

В. В. НЕЧАЕВА, А. И. СОКЛАКОВ, Н. Д. ТАЛАНОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В БЕЛОМ ФОСФОРЕ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 14 IV 1975)

Элементарный фосфор образует большое число аллотропных модификаций (¹), из которых наиболее известны белая и красная. Промышленность выпускает фосфор в основном в виде белой модификации и в небольшом количестве — красной. По своей структуре красный фосфор представляет сложную смесь различных молекулярных форм. Количественное соотношение между ними определяется условиями полимеризации (²). Изменение молекулярной структуры элементарного фосфора существенно меняет его физико-химические свойства. Было предложено несколько теорий процесса полимеризации $P_6 \rightarrow P_{kr}$ (³⁻⁵).

В данной работе сделана попытка рентгенографического изучения процессов атомно-молекулярных перегруппировок, происходящих в расплаве белого фосфора и приводящих к образованию полимерных форм. Исследование производилось на рентгеновской камере КРМ-1, в диапазоне температур от комнатной до 350°С.

Исходным материалом был белый фосфор марки о.ч.-5 и красный фосфор той же квалификации, полученный в лабораторных условиях. Особые сложности представляло приготовление образцов белого фосфора для рентгенографического исследования. Предварительно белый фосфор был перегнан под вакуумом и очищен от следов влаги и красного фосфора. Полностью бесцветная прозрачная фракция, в атмосфере аргона, помещалась в пакетики из пленки «майлар», которые затем заваривались. Готовый образец представлял собой круглую таблетку диаметром 10—13 мм и толщиной ~0,5 мм. Предварительно красный фосфор был отмыт от кислот бидистиллированной водой и высушен при 100°С в токе азота, а затем спрессован.

Превращение белой модификации фосфора в красную под действием различных факторов известно давно (⁶). Рентгеновские лучи при длительном воздействии также оказывают влияние на превращение белого фосфора в красный (⁷). Последнее наблюдалось и в наших опытах, хотя в данных условиях эффект был незначительным по сравнению с влиянием температуры на полимеризацию фосфора.

На рис. 1 представлены усредненные кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния для белого и красного фосфора при комнатной температуре в координатах $(\ln I, (2\theta)^2)$. Полученные зависимости $\ln I \sim (2\theta)^2$ не являются прямыми линиями, но отдельные участки кривых

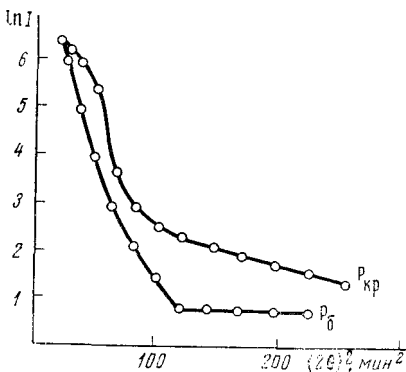


Рис. 1. Усредненные кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния для белого фосфора P_6 и красного фосфора P_{kr} при комнатной температуре

аппроксимируются отрезками прямых. Электронный радиус инерции R_i был определен по экстраполяции прямолинейного участка кривой рассеяния в координатах $(\ln I, (2\theta)^2)$. Предполагая, что частицы кристаллического белого фосфора образуют формы близкие к сферическим, нам удалось определить средние размеры этих частиц, которые имеют в диаметре 540—670 Å при комнатной температуре.

Как видно из данных табл. 1, состав образцов на разных стадиях полимеризации не одинаков. Развитие процесса полимеризации сопровожда-

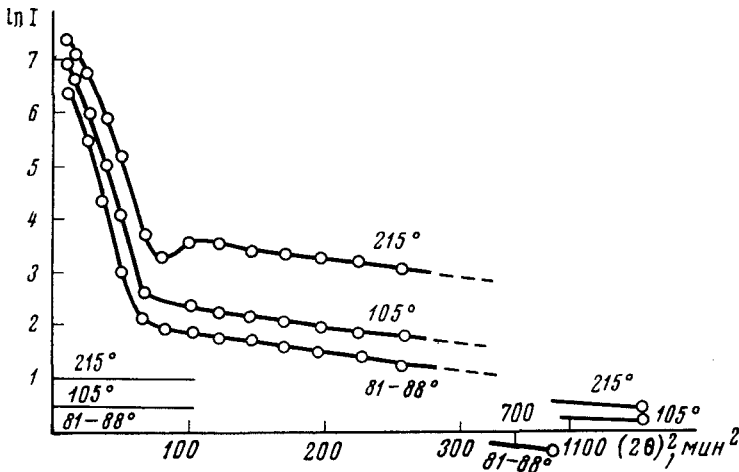


Рис. 2. Усредненные кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния для белого фосфора при разных температурах

ется появлением различных молекулярных группировок. Это подтверждает предположение о сложном молекулярном составе красного фосфора.

Процесс полимеризации $P_6 \rightarrow P_{кр}$ изучался в зависимости от температуры и времени передела. Процесс полимеризации наиболее существенно зависит от температуры и происходит тем быстрее и полнее, чем выше температура.

Сохранение прямолинейных участков кривых на рис. 2 малоуглового рассеяния свидетельствует о том, что на начальных стадиях полимериза-

ции образующиеся частицы красного фосфора близки к сферическим. Полимеризация начинается из одного точечного зародыша, и скорость роста зародыша изотропна. Эта сферичность теряется на более поздних стадиях полимеризации, когда между зародышами возникает взаимодействие. Поэтому кривая рассеяния для красного фосфора уже не имеет явно выраженных прямолинейных участков, как это видно на рис. 1.

Анализ полученных размеров частиц, образующихся в процессе полимеризации белого фосфора, показал,

Таблица 1
Средние размеры частиц, образующихся на разных стадиях перехода $P_6 \rightarrow P_{кр}$

Модификация фосфора	$t, ^\circ C$	Размер частиц, Å
Белый кристаллический	20 ± 2	660
	30	830
	60	870, 330
	81-88	830, 160
	105	870, 180, 80
	215	750, 160
Красный фосфор	252	660
	20 ± 2	410, 110

что все они кратны 41 ± 1 Å. Любопытно отметить тот факт, что эта величина близка удвоенному периоду повторяемости перпендикулярных слоев в фосфоре Гитторфа, равному 22,6 Å. Структура фосфора Гитторфа, по данным Кребса (8), близка к структуре аморфного красного фосфора. Чередование пар слоев, имеющих между собой ковалентные связи с парами слоев, связанных только слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, затрудняет

кристаллизацию образующегося полимера. С другой стороны, эти особенности структуры подтверждают наши данные, что процесс представляет собой единовременное образование на поверхности зародыша определенного числа слоев с толщиной 41 Å. Вероятно, такое течение процесса энергетически является более выгодным. Процесс полимеризации включает увеличение размера слоев за счет атомарных или низкомолекулярных группировок и рост толщины пачки слоев за счет единовременного образования нескольких новых. При этом весь процесс будет иметь черты как зародышевого (⁹), так и цепного процесса (⁵).

Научно-исследовательский институт
по удобрениям и инсектофунгицидам
им. Я. В. Самойлова
Москва

Поступило
27 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., «Мир», 1971, стр. 106. ² M. Rubenstein, J. Electrochem. Soc., v. 8, № 10 (1966). ³ А. Введенский, А. Фроств, ЖОХ, т. 1, № 7, 917 (1931). ⁴ А. Зворыкин, ЖПХ, т. 9, 779 (1936). ⁵ T. W. De Witt, S. Skolnik, J. Am. Chem. Soc., v. 68, 2305 (1946). ⁶ J. Mellor, A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chem., v. 8, 744 (1931). ⁷ В. А. Коварский, Р. Г. Лепилина, ДАН, т. 196, № 6, 1355 (1971). ⁸ Von H. Thurn, H. Krebs, Acta Crystallogr., v. 25, 125 (1969). ⁹ S. Skolnik, G. Tarbuton, J. Am. Chem. Soc., v. 68, 2310 (1946).