

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СУЛЬФІДІВ ФОСФОРУ

Худоярова О.С.

старший викладач кафедри хімії та методики навчання хімії

Чорна О.М.

студентка III курсу, спеціальність «Хімія»

Вінницький державний педагогічний університет ім. М. Коцюбинського

Исследовано условия получения сульфидов фосфора, их физические, химические и физико-технические свойства. Проведен анализ известных методов определения фосфора и серы. Предложено возможность использовать для анализа фосфора в высших и промежуточных степенях окисления, а также сульфидной серы гравиметрии, колориметрии, титриметрии.

The conditions of getting sulfides of phosphorus, their physical, chemical and physicochemical properties has been investigated. Analysis of known methods of determining of phosphorus and sulfur has been conducted. Possibility of using gravimetry, colorimetry and titrimetry for analysis of phosphorus in high and intermediate degrees of oxidation and sulfide sulfur has been proposed.

Сульфіди фосфору є важливими продуктами хімії і хімічної технології, використовуються у багатьох галузях народного господарства (в сірниковій промисловості, для одержання отрутохімікатів, як компоненти запалювальних сумішей, в органічному синтезі та інших).

Дослідження фізичних, хімічних і особливо фізико-технічних властивостей сульфідів фосфору дозволить розширити їх використання в промисловості і техніці.

За останні 100 років синтезовано значну кількість сульфідів з різним співвідношенням компонентів у сполуках складу від P_4S до P_4S_{24} .

Сульфіди фосфору отримують нагріванням сумішей червоного фосфору і сірки в інертній атмосфері або взаємодією білого фосфору з сіркою у висококиплячих розчинниках.

Вище $100^\circ C$ між фосфором і сіркою відбувається бурхлива екзотермічна реакція, при якій одержують декілька кристалічних сполук: P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} .

По своїй термічній стійкості сульфіди розташовуються в ряд: $P_4S_3 > P_4S_7 > P_4S_{10} > P_4S_5$. Тетрафосфортрисульфід і гептасульфід помітно не розкладаються до $700^\circ C$. Тетрафосфордекасульфід розкладається при температурі на декілька градусів вище своєї точки кипіння. По своїй гідролітичній стійкості сульфіди розташовуються в ряд: $P_4S_3 > P_4S_{10} > P_4S_9 > P_4S_7$. Сульфіди фосфору, які утворюються вище $100^\circ C$, розчинні в сірковуглеці і є менш стійкими ніж оксиди.

P_4S_3 – найбільш розчинний із кристалічних сульфідів фосфору. Одержують в промислових масштабах для виробництва сірників. Він розчиняється в сірковуглеці, бензолі і трихлориді фосфору, при кімнатній температурі не змінюється на повітрі і помітно не реагує з водою. P_4S_3 повільно розкладається киплячою водою, хлоридна і сульфатна кислота на холоді на нього не діють. Нітратна кислота розкладає сесквісульфід фосфору з утворенням елементарної

сірки і різноманітних фосфорних кислот. Розчини лугів розкладають P_4S_3 з утворенням фосфіну і водню.

Пентасульфід фосфору розкладається в кислих і лужних розчинах з виділенням сірководню.

Підсумовуючи аналіз існуючих сульфідів фосфору і їх можливу ідентифікацію важливими є їх фізико-хімічні властивості. Ми зробили аналіз фізико-хімічних показників [3] для більшості відомих сульфідів фосфору. Такі показники зведені в таблиці.

Таблиця

Властивості сульфідів фосфору

Властивість	P_4S_3	P_4S_5	P_4S_7	P_4S_{10}
Температура плавлення °С	171–172	170-220	305-310	286–290
Температура кипіння °С	407-408		523	513-515
Густина, г/см ³	2,03	2,17	2,19	2,09
Розчинність в 100 г CS_2	50	10	0,029	0,222
Дія повітря	Повільне окислення	–	Розкладання	Повільне розкладання
Колір	Жовтий	Жовтий	Майже білий	Жовтий
Кристалічна система	Орторомбічна	Моноклинна	Моноклинна	Триклінна

Система $P_2 - S$ є досить складною. Склад продуктів може змінюватися в залежності від умов витримування компонентів. В інтервалі температур до 1000К можливе існування таких сульфідів: $P_4S_3, P_4S_{10}, P_4S_7$.

В процесі відновлення кальцій фосфату в присутності сульфатів метаном або карбон (II) оксидом процес може протікати з утворенням гама різних продуктів: P_4S_3, P_2S_5, P_2 і т.д. В літературі аналіз такої системи продуктів відсутній.

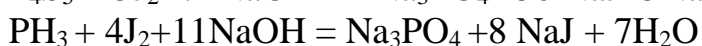
Тому перед нами була поставлена задача аналізу такої складної системи.

Проведено огляд літературних джерел по визначенню фосфору і сірки в сіркофосфоромісних сполуках.

Зроблено аналіз гравіметричних, титриметричних та колориметричних методів визначення фосфору у вищих та проміжних ступенях окислення та сірки в ступені окислення –2.

Запропоновано можливе використання для аналізів сульфідних сполук йодометрії [1], гравіметрії[2] і кислотно-лужного методу[1,2].

При проведенні йодометрії можливе протікання наступних реакцій:



В кислотно-лужному методі сіркофосфоровмісні продукти будуть розкладатись за наступним рівнянням:



Для визначення загального фосфору можна використати колориметричний метод або гравіметрію.

Для цього одержаний сульфід фосфору або суміш сульфідів фосфору розчиняють в киплячій концентрованій нітратній кислоті. Розчинення супроводжується окисленням фосфору до P(V), сірки до SO_4^{2-} . Одержаний розчин нейтралізують 15% розчином амоніаку до pH=9. При додаванні розчину магnezіальної суміші (3г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 1,2г NH_4Cl) випадає білий осад. Його відфільтровують і після спалювання в муфельній печі, зважують.

При визначенні сірки, до дослідного розчину (після відділення фосфату) додають насичений розчин барій хлориду. Одержану суспензію кип'ятять для укрупнення осаду. Після охолодження осад відфільтровують, спалюють в муфельній печі і зважують.

В основі фотометричних методів визначення фосфору - реакції утворення жовтого або його відновленої форми - синього фосфорномолібденового комплексу (ФМК).

Для визначення фосфору також можна використати молібдатний метод: фосфат-іони осаджують молібдатом амонію у вигляді амонієвої солі фосфорномолібденової кислоти $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$, або ж магnezіальний метод: фосфат-іони осаджують у вигляді $MgNH_4PO_4$.

Метод визначення сірки ваговим методом полягає в реакції взаємодії сульфат-іонів з іонами барію, яка супроводжується утворенням малорозчинного дрібнокристалічного осаду $BaSO_4$ [1,2].

Таким чином, комбінуючи різні методи аналізу, можна визначити загальний вміст фосфору і сірки.

Список використаних джерел

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.2 – М.: Химия. – 1970.- 456с.
2. Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Госхимиздат. – 1963. – 352 с.
3. Самсонов Г.В. Сульфиды. – М.: Металлургия. –1972. – 303 с.

ГАЛОГЕНПОХІДНІ АЦЕНАФТЕНУ

Чорнявська Ю.П.

магістрант

Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

Статья посвящена аценафтену и ряду его производных. Большой интерес представляют производные аценафтена с атомами галогенов в ароматическом ядре. В связи с этим есть необходимость изучить влияние различных заместителей на реакционную способность в молекуле этих