

ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Т. А. Крюкова

Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам
Термическая лаборатория. Москва

Продукты окисления фосфора

Окисление фосфора кислородом — одна из сложных и недостаточно ясных реакций. Продукты окисления многочисленны, и условия, при которых получаются преимущественно те или другие окислы, неизвестны до конца.

Окисление фосфора может быть осуществлено в разных условиях температуры, давления, концентрации кислорода и т. д. Фосфор может быть окислен как в парообразном состоянии, так и в твердом виде. Окисление может быть быстрым — „горение“ фосфора, и медленным — „тление, свечение“ фосфора.

Настоящая работа, вызванная необходимостью изучения процесса окисления желтого фосфора, оставшегося в красном фосфоре после передела в заводской аппаратуре, посвящена исследованию медленного окисления, происходящего при обыкновенном давлении и комнатной температуре, окисления, идущего настолько медленно, что при этом не наблюдается не только воспламенения, но даже и „тления“ фосфора, так называемого холодного пламени.

В том или другом случае продуктами окисления являются P_2O_5 , P_2O_4 , P_2O_3 и некоторое количество фосфорноватистой кислоты. Соотношение получающихся продуктов — разное, в зависимости от условий окисления.¹

Существование таких окислов, как P_4O_{10} , P_4O_8 , P_4O_6 , P_4O_2 и соответствующих им кислот, как фосфорная, фосфорноватая, фосфористая, фосфорноватистая, совершенно несомненно. Но кроме этих соединений, как при горении, так и при медленном окислении, наблюдается еще образование соединения фосфора с кислородом, природа и само существование которого являлось до сих пор спорным.

При горении фосфора в открытом сосуде на воздухе наблюдается наряду с обычными окислами образование желто-оранжевого вещества. Если воздух содержит большое количество паров воды, то кусочек фосфора довольно долго дымит, затем вспыхивает, если же воздух сух, как это наблюдалось в жаркие июльские дни, то палочка фосфора, лежащая в жарком, освещенном солнцем месте, внезапно покрывается оранжевой пленкой и не воспламеняется неопределенно долгое время.

Надо заметить, что никогда не удастся сжечь фосфор сполна в открытом сосуде. Всегда остается красновато-оранжевое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в спирте, ни в эфире, ни в сероуглероде. Только нагревая стенки сосуда до весьма высокой температуры, порядка 700—800°, удастся сжечь и это вещество. Образование этого желто-оранжевого вещества всегда наблюдалось в газоходах опытных полув заводских печей для возгонки фосфора как доменных, так и электропечей. В камерах сжигания фосфора при производстве фосфорной кислоты при недостаточно полном окислении фосфора это вещество иногда образуется в таком количестве, что полученная фосфорная кислота становится яркооранжевой от хлопьевидного оранжевого осадка.

Обращаясь к литературе по окислению фосфора, мы постоянно находим упоминания о каком-то желтом, оранжевом, красноватом веществе, получающемся при окислении фосфора. Оно получается как при медленном, так и при быстром окислении. Многие исследователи, упоминая о нем вскользь, без достаточных доказательств, считают его „красным фосфором“ (Миллер,² Коупер и Леви³). Другие исследователи считают, что желто-оранжевый продукт, получающийся при окислении, не что иное, как P_4O , химический индивидуум. Леверье⁴ впервые исследовал это вещество и установил его состав. Он получил P_4O , как при неполном сгорании фосфора, так и при стоянии на воздухе растворов фосфора в эфире и треххлористом фосфоре. Рейниер и Гольдшмидт⁵ получили P_4O действием хлорокиси фосфора на цинк, магний и алюминий при 100° и на желтый фосфор при 250° . Анализ его соответствовал формуле P_4O , свойства же приближались к свойствам красного фосфора. А. Штокк⁶ получил P_4O путем нагревания фосфора с жидким аммиаком и разложения полученного продукта водой. Михаэлис и Питч⁷ получили P_4O , удаляя воду из фосфорноватистой кислоты. Эти исследователи считали P_4O за химический индивидуум.

Шроттер, Чапман и Линдбюри⁸ и другие оспаривали эту точку зрения, утверждая, в свою очередь, что получающийся оранжевый продукт является смесью красного фосфора и фосфидов, адсорбированных на своей поверхности воду. В доказательство они приводят, главным образом, колеблющееся содержание фосфора в продукте (86.50—94.52%). Михаэлис и Арэнд⁹ в другой своей работе доказали неправильность взгляда этих авторов и указали источники их ошибок. Причина большего против теоретического процента фосфора объясняется крупинками неокисленного желтого фосфора, проходящими через поры фильтра при его приготовлении. Если такой препарат вновь растворить в спиртовой щелочи и осадить 5% соляной кислотой, получается вполне чистый препарат, процентное содержание фосфора в котором соответствует его теоретической величине в P_4O . Меньшее процентное содержание фосфора легко объяснимо присутствием кислот фосфора, которые трудно вымываются из объемистого хлопьевидного осадка.

Нами P_4O был получен по Михаэлису и Питчу. Кусочки химически чистого фосфора расплавлялись под водой в колбе. Колба закрывалась пробкой, и содержимое ее энергично встряхивалось до тех пор, пока вода не охлаждалась и фосфор не застывал в виде мельчайших капель. Вода удалялась, фосфор обливался спиртовой щелочью (1 объем 10% NaOH на 2 объема спирта). Темнокрасно-коричневый раствор сливался с фосфора и фильтровался через вату в 10% соляную кислоту. При попадании раствора в соляную кислоту сейчас же выделялся соломенно-желтый или зеленоватый хлопьевидный осадок. Михаэлис и Арэнд считают, что зеленоватый осадок соответствует $P_4(OH)_2$ и при сушке переходит, теряя воду, в P_4O . Мы наблюдали то же самое: при высушивании цвет становился одинаковым, желтобурым в кусках и оранжево-желтым в порошок. Полученный желтый осадок отфильтровывался, промывался водой, затем спиртом и эфиром и высушивался до постоянного веса над P_2O_5 . Опыт показал, что осадок может быть высушен до постоянного веса просто в сушильном шкафу при 100° .

Найдено фосфора в трех различных препаратах: 88.24; 88.32; 88.80; среднее 88.66%.

Теоретическое содержание 88.57%.

Кроме вышеописанного способа, P_4O был получен прямым сжиганием фосфора. Желтый несгоревший остаток был тщательно промыт и высушен. Анализ дал 88.19 и 88.42% P.

Анализ желтого вещества, образовавшегося на палочках желтого фосфора, пролежавших на свету, дал тоже 88.20% P.

Михаэлис и Питч дали описание некоторых свойств P_4O . Этот окисел не растворяется в эфире, сероуглероде и других органических растворителях; не растворяется в серной и соляной кислоте; в азотной растворяется, окисляясь при этом в кислоты высших степеней окисления. В щелочи растворяется частично как таковой, частично с выделением PH_3 и образованием NaN_2PO_2 или KN_2PO_2 . Высушенный P_4O может быть нагрет на воздухе до сравнительно высокой температуры и воспламеняется легко только в присутствии влаги.

Все это согласуется с нашими опытами. Тщательно промытый и высушенный P_4O помещался в приборчик для определения температуры воспламенения красного фосфора (см. стандарт на красный фосфор технический), и определялась его температура воспламенения. Она равна обычно $270-280^\circ$. Слегка влажный P_4O воспламенялся при более низкой температуре, а плохо

промытый даже при 120° (такая низкая температура воспламенения объясняется тем, что присутствующая в окисле фосфорноватистая кислота при температуре выше 100° легко выделяет PH_3 , загорающий на воздухе и воспламеняющий всю массу окисла).

При нагревании окисел становится красным, при охлаждении принимает свой первоначальный цвет. При стоянии на свету изменяет цвет очень медленно, становясь темнооранжевым.

Некоторые исследователи считают, что желтый остаток, получающийся при горении фосфора, при нагревании и стоянии краснеет. Из этого они заключают, что желтый фосфор перешел в красный. Но, как мы видим, это изменение окраски свойственно окислу.

Предположение, что оранжевое вещество есть смесь красного, желтого фосфора с адсорбированной водой — не является правильным потому, что такая смесь имела бы низкую температуру воспламенения (как показали наши опыты с красным фосфором, присутствие 0.1% P_2 резко снижает температуру воспламенения). Кроме того, такая смесь должна хотя бы частично растворяться в сероуглероде, чего на практике не наблюдается. Некоторые исследователи считают это оранжевое вещество соединением фосфора с водородом, а не с кислородом. Это возражение заслуживает большого внимания потому, что свойства твердого фосфористого водорода типа P_mH_n похожи на свойства P_4O (t° воспламенения, малая реакционная способность и т. д.). Однако, для образования P_mH_n необходим водород из щелочи или воды. Но, как мы укажем ниже, P_4O образуется при окислении сухим воздухом, не содержащим ни паров воды, ни водорода в каком-либо ином виде.

В результате всего сказанного мы пришли к выводу, что P_4O существует как химический индивидуум и в известных условиях является продуктом окисления фосфора.

Таким образом, при медленном окислении фосфора воздухом могут образоваться следующие окислы: P_4O , $\text{P}_4\text{O}_2(\text{H}_3\text{PO}_2)$, P_4O_6 , P_4O_8 и P_4O_{10} .

Окисление фосфора на поверхности кварцита

Как уже упоминалось вначале, целью этой работы было изучение окисления желтого фосфора, оставшегося в красном, и продуктов его окисления. Но вследствие неоднородности состава красного фосфора нами сначала изучена реакция окисления фосфора на кварците.

Для опытов употреблялся кварцит, мелко растертый до тонины 100 меш, промытый в кислотах и прокаленный.

Навеска химически чистого фосфора растворялась в сероуглероде и смешивалась с определенным количеством кварцита. Сероуглерод удалялся осторожным выпариванием и затем продуванием углекислоты или азота. Продувание велось до тех пор, пока кварцит с нанесенным на него фосфором не приобретал свойств сыпучего тела и не переставал пахнуть сероуглеродом. Кварцит с фосфором помещали или в небольшую колбу Эрленмейера или в чашку Петри и оставляли открытыми при свободном доступе воздуха и комнатной температуре (около 20°). Через определенное время брали средние пробы хорошо перемешанного вещества и анализировали на P желтый, P_4O , H_3PO_2 , H_3PO_3 и H_3PO_4 методами, опубликованными нами в журнале "Заводская лаборатория".¹⁰

Результаты опытов приведены в табл. 1 и иллюстрированы соответствующими кривыми.

Для того, чтобы проверить, как идет реакция фосфора с кислородом в сухом воздухе, два опыта (№№ 2 и 6) были проведены в условиях, при которых и реакция и отбор производились без доступа влаги воздуха. Для этого в стеклянный цилиндрический сосуд диаметром 12 см помещалась фарфоровая подставка. На дно сосуда насыпался слой CaCl_2 . На подставку поме-

ТАБЛИЦА 1

Окисление фосфора на кварците

На кварците нанесено 0.85% фосфора желтого

№ опыта	№ пробы	Время стояния	Найдено фосфора в виде				
			P _ж	P ₄ O	P ₄ O ₂	P ₄ O ₆	P ₄ O ₁₀
1	1	36 ч.	0.60%	не анализировались			
	2	48 "	0.11	0.30	0.03	—	—
	3	96 "	0.08	0.26	0.06	—	0.36
	4	192 "	0.07	0.23	0.06	0.82	—
	5	336 "	—	0.20	0.05	0.37	0.35
	6	480 "	0.02	0.14	0.07	0.38	0.36
	7	552 "	0.00	—	0.06	0.36	0.37

Действие озона. (Время от начала действия озона указано в минутах.)

8	12 мин.	0.00	0.02	0.09	0.42	0.42
9	25 "	0.00	0.00	0.08	0.52	0.42
10	40 "	0.00	0.00	0.07	0.53	0.42

Нанесено фосфора 0.96%

2	1	0	0.96	следы	—	—	—
	2	10 ч.	0.91	—	—	—	—
	3	21 ч. 45 м.	0.08	0.22	0.08	0.27	0.31
	4	57 "	0.05	0.23	0.06	0.23	0.33
	5	79 "	0.07	0.21	0.08	0.30	0.33
	6	120 "	0.04	0.22	0.08	0.29	0.34
	7	546 "	0.02	0.19	0.05	0.35	0.32

Нанесено фосфора 1.13%

3	1	0	1.13	—	—	—	—
	2	4 ч.	—	0.32	0.08	0.45	0.47
	3	24 "	0.04	0.34	0.03	0.47	0.47
	4	144 "	0.05	0.25	0.09	0.50	0.51

Нанесено фосфора 1.13%

4	1	0	1.13	—	—	—	—
	2	4 ч.	0.10	0.23	0.09	0.36	0.33
	3	24 "	0.03	0.26	0.10	0.48	0.43
	4	144 "	0.01	0.25	0.03	0.50	0.43

Нанесено фосфора 1.22%

5	1	0	1.22	следы	—	—	—
	2	2 ч. 30 м.	1.21	—	—	—	—
	3	2 " 35 "	0.10	0.32	0.03	0.31	0.55
	4	10 " — "	0.10	0.33	0.07	0.40	0.48
	5	74 " 30 "	0.03	0.27	0.08	0.48	0.51

(Продолжение)

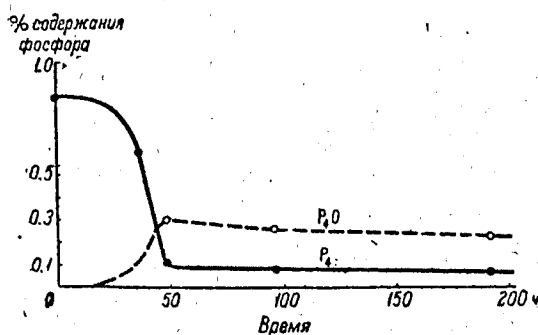
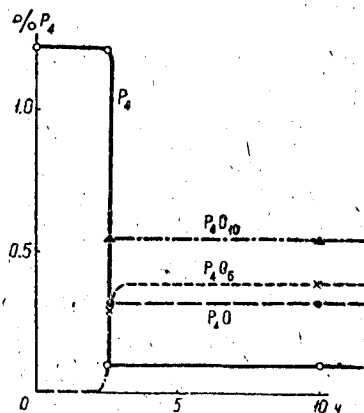
На кварците нанесено 0.85% фосфора желтого

№ опыта	№ пробы	Время стояния	Найдено фосфора в виде				
			P _ж	P ₄ O	P ₄ O ₂	P ₄ O ₆	P ₄ O ₁₀
Действие озона. (Время от начала действия озона указано в минутах.)							
	6	2 мин.	—	0.27	0.08	0.50	0.54
	7	12 "	—	0.26	0.08	0.51	0.53
	8	20 "	0.00	0.03	0.09	—	0.53
	9	80 "	—	0.00	0.08	0.61	0.54

Нанесено фосфора 1.32%

6	1	0	1.32	—	—	—	—
	2	1/2 ч.	1.30	следы	—	—	—
	3	1 ч. 25 м.	0.07	0.40	0.08	0.30	0.68
	4	5 "	0.06	0.39	0.09	0.28	0.69
	5	21 "	0.04	0.38	0.06	0.32	0.70
	6	46 "	0.05	0.39	0.09	0.32	0.67
	7	82 "	0.02	0.35	0.07	0.35	0.69
	8	132 "	0.03	0.30	0.08	0.38	0.70

пался маленький кристаллизатор, в котором происходило окисление фосфора, и несколько бюксов, наполненных до $\frac{1}{4}$ сероуглеродом и закрытых притертыми стеклянными крышками. Сверху на банку надевалась хирургическая резиновая перчатка, через два пальца которой пропущены трубки для входа

Рис. 1. Изменения количеств P_4 и P_4O во времени (см. опыт 1).Рис. 2. Изменения количеств P_4 и продуктов его окисления во времени (см. опыт 5).

и выхода воздуха (рис. 4). В третьем пальце с внутренней стороны перчатки укреплен лопаточка с лопастью, загнутой под прямым углом, служащая для перемешивания кварцита и для отбора проб. Остальные два пальца вывернуты внутрь, так, что продев в них снаружи пальцы руки, можно было открывать и закрывать крышечки бюксов. Трубка, по которой воздух поступал в сосуд, соединена с цилиндром Фрезениуса, наполненным $CaCl_2$ и затем с цилиндром со стеклянной ватой с P_2O_5 . Трубка для выхода воздуха присоединена к одному цилиндру Фрезениуса и склянке Тищенко с H_2SO_4 и затем к водоструйному насосу.

Ток воздуха устанавливался таким образом, что можно было считать пузырьки в сосуде с H_2SO_4 . Так как колонки с CaCl_2 и P_2O_5 обладают значительным сопротивлением, то при просасывании с помощью только водоструйного насоса перчатка слишком втягивалась бы внутрь банки. Поэтому было устроено поддувание воздуха, отрегулированное так, чтобы в бюксе давление было равно атмосферному.

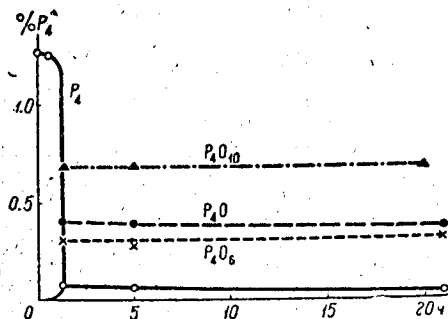


Рис. 3. Изменения количества P_4 и продуктов его окисления во времени (см. опыт 6).

Перед началом опыта в банку ставился кристаллизатор с отвешенным количеством сухого кварцита. В один из бюксов помещался раствор фосфора в сероуглероде, и некоторое время через стеклянный цилиндр пропускался воздух для вытеснения следов влаги, попавшей при открывании банки. Затем содержимое бюкса с раствором фосфора выливалось на кварцит, кварцит энергично перемешивался лопаточкой до тех пор, пока весь сероуглерод не испарялся и не был унесен током воздуха. После этого кварцит с нанесенным на него фосфором распределялся тонким слоем по дну кристаллизатора и не перемешивался.

В определенное время открывался один из бюксов, наполненных до $\frac{1}{4}$ сероуглеродом, при помощи лопаточки из кристаллизатора отбирались 2—3—4 г кварцита и помещались в бюкс, после чего он вновь закрывался крышечкой. По окончании опыта перчатка снималась с сосуда, бюксы с пробами вынимались, и содержимое их анализировалось. Навеска анализируемой смеси вычислялась по количеству кварцита и общего фосфора.

Первое время окисление идет чрезвычайно медленно. В зависимости от количества фосфора на кварците в течение нескольких часов количество желтого фосфора остается почти без изменения. Затем начинается быстрое окисление. Этот момент хорошо заметен на глаз. Неокисленный фосфор на кварците кажется совершенно белым, и на белой поверхности образующийся

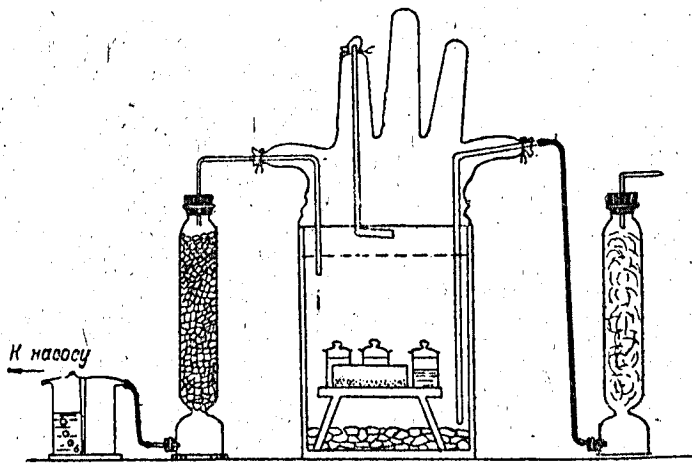


Рис. 4. Прибор для изучения окисления фосфора без доступа влаги воздуха.

яркооранжевый окисел P_4O виден очень хорошо. Наступает момент, когда белый порошок делается чуть палевым, желтоватым, начинает быстро желтеть и приобретает насыщенный оранжевый цвет. Иногда окисление начинается не по всей поверхности, а с какой-либо одной точки или с окружности. Тогда от этой точки во все стороны разрастаются как бы маленькие оранжевые корешки. Они достигают 2—3 мм в длину и растут с уловимой для глаз скоростью до тех пор, пока вся масса не затянется ими и не станет ровно оранжевой. Все заканчивается в течение 3—5 минут и тем быстрее, чем больше фосфора нанесено на кварцит. При количестве фосфора более 1.5% от веса кварцита он при окислении в этих условиях обязательно воспламе-

няется. Во время описываемого окисления наблюдалось лишь разогревание, и температура всей массы доходила до 50—60°.

В первый момент по окончании реакции кварцит с окислами совершенно сух и сыпуч. Если он находится в атмосферном воздухе, то окислы быстро адсорбируют влагу, переходя в соответствующие кислоты, и кварцит начинает слипаться в комки.

Как уже упомянуто, время, предшествующее быстрому окислению (период активации) тем длиннее, чем меньше фосфора на кварците (рис. 5). В опытах табл. 2 пробы взяты сейчас же после пожелтения кварцита.

После того как закончилось окисление (когда кварцит с нанесенным на него фосфором станет желто-оранжевым), дальнейшее окисление идет очень медленно. Количество P_4O_6 и H_3PO_3 изменяются мало, а количество H_3PO_4 остается практически постоянным. Повидимому, окисление можно ускорить, только применив иные физико-химические условия или более энергичные окислители, чем кислород в обычных условиях температуры и давления.

В опытах № 5 и 1, продолжавшихся один — 74 часа, другой — 552 часа, дальнейшее окисление было ускорено пропусканьем озона вместо воздуха.

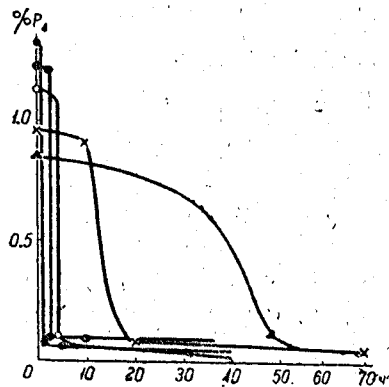


Рис. 5. Зависимость „периода активации“ от количества фосфора, нанесенного на кварцит.

ТАБЛИЦА 2

Первоначальное количество Р в %	Количество Р до быстрого окисления		Пробы после окисления					
			1-я проба		2-я проба		3-я проба	
	Время	% Р	Время	% Р	Время	% Р	Время	% Р
1.32	30 м.	1.30	1 ч. 25 м.	0.07	5 ч.	0.06	—	—
1.22	2 ч. 30 м.	1.21	2 „ 35 „	0.10	10 „	0.10	74 ч.	0.03
1.13	—	—	4 „	0.10	24 „	0.03	144 „	0.04
0.96	10 ч.	0.91	20 „	0.08	57 „	0.05	79 „	0.07
0.85	36 „	0.60	48 „	0.11	96 „	0.08	192 „	0.07

Озонирование воздуха осуществлялось с помощью большой катушки Румкорфа. На полюсы катушки, имевшие искровой промежуток 4 см, была надета муфта от холодильника и укреплена с помощью асбестовых пробок. Одно из отверстий муфты служило для входа воздуха, другое было соединено со стеклянной трубкой, ведущей к реакционному сосуду. Озонированный воздух пропусклся над поверхностью кварцита с окислами фосфора и поступал в склянку Дрекселя с подистым калием. Сильное окрашивание подистого калия указывало на значительный избыток озона.

В опыте № 5 вещество начало белеть почти моментально, в опыте № 1 — спустя полчаса.

Как показывает анализ отобранных проб, количество P_4O_6 резко уменьшается, одновременно увеличивается количество P_4O_8 . Количество же P_4O_{10} остается неизменным (рис. 6 и 7).

Из этого можно сделать вывод, что озон окисляет P_4O_6 до P_4O_8 , но не окисляет ни P_4O_8 , ни P_4O_6 до P_4O_{10} . Поэтому можно считать, что P_4O_8 , получившийся в результате окисления, на воздухе весьма устойчив и при обыкновенной температуре может быть окислен озоном.

P_4O_6 не окисляется при обыкновенной температуре кислородом воздуха. Не окисляется в тех же условиях и озоном и, повидимому, потребует для своего окисления атомарный кислород или кислород *in statu nascendi*.

После того как окисление закончилось, продукты реакции находятся в определенном соотношении друг с другом, а именно: количество P_4O относится к количеству P_4O_{10} как 2:3.

Очевидно, что такое соотношение не случайно; образования P_4O и P_4O_{10} связаны между собой, и на две молекулы P_4O постоянно образуются три молекулы P_4O_{10} .

ТАБЛИЦА 3

Процент фосфора в виде:

P_4O	P_4O_{10}	Соотношение
0.47	0.78	2:3.4
0.40	0.68	2:3.4
0.32	0.48	2:3.0
0.32	0.47	2:2.9
0.23	0.36	2:3.3
0.22	0.31	2:2.8
0.26	0.36	2:2.8
0.07	0.11	2:3.0
0.16	0.27	2:3.4
0.24	0.32	2:2.7
0.10	0.28	2:2.8
0.21	0.35	2:3.3
Среднее . .		2:3

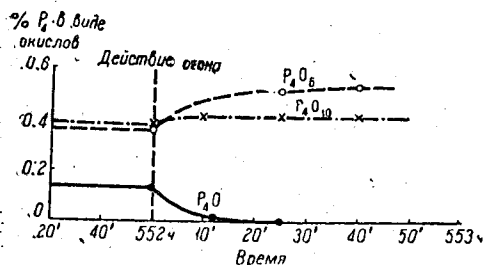


Рис. 6. Действие озона на продукты окисления фосфора на поверхности кварцита (см. опыт 1).

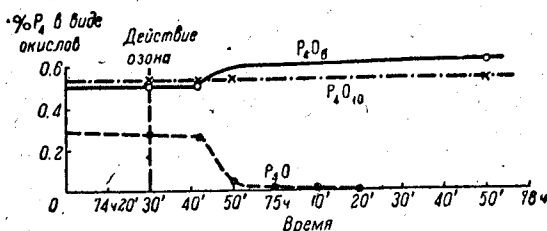
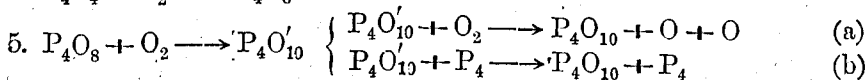
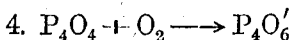
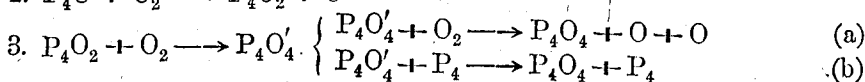
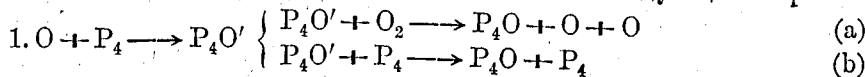


Рис. 7. Действие озона на продукты окисления фосфора (см. опыт 5).

Если стать на точку зрения Н. Н. Семенова,¹¹ подтвержденную Уелле (Ouellet),¹² и представить себе возникновение и обрыв цепей следующим образом:

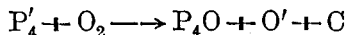


то в результате обрыва цепей на стадии 1b остается неокисленной P_4O . Обрыв по стадии 2 происходит, но в незначительной степени. Обрыва цепи по 3b, повидимому, не происходит, или же P_4O_4 способно окисляться дальше молекулой O_2 . В очень незначительной степени происходит обрыв по 4 стадии. Остальная же часть цепей доходит до конца. При этом интересно отметить, что вероятность обрыва цепей на P_4O связана с вероятностью полного развития цепи соотношением 2 к 3. И обрыв цепи до P_4O как бы обуславливает возможность развития до конца только лишь определенного числа цепей. Объяснить эту зависимость пока не представляется возможным.

Кроме механизма окисления, предложенного Н. Н. Семеновым, мыслим, однако, и другой механизм окисления.

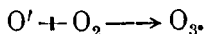
Можно предположить, что соединение молекулы P_4 с молекулой O_2 может происходить непосредственно. При этом не лишено вероятности существование

молекул фосфора более активных, чем другие. Обозначив эти молекулы, как P_4' , можно написать схему таким образом:

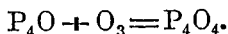


При этом производится атомный кислород и выделяется некоторое количество энергии C , которое может идти на дальнейшее активирование молекул фосфора и $nP_4' + C \longrightarrow nP_4'$ и снова $P_4' + O_2 \longrightarrow P_4O + O' + C$.

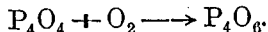
Далее атомарный кислород может или идти на дальнейшее окисление фосфора, окислов фосфора или вступить в реакцию с O_2 :



Соединение $O' + O_2$ является реакцией дезактивации кислорода и вызывает обрыв цепи. Но, как показывает опыт, P_4O , образовавшийся или вследствие обрыва цепи или благодаря другим причинам, может реагировать с O_3 , тем самым используя „обесцененный“ атомарный кислород:

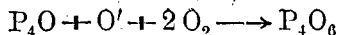


P_4O_4 не был никем выделен в чистом виде. Существование $PO(P_4O_4)$ подтверждено спектроскопически Петрикальном.¹³ Весьма вероятно, что P_4O_4 способен окисляться крайне легко и возможно простой молекулой кислорода

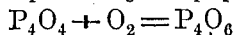
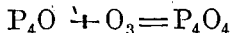


P_4O_6 , уже получившийся в результате какого-либо процесса, не удается окислить ни кислородом при обыкновенной температуре, ни озоном. Замечено, что окисление до P_4O_{10} идет только тогда, когда есть в наличии еще окисляющийся P_4 , т. е. пока производится атомарный кислород благодаря реакции $P_4' + O_2 \longrightarrow P_4O + O'$.

Таким образом есть две реакции, при которых потребляется атомарный кислород:



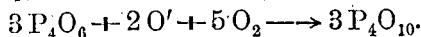
или



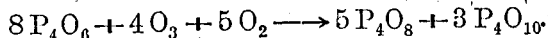
и



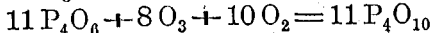
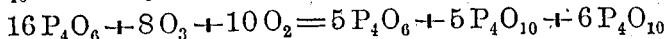
Если имеет место вторая реакция, то очевидно на окисление всего P_4O не хватит атомарного кислорода, и часть P_4O должна остаться неокисленной. Из опытов следует, что так и происходит. На каждые 3 молекулы P_4O_{10} остаются 2 молекулы неокисленного P_4O , или каждые 3 молекулы P_4O_6 требуют для своего окисления до P_4O_{10} 2 атомарных кислорода



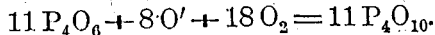
Согласно Миллер P_4O_6 окисляется озонированным кислородом по уравнению:



С точки зрения окислительного эквивалента можем рассматривать $2 P_4O_8$ как $P_4O_6 + P_4O_{10}$. Поэтому напомним это уравнение иначе:



или



Как видно из этих уравнений, количество молекул, образующих P_4O_{10} , относится к количеству атомарного кислорода, как 11:8 или, как 2.8 к 2. На опыте мы получаем в среднем 2:3 (табл. 3).

Выделяющаяся в результате этих реакций энергия частью может идти на дальнейшую активацию молекулы фосфора, частью тратится в виде теплоты на нагревание кварцита.

ТАБЛИЦА 4

Окисление фосфора в присутствии дифенил-
амина

Нанесено фосфора 0.700%

№ опыта	№ пробы	Время стояния в часах	Найдено фосфора в виде:				
			P _{ж.}	P ₄ O	P ₄ O ₂	P ₄ O ₆	P ₄ O ₁₀
7	1	30	0.62	—	—	—	—
	2	48	0.60	—	0.02	0.08	0.02
	3	60	0.10	0.17	0.08	0.20	0.19
	4	119	0.06	0.16	0.06	0.26	0.20

ТАБЛИЦА 5

Окисление фосфора в присутствии дифенил-
амина

Нанесено фосфора 1.120%

№ опыта	№ пробы	Время стояния в часах	Найдено фосфора в виде:				
			P _{ж.}	P ₄ O	P ₄ O ₂	P ₄ O ₆	P ₄ O ₁₀
8	1	7	0.24	0.40	0.08	0.25	0.29
	2	12	—	0.35	0.05	0.31	0.29
	3	107	0.03	0.29	0.04	0.34	0.24
	4	202	0.02	0.23	0.06	0.40	0.30

Отношение P₄O к P₄O₁₀ 2:1.4

больше, например, пропускать воздух через расплавленный дифениламин, то последний вступает в соединение с фосфором, и все течение реакции нарушается. На поверхности кварцита образуется вещество зелено-синего цвета. При этом P₄O остается 0.02—0.13%.

Окисление желтого фосфора на поверхности красного и особенности этого окисления будут нами изложены в следующем нашем сообщении, посвященном вопросу самовоспламеняемости красного фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. B. VIII, p. 771.—2. C. C. Miller. J. Chem. Soc. (1923) 1829.—3. Cowper and Lavy. J. Chem. Soc., 10 (1884).—4. Leverrier. Ann. Chim. phys. [2], 60, 174 (1835).—5. Reinitzer und Goldsmidt. Ber., 18, 843 (1880).—6. A. Stock. Ber., 36, 1120 (1905).—7. Michaelis und Pitsch. Ber., 32, 337 (1899).—8. Chapman und Lindbury. J. Chem. Soc., 75, 973.—9. Michaelis und Arendt. Ann., 314, 259 (1901).—10. Т. А. Крюкова. Зав. лаб., № 1 (1937).—11. Н. Н. Семенов. Ценные реакции. Госхимтехиздат, 1:34.—12. C. Ouellet. Trans. Faraday Soc., 29, 486 (1933).—13. Petrikaln. Z. physik., 51, 395 (1928).

Поступило в Редакцию
17 июля 1938 г.

Если такое представление о ходе окисления фосфора, хотя отчасти правильно, то введение третьей реакции, при которой потребляется атомарный кислород, должно увеличить количество неокисленного P₄O.

Для проверки этого в сосуде, в котором проводились опыты 2 и 6, рядом с кристаллизатором, с кварцитом и фосфором, положена стеклянная трубочка, наполненная дифениламином. Концы трубочки неплотно закрыты ватой.

В этом опыте соотношение P₄O к P₄O₁₀ уже 2:2.2. В следующем опыте дифениламин, помещен в массу кварцита, завернутый в фильтровальную бумагу.

Но если дифениламина взять еще