том числе пиротехнических и дымовых составов, к сокращению гарантированных сроков хранения. В тоже время в немногочисленных работах по окислению красного фосфора [2-4] кинетика образования этих кислот, температурные области их диспропорционирования и взаимопревращения не изучены. Отсутствуют данные по энергиям активации и константам скорости реакций.

Исходя из изложенного задача работы - изучение закономерностей диспропорционирования фосфорноватистой кислоты различной концентрации по выделению фосфина, установление кинетических параметров процесса и температурных интервалов фосфиновыделения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовалась реактивная фосфорноватистая кислота квалификации ТУ 6-09-1462-76, 50 % концентрации. Для уменьшения концентрации кислоту разбавляли бидистиллятом. Концентрирование кислоты проводилась по методике, изложенной в работе [5].

Диспропорционирование фосфорноватистой кислоты изучали в изотермических условиях в интервале температур от 70 °С до 160 °С на комплексной установке, представляющей автоматическую газовую бюретку АГБ-67М и реактор с печью.

Навеска кислоты массой 5 г помещалась в стеклянную чашечку диаметром 20 мм из молибденового стекла, подвешенную к воронку с помощью нити из стекловолокна и стеклянной палочки. Эта система позволяет

быстро вводить образец в нагретое печью пространство реактора ограниченное крышкой. Задание и регулирование температуры осуществлялось с точностью  $\pm 1$  °С.

При газовой выделении или газопоглощении газ через стеклянную трубку поступает в исполнительный механизм бюретки АГБ - 67М и автоматически регистрируется самописцем КСП - 4. Чувствительность установки в зависимости от сменной стеклянной бюретки от 0.001 до 1 мл. Погрешность измерений объема газа  $\pm 5$  %. Бюретка заполнена запорной жидкостью - раствором хлорида кальция.

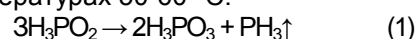
Хроматографический анализ проводился на хроматографе ЛХМ-80. Пробы газа объемом 1 мл отбирались через пробку из специальной резины с частотой 5-10 мин. Колонки хроматографа заполнялись абсорбентом - полисорбтом-1. Газ-носитель азот подавался со скоростью 24 мл/мин. Применялся детектор по теплопроводности, погрешность измерений  $\pm 3$  %. Методика анализа описана в работе [6]. Фосфин для калибровки получали при гидролизе фосфида алюминия. В дальнейшем выделяющийся фосфин улавливали и одновременно анализировали химически [6] и хроматографически.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

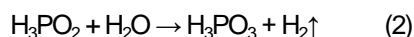
Кинетические кривые фосфиновыделения в координатах  $S_{\text{PH}_3}$ , мг/л имеют S-образный характер. С увеличением температуры индукционный период сокращается и при температурах равных или выше 160 °С процесс зачастую завершается воспламенением газовой фазы.

Из временной (до 1 суток) и температурной зависимости фосфиновыделения следует, что диспропорционирование  $\text{H}_3\text{PO}_2$  начинается при 70-80 °С. Скорость процесса диспропорционирования резко возрастает выше 120-130 °С протекает по реакции приведенной на схеме 1.

Одновременно частично протекает и реакция гидратации  $\text{H}_3\text{PO}_2$  водой с выделением водорода по реакции, приведенной на схеме 2, что отмечено нами ранее масс-спектрометрически [7], а также в работе [8] при более низких температурах 50-60 °С.



## ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ФОСФОРОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ



На основе кинетических данных впервые определен порядок реакции диспропорционирования  $\text{H}_3\text{PO}_2$  равный единице, константа скорости реакции равна  $1.96 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а рассчитанная по уравнению Аррениуса кажущаяся энергия активации ( $E$ ) процесса, равна 88 кДж/моль. Установлено, что с возрастанием степени превращения  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в  $\text{H}_3\text{PO}_3$  перед выходом кинетических кривых на насыщение при концентрации  $C_{\text{PH}_3} = 3.5 \text{ мг/л}$  энергия активации возрастает до значения  $E=138 \text{ кДж/моль}$

Близость порядка реакции к единице указывает на преобладание в системе  $\text{PH}_3$  реакции диспропорционирования по схеме 1. Возрастание энергии активации с увеличением глубины реакции (времени) вероятно, связано с наложением на реакции (схемы 1 и 2) процесса термического окисления фосфина и возрастания плотности кислоты, что затрудняет диффузию продуктов.

Установлено, что чем ниже концентрация исходной кислоты, тем меньше фосфиновыделение. Этот факт не соответствует данным работы [4], где отмечается, что разбавленные растворы фосфорноватистой кислоты окисляются быстрее концентрированных.

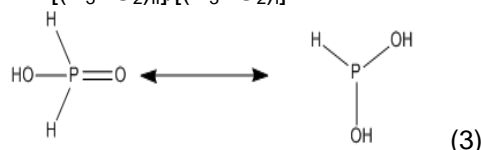
Вероятнее всего расхождения обусловлены различием рабочих температур  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в работе [4] и у нас  $90 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , а главное, разным характером процессов. При низких температурах в работах [4,9] протекает окисление кислоты, а в наших условиях ( $90 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) процесс диспропорционирования преобладает над окислением и осложнен термическим окислением фосфина, что подтверждено дериватографически.

Методом термического анализа 50 %  $\text{H}_3\text{PO}_2$  на воздухе на дериватографе марки Q-1500M показано наличие размытого эндотермического эффекта в интервале  $60 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ , который мы относим к дегидратации  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Начало при  $115 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$  острого экзотермического эффекта относится к резкому увеличению скорости реакции диспропорционирования и окисления  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . На диспропорционирование кислоты накладывается процесс окисления образующего по реакции 1 фосфина. На важную роль последнего процесса указывает окисление и воспламенение газовой фазы при температуре  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  в замкнутом объеме.

Воспламенение газовой фазы выше  $155 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$  скорее всего относится к достижению нижнего концентрационного предела воспламеняемости по фосфину или по дифосфину  $\text{P}_2\text{H}_4$ . К дифосфину мы относим пик на базе пика  $\text{PH}_3$ , который четко проявляется на хроматограммах с ростом температуры выше  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Окисление и воспламенение фосфинсодержащей газовой фазы подтверждается экзотермическим эффектом с максимумом при  $180 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  на дериватограммах кислоты, снятых на воздухе.

Своеобразный "индукционный" период на концентрационной зависимости диспропорционирования вероятно связан с зависимостью скорости таутомерной перегруппировки  $\text{H}_3\text{PO}_2$  из неактивной формы, в активную по схеме 3, где фосфор трехвалентен, так как константа равновесия между двумя таутомерными формами чрезвычайно низка и приблизительно равна  $10^{-12}$  [4]  $K = \frac{[(\text{H}_3\text{PO}_2)_{\text{II}}]}{[(\text{H}_3\text{PO}_2)_{\text{I}}]}$ .



Повышение температуры способствует, по видимому, устранению диффузионных затруднений при перегруппировке кислоты из неактивной в активную форму и ускорению реакции 1.

Волюмометрические данные по термообработке  $\text{H}_3\text{PO}_2$  указывают на протекание по меньшей мере двух процессов: дегидратации кислоты и удаления воды, а также процесса диспропорционирования.

Процесс дегидратации преобладает и соответствует начальному максимуму роста объема газов в период от начала до  $20 - 25 \text{ мин.}$  Одновременно протекает, но с меньшей скоростью реакция диспропорционирования, которая снята при конденсации паров воды из реактора в специальном "пальце" при температуре минус  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура кипения фосфина составляет минус  $87.4 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура плавления минус  $133.8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Следовательно начальное увеличение объема газов обусловлено выделением паров воды и водорода. Тем самым подтверждается интерпретация данных по термическому анализу.

При рассмотрении полученных результатов особый интерес представляют причины замедления процесса диспропорционирования после  $100$  и  $50 \text{ минут}$  процесса при  $T=140$  и  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и после  $75 \text{ минут}$  при  $T=130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорее всего это связано с накоплением по реакции 1 более термостойкой фосфористой кислоты, которая диспропорционирует выше  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , и "разбавлением" исходной  $\text{H}_3\text{PO}_2$  образующейся фосфористой кислотой.

Таким образом комплексом методов установлено, что термическое диспропорционирование  $\text{H}_3\text{PO}_2$  начинается в области температур  $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  и интенсивно протекает с максимальной скоростью при  $120 - 135 \text{ }^\circ\text{C}$  по схеме 1. Выделение фосфина и дифосфина может вызывать са-

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.