

ARSS II

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XV

20 LUTY 1931

ZESZYT 4

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Przyczynek do teorii procesu kontaktowego

Contribution à la théorie du procédé de contact

Dr. Jakób FISCHLER.

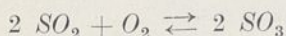
Nadeszło 19 listopada 1930.



Przerabianie gazów, uzyskiwanych przy praniu blend cynkowych, na kwas siarkowy za pomocą procesu kontaktowego, staje się coraz częstszym zjawiskiem. W miarę udoskonalenia metod pracy, proces ten zaczyna powoli, ale stale, wypierać starszy od niego proces komorowy, dostarczający jedynie kwasu niższych koncentracji i silnie zanieczyszczonego.

Obok panującej do niedawna niemal niepodzielnie platyny, jako katalizatora, pojawiły się w handlu masy kontaktowe wanadowe i mnożą się patenty na uzyskiwanie mas kontaktowych, zapewniających pono przetworzenie aż do 97% stale, nawet przy obecności w gazach pewnych, oczywiście bardzo małych, ilości składników szkodliwych, jak np. połączenia arsenu, chloru i t.p.

Wobec aktualności tego procesu, aktualnym staje się też zagadnienie jego naukowego ujęcia i pogłębienia, któremu służyć ma niniejszy przyczynek, przyczem zadanie, które ma spełnić, ogranicza się jedynie do środkowej części technologicznego procesu, t. j. przetwarzania już oczyszczonych gazów, zawierających  $SO_2$  i składniki powietrza, na  $SO_3$ , czyli procesu



przy pomocy jakiegokolwiek katalizatora, umieszczonego w jednym lub kilku równoległych włączonych kotłach kontaktowych.

Pierwsze gruntowne, poparte dużym materiałem eksperymentalnym badania nad tym procesem zawdzięczamy Knietseh'owi w latach 1901 i następnym. Eksperymentalnym badaniom tego uczonego, którego nazwać można słusznie „wynalazcą” procesu kontakto-

wego, brakło jednakże bezpośredniości, albowiem robione one były w rurkach porcelanowych, przy użyciu gazów laboratoryjnych. W teoretycznych zaś wywodach odczuwać się daje brak wówczas jeszcze nieznanymi podstawowych praw kinetyki chemicznej i termodynamiki.

Mimo to zawdzięczamy temu uczonemu ujawnienie niektórych do dziś dnia niewzruszonych zasad, z których jedną przytaczam w dokładnym tłumaczeniu: „Tylko te masy kontaktowe będą w stanie przeprowadzić proces w jednej operacji w sposób prawie ilościowy, których najsilniejsze działanie leży w temperaturach tworzenia się  $SO_3$ , t. zn. nieco poniżej  $450^\circ$ ”. W ten sposób Knietseh w r. 1901 przewidział nieżywołność procesów kontaktowych, opartych na tlenku żelaza.

Tenże uczonego zdawał sobie również sprawę z wpływu prędkości przepływu gazów przez katalizator na wydajność reakcji. Ze względu na to, że kwestja ta jest punktem wyjścia naszych rozważań, omówimy ją szczegółowo.

Przyjmijmy, że przez aparat kontaktowy przechodzą gazy o zawartości  $s$  % obj.  $SO_2$  z prędkością  $v$  m<sup>3</sup>/dzień. Natenczas  $S$ , t. j. ilość  $SO_2$  przepływająca przez ten aparat w jednym dniu, wynosić będzie

$$S = 0,0292 s v \quad (1)$$

Przyjmijmy dalej, że temperatura przy zetknięciu się gazów z katalizatorem odpowiada maksimum wydajności reakcji i że współczynnik wydajności, czyli przetworzenia wynosi  $u$ . Jeżeli prędkość przepływu gazów nie będzie zbyt wielka w stosunku do „sily”

katalitycznej masy kontaktowej, natenczas proces chemiczny osiągnie omal równowagę chemiczną, która matematycznie da się określić równaniem:

$$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = K \quad (2),$$

gdzie  $SO_3$ ,  $SO_2$  i  $O_2$  oznaczają ilości moli poszczególnych składników gazu, wypływających z aparatu w ciągu jednego dnia. Ze względu na to, że w praktyce skład chemiczny gazów hutniczych wykazuje stosunkowo małe odchylenia (4—7%  $SO_2$  i reszta powietrza) i znaczny nadmiar tlenu, przeto można  $O_2$  uważać za stałe, a wtedy równanie (2) wyrazić można wzorem

$$\frac{SO_3}{SO_2} = k \quad (3)$$

Równanie (3) jest wzorem granicznym, do którego proces kontaktowy może się tylko mniej lub więcej zbliżyć. Albowiem ze wzoru (3) wynikałoby, że współczynnik przetworzenia jest niezależny od ilości  $SO_2$  wchodzącego do aparatu, czemu jednakże zaprzeczyły już eksperymenty przeprowadzone przez Kniet s c h ' a. Mianowicie:

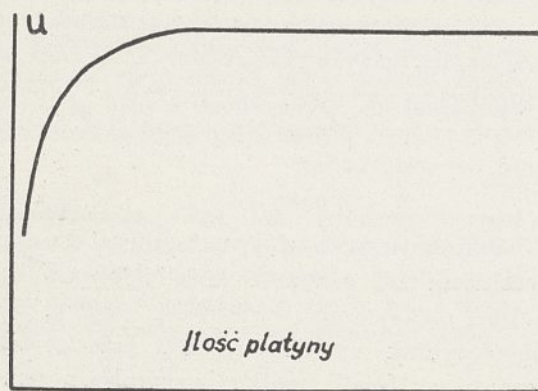
$$SO_3 = \frac{S \cdot u}{64} \quad (4)$$

$$SO_2 = \frac{S(1-u)}{64} \quad (5)$$

(4) i (5) wstawione do (3) dają

$$\frac{u}{1-u} = k \text{ albo } u = \frac{k}{1+k} = \text{constans.}$$

Kniet s c h przedstawił graficznie wynik swoich badań nad zależnością współczynnika przetworzenia od prędkości przepływu, względnie od czasu zetknięcia się gazu z katalizatorem, nie próbował jednakże ustalić odnośnej funkcji. Krzywa ta zreprodukowana jest na rysunku 1.



Rysunek 1.

Następcy Kniet s c h a próbowali każdy z innej strony zbliżyć się do rozwiązania zagadnienia mechanizmu reakcji tutaj omawianej, jednakże wnioski, do których oni doszli, przedstawiają skromną wartość dla praktyka. Najciekawszy bodaj jest rezultat uzyskany przez B o d e n s t e i n a, którego wywody oparte są na założeniu, że katalityczne działanie ma źródło w zdolności adsorbcyjnej katalizatora, na *powierzchni* którego reakcja odbywa się z prędkością nieskończenie wielką. Ta myśl jest podstawą dalszych naszych rozważań.

Chemja teoretyczna zna prawo adsorbcji Freundlich'a, które powiada, że jeśli  $x$  i  $y$  oznaczają części gazu adsorbowanego i nie adsorbowanego przez jakieś ciało stałe, natenczas zachodzi relacja:

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{n} = c \quad (6)$$

gdzie  $n$  i  $c$  są stałymi charakterystycznymi dla danego gazu i ciała stałego. W przypadku naszej reakcji da się zatem napisać:

$$x = S \cdot u; \quad y = S(1-u) \quad (7)$$

Wstawiając te wartości do równania (6), otrzymamy:

$$\frac{S \cdot u}{[S(1-u)]^{\frac{1}{n}}} = c \quad (8)$$

Obserwacje poczynione przez dłuższy czas w praktyce procesu kontaktowego okazały, że uzyska się zgodność praktyki z teorią, jeżeli się przyjmie  $n = 3$ . Równanie (8) przybierze wtedy formę:

$$\frac{S^2 u^3}{1-u} = c^3 = a^2 \text{ czyli} \\ S = \frac{a}{u} \cdot \sqrt{\frac{1-u}{u}} \quad (9)$$

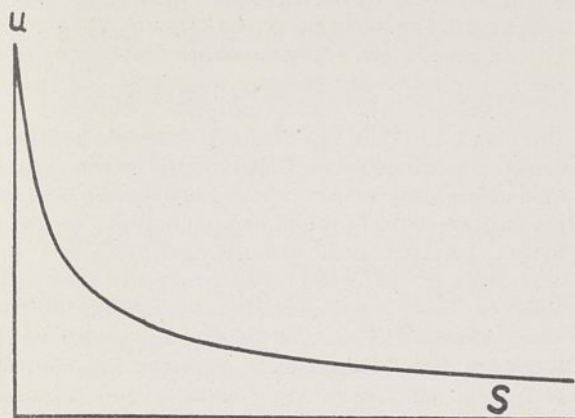
Wprowadzając zamiast wielkości  $S$ , bardziej uchwytłą wielkość  $P$ , oznaczającą produkcję  $H_2SO_4$ , uzyskaną w aparacie kontaktowym na jeden dzień, przyjmując 100%-ową absorbcję, otrzymamy

$$P = 1,53 S \cdot u \text{ czyli}$$

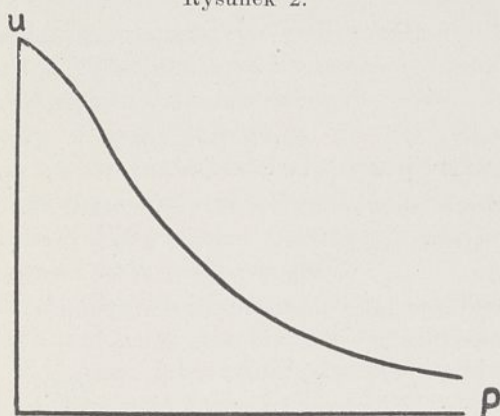
$$P = 1,53 a \cdot \sqrt{\frac{1-u}{u}} \quad (10)$$

Graficzne przedstawienie równań (9) i (10) znajduje się na rysunkach 2 i 3. Jak widać, krzywa na rysunku 2 jest zwierciadlanem odbiciem krzywej Kniet s c h ' a na rysunku 1, zgodnie z tem, że zwiększająca się ilość platyny wywiera taki sam skutek

na przetworzenie, jak zmniejszająca się prędkość gazu i na odwrót.



Rysunek 2.



Rysunek 3.

Z równania zaś (10) wynika definicja stałej  $a$ , charakterystycznej dla danego aparatu kontaktowego:

1,53  $a$  jest to ta ilość  $H_2SO_4$ , jaką uzyskać możnaby w danym aparacie w pewnej jednostce czasu, np. w jednym dniu, gdyby obciążyć go taką ilością  $SO_2$ , aby przetworzenie wynosiło 0,5 (czyli 50%), przy czem przyjmuje się, że aparat kontaktowy pracował stale przy optymalnej temperaturze i że absorbcja wynosiła 100%.

A zatem wielkość  $a$  daje nam realną, dającą się zważyć miarę „siły” katalitycznej danego aparatu kontaktowego i charakteryzuje zarówno konstrukcję aparatu, jak i ilość i jakość masy kontaktowej, jej rozmieszczenie i t. d. Znajomość tej stałej pozwala nam wy-

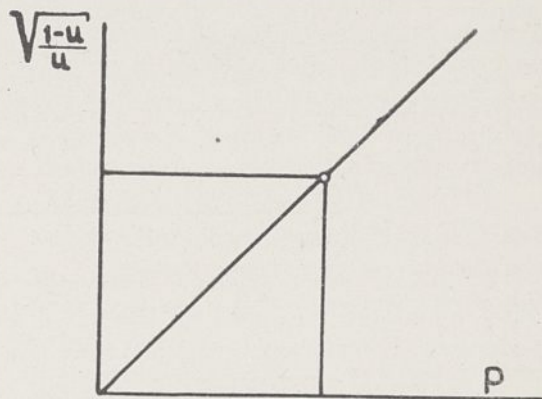
rachować dwie z pośród trzech wielkości:  $S$ ,  $P$ ,  $u$ , gdy znaną z nich jest jedna.

Dla przykładu podaję w tabelicy 1 liczby uzyskane z kilkomiesięcznej obserwacji, wyrażające produkcję  $P$  efektywnie uzyskaną i wyrachowaną z równania (10).

Jak widzimy, odchylenia teorii od praktyki są wprost minimalne.

Reasumując powyższe wywody, stwierdzić możemy, że wychodząc z prawa adsorbcji gazów, dochodzimy do równań zgodnych zarówno z dawnymi pomiarami K n i e t s c h ' a, jak i obserwacjami, poczynionymi wprost w procesie technologicznym. Przyjęta przez nas w równaniu (8) wartość  $n = 3$  jest liczbą empiryczną i jest rzeczą dalszych obliczeń w rozmaitych systemach kontaktowych stwierdzić, czy ta wartość jest zmienna, czy też niezależna od jakości masy kontaktowej. Interesującą będzie uwaga, że jeśli się przyjmie  $n = 1$ , równanie (8) przechodzi w równanie (3), a więc równanie, wyrażające równowagę chemiczną procesu kontaktowego.

Uzyskane równania (9) i (10) mogą stać się dla praktyki cenną wskazówką kontroli ruchu procesu kontaktowego. Stwierdziwszy bowiem z pomiarów, poczynionych przy wzorowym stanie całokształtu ruchu, wartości  $P$  i  $u$ , obliczyć on może stałą  $a$ , poczem obierając jako współrzędne  $P$  i  $\sqrt{\frac{1-u}{u}}$  wyrysować może równanie (10), jako linię prostą, jak na rysunku 4.



Rysunek 4

TABLICA 1.

Okres czasu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P obserwowane	20,83	20,31	19,20	18,52	18,29	19,87	19,78	21,87	22,45	22,71	22,44
P obliczone	21,39	21,00	19,02	18,16	18,53	19,95	19,23	21,10	22,45	22,81	22,74

Obserwując potem codziennie wartości  $P$  i  $u$ , zauważyć może natychmiast ewentualne obniżenie się produkcji, spowodowane np. niedostateczną absorpcją, lub nieodpowiednią temperaturą. Zaś trwale obniżenie się stałej  $a$  wskazywałoby na proces zatrucia masy kontaktowej na skutek istnienia w gazach truczyn, względnie nadmiernej wilgoci.

Dla konstruktora aparatów kontaktowych z dwoma lub więcej elementami ustawionymi za sobą, lub też aparatów kombinowanych, kontaktowo-komorowych lub kontaktowo-wieżowych, mogą równania (9) i (10) stać się cenną wskazówką przy obliczaniu rozmiarów aparatu, oraz jakości i ilości masy kontaktowej. Zaś nabywcom licencji na nowe rodzaje aparatów lub mas kontaktowych, umożliwiając te równania *realną* ocenę wartości tychże, a za-

tem zdrową kalkulację rentowności tych nowych urządzeń.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Zur Theorie des Kontaktprozesses.

Ausgehend von experimentellen Untersuchungen von K n i e t s c h und seinen Nachfolgern, entwickelt der Verfasser aus der Adsorptionsgleichung von Freundlich neue Abhängigkeitsformeln zwischen der  $SO_2$ -Menge und dem Umsetzungsfaktor im Schwefelsäurekontaktprozesse. Diese Formeln, die Verf. im praktischen Betriebe durch mehrmonatliche Beobachtungen bestätigt gefunden hat, gestatten der Betriebsführung eine einfache Kontrolle der Leistungsfähigkeit des technischen Prozesses. Dem Käufer neuer Kontaktmassen sowie beim Entwerfen neuer Kontaktanlagen bieten diese Formeln die Möglichkeit einer absoluten Wertschätzung der Kontaktmasse und einer rationellen Kalkulation der neuen Anlagen.

Trzebinia, Listopad 1930.  
GIESCHE S. A.

## O działaniu pary wodnej na fosfor<sup>\*)</sup>

Sur l'action de la vapeur d'eau sur le phosphore

J. ZAWADZKI i T. BORUCKI

Minerały, zawierające fosfor, t. zw. fosforyty, przerabiano do niedawna wyłącznie niemal na t. zw. superfosfaty przez działanie kwasu siarkowego.

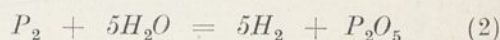
Metoda ta nie nadaje się do przerobu fosforytów uboższych, ma pozatem tę wadę, że zużywa wielkie ilości kwasu siarkowego, który przechodzi w gips, stanowiący w nawozie gotowym balast. Nic więc dziwnego, że pomimo wielkich kosztów otrzymywania fosforu drogą prażenia fosforytów z krzemionką i węglem w piecu elektrycznym, względnie w piecach szybowych, metodę tę wprowadzono do techniki.

Reakcja idzie według równania: (1)  
 $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = P_2 + 3CaSiO_3 + 5CO$

Z fosforu przez spalanie otrzymuje się  $P_2O_5$ , a ten przeprowadza się kolejno w kwas fosforowy i fosforany, najlepiej amonowe<sup>1)</sup>.

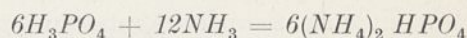
Lilienroth wskazał drogę, która pozwala przerabiać fosfor na kwas fosforowy działaniem pary wodnej, tak, że jednocześnie

powstaje jako produkt uboczny wodór według równania



Wodór ten służy do syntezy amoniaku, który z kwasem fosforowym daje fosforan amonowy.

Jeżeli założyc 100% wydajności wszystkich reakcyj, to otrzymamy:



Na  $3P_2O_5$  potrzeba celem wytworzenia  $(NH_4)_2HPO_4 - 18H_2$  tymczasem otrzymujemy tylko  $15H_2$ .

Ilość wodoru, otrzymanego w charakterze produktu ubocznego, można w zasadzie jednak jeszcze zwiększyć, przeprowadzając w wodór tlenek węgla wywiązujący się przy wytwarzaniu fosforu w piecu (równanie 1).

Metodę Lilienrotha próbowała opracować dalej I. G. F. w Niemczech, uzyskując cały szereg patentów uzupełniających.

Natomiast nie ogłoszono poza patentami żadnej pracy, któraby bliżej zajmowała się

\*) Referat, wygłoszony na Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu dnia 3 lipca 1929 r.

<sup>1)</sup> P. n. Bobrownicki. Przemysł Chem. 11. 585. (1927).

tą reakcją<sup>1)</sup> z uwzględnieniem podstaw teoretycznych.

Zadaniem niniejszego przyczynku było zbadanie przebiegu reakcji i jej odwracalności; jako kontakt obraliśmy tlenek, a potem fosforan żelaza.

Doświadczenia prowadzono w aparaturze podanej na rysunku 1 (str. 79); o drobnych zmianach w poszczególnych serjach pomiarów powiemy później.

Zasadniczą część aparatury stanowił piec elektryczny, w którym umieszczona była rura porcelanowa, zawierająca substancję kontaktową. Rura łączyła się z jednej strony za pomocą rurek z trudnotopliwego szkła z kolbą dystylacyjną do wywiązywania pary wodnej 7, oraz z naczyniem do odparowywania fosforu 8. Z drugiej strony rura była połączona z dwoma szklanymi odbieralnikami w kształcie zamkniętych płóczek 1 i 2, umieszczonych w blaszanym naczyniu z wodą chłodzącą. Za naczyniami do kondensacji znajdowała się płóczka zwykła 3, z mianowanym roztworem  $NaOH$ , który wymywał resztki  $P_2O_5$  z gazu, później dla ostrożności dawano dwie takie płóczki.

Gaz, będący mieszaniną azotu i wodoru, zbierano nad wodą w szklanym aspiratorze 4. Azot stosowano jako nośnik dla pary wodnej i fosforu. Strumień azotu z gazomierza rozdzieliał się na dwa kierunki, przechodząc przez manometry różnicowe do naczyń z fosforem i wodą. W kolbie z wodą umieszczony był termometr i belkotka, ułatwiająca nasycenie azotu parą wodną. Termometr sięgał końcem swym do dna kolby, wskazywał zatem temperaturę wody.

Naczynie z fosforem umieszczono w zamkniętym pudle azbestowym z grubej tekstury, zaopatrzonym w termometr. Taki sposób ogrzewania naczynia z fosforem zapewniał równomierne jego ogrzanie tak w części dolnej, jak górnej, co było niezbędne dla uniknięcia kondensacji fosforu w górnej części naczynia.

Obydwa końce rury porcelanowej znajdowały się również w pudłach azbestowych, ogrzewanych palnikami; w ten sposób zapobie-

gano kondensacji substancyj, wprowadzanych do pieca, oraz produktów reakcji, wychodzących z pieca.

Naczynie do fosforu zrobione było ze szkła „Pyrex”, aby uniknąć pęknięcia szkła w czasie doświadczeń, niepożądanego ze względu na łatwą zapalność fosforu, oraz jego trujące własności.

Temperaturę mierzono zapomocą pirometru Le Chatelier'a, umieszczonego w rurce porcelanowej, która sięgała do środka warstwy kontaktowej.

Do doświadczeń stosowano sformowane w tym celu paleczki z fosforu czystego Kahlbauma; azot z bomby przepuszczano ponad rozżarzoną siatką miedzianą, by go uwolnić od tlenu. Aparaturę przed każdym doświadczeniem sprawdzano na szczelność. Naczynie z fosforem ogrzewano do temperatury 240—250°, w której prężność pary fosforu wynosi około 580 mm Hg; kolbę z wodą do 85—90°, końce rury do 240°; szybkość przepływu azotu regulowały skalibrowane manometry różnicowe.

Przed rozpoczęciem doświadczenia wypełniano aparaturę azotem, podczas ogrzewania azot nie przepływał, rozpoczynano przepuszczanie azotu ze stałą szybkością dopiero po ustaleniu się temperatury. Zapomocą manometru włączonego do aspiratora regulowano ciśnienie, woda w obu rurkach manometru powinna była stać na tym samym poziomie.

Kwas fosforowy, nadmiar użytej wody i fosforu kondensowały się w chłodzonych wodą naczyniach 1 i 2. Resztki  $P_2O_5$  wymywał roztwór ługu w płóczkach zwykłych.

Po ukończeniu każdego pomiaru przepuszczano nadal azot, studząc jednocześnie piec i naczynia z fosforem i wodą; końce rury porcelanowej podgrzewano jeszcze w ciągu około 10 min, aby usunąć z niej ewentualne resztki fosforu i nie dopuścić do kondensacji  $P_2O_5$ .

Pomiary, dotyczące reakcji pomiędzy parą wodną i fosforem trwały przeważnie 60 min, doświadczenia zaś z  $P_2O_5$  i wodorem prowadzono w ciągu 2 godz.

Studzenie pieca trwało około 3 godz w atmosferze azotu, przepuszczanego z możliwie małą szybkością.

Ciśnienie gazu, otrzymanego z reakcji zrównywano z ciśnieniem atmosferycznym, wprowadzając wodę do aspiratora przez biuretę, z nim połączoną; objętość wody, wypchniętej

<sup>1)</sup> Już po wygłoszeniu niniejszego referatu ukazała się praca: Sch a e t z e l „Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf zu Phosphorsäure und Wasserstoff”. W pracy tej studjowano reakcję wobec innych kontaktów, niż to uczyniliśmy w przyczynku niniejszym.

przez gaz w czasie doświadczenia ze zbiornika, równała się objętości otrzymanego gazu.

### Metody analityczne.

Oznaczano:

1) tlen w gazie otrzymanym z reakcji za pomocą absorpcji pirogalleolem,

2) wodór przez spalenie według B u n t e g o mieszaniny gazu z powietrzem nad rozżarzonym paladem,

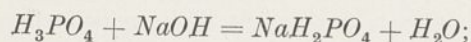
3) ilość wolnego kwasu fosforowego w odbieralnikach.

W tym celu przelewano szybko zawartość odbieralników (kwas fosforowy, fosfor niezmienny i nadmiar wody) do zlewki z wodą, by uniknąć utleniania się fosforu i po starannym wypłokaniu naczyń miareczkowano wobec fenoltaleiny lub metyloranżu zapomocą  $n/1 NaOH$ .

Jak wiadomo, zabarwienie wobec fenoltaleiny występuje po zobojętnieniu  $2/3$  kwasu fosforowego według równania:



wobec metyloranżu zmiana barwy występuje po zobojętnieniu  $1/3$  kwasu:



Nadmiar  $n/10$  ługu w płóczkach, zatrzymujących resztki  $P_2O_5$  z gazu odmiareczkowały zapomocą  $n/10 HCl$  wobec metyloranżu.

### Badanie reakcji bez substancji kontaktowej.

Dla zbadania, czy reakcja  $P_2 + 5H_2O = P_2O_5 + 5H_2$  przebiega i bez kontaktu specjalnego, przepuszczano w temperaturze  $1000^0$  w ciągu godziny mieszaninę pary fosforu z parą wodną przez rurę, wypełnioną na długości około  $10 cm$  kawałkami tłuczonej porcelany.

Ilość fosforu, wprowadzonego do reakcji, określano przez dwukrotne ważenie naczynia, t. zn. przed i po doświadczeniu. Cyfry te nie mogą jednak być dokładne, gdyż wprowadzony do naczynia fosfor był zawsze nieco wilgotny, mimo suszenia go zapomocą bibuły; oprócz tego część fosforu kondensowała się w przewodzie, nie wchodząc do reakcji; kondensacji fosforu nie dało się uniknąć całkowicie przez ogrzewanie przewodów i końca rury.

Wobec tego najlepszą kontrolę zgodności pomiarów dawała zgodność ilości wytworzo-

nego wskutek reakcji wodoru z ilościami wytworzonego  $P_2O_5$ .

### W doświadczeniu:

Zużyto $H_2O$ w g	Zużyto $P_2$ w g	Znaleziono $P_2O_5$ w g	Znaleziono $H_2$ w l	Ilość wytworzonego $P_2O_5$ w % ilości teoretycznej, obliczonej według ilości znalezionej wodoru <sup>1)</sup>
30,31	0,74	0,1442	0,1142	99,5%

Jak widać z tego doświadczenia, reakcja między  $P_2$  i  $H_2O$  zachodzi i bez kontaktu (jeżeli nie uwzględnić kontaktowego działania porcelany), lecz nawet w  $1000^0$  z bardzo małą szybkością.

### Doświadczenia z kontaktem $Fe_2O_3$ .

Z tlenku żelaznego Kahlbauma uformowano pastylki, wyprażono je w piecu mufowym, rozdrobniono na kawałki o średniej wielkości około  $0,4 cm$  i napełniono nimi rurę porcelanową na długości około  $10 cm$ .

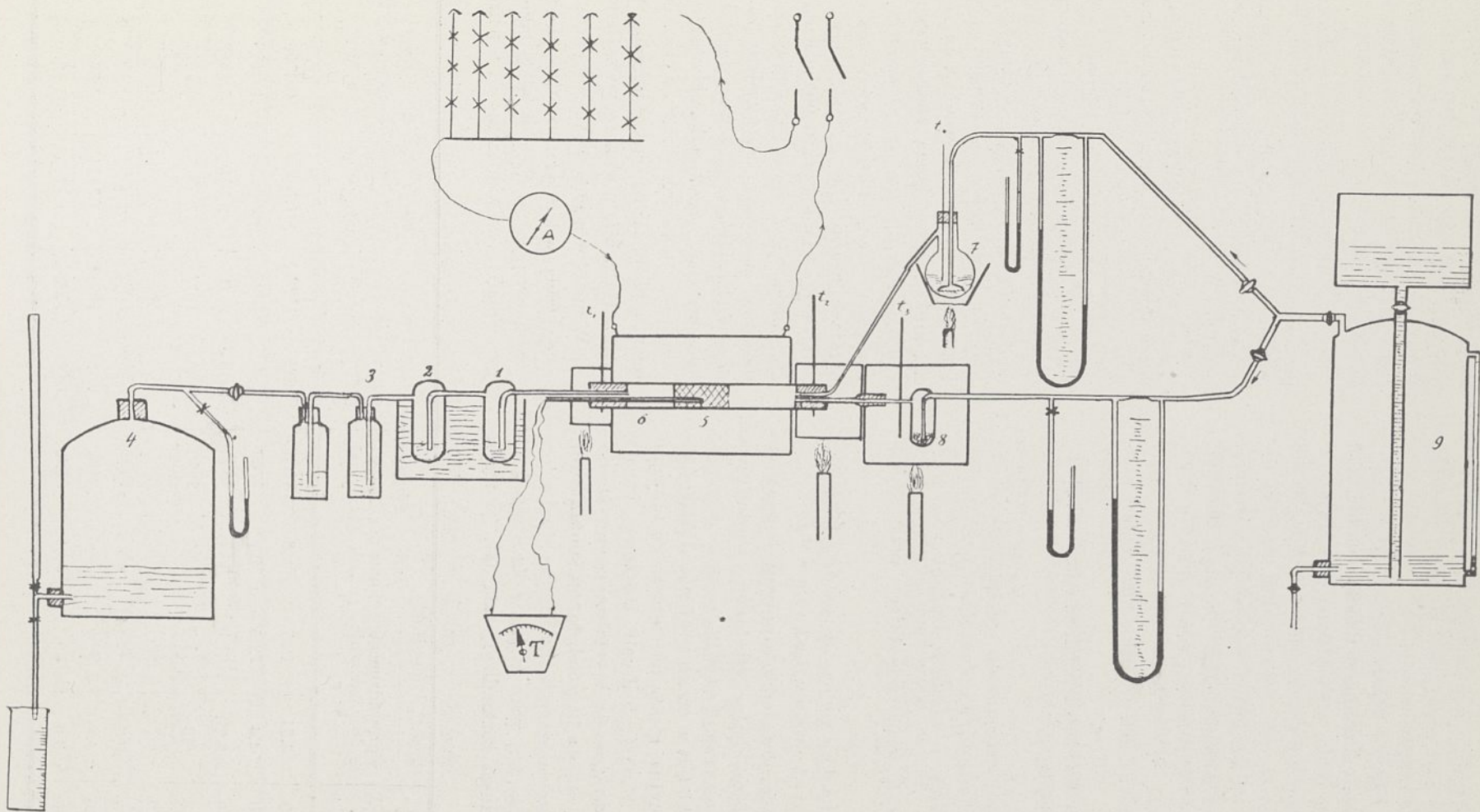
Pierwsze doświadczenia wykonano w temperaturze  $1000^0$ . Reakcja szła szybko, gazy po reakcji zawierały  $30\%$  wodoru, były zanieczyszczone białymi mgłami  $P_2O_5$ <sup>2)</sup>, których nie można było usunąć, mimo wstawienia dodatkowo pomiędzy naczyniami kondensacyjnymi i zbiornikiem gazu dwóch płóczek z roztworem  $n/10 NaOH$ . Stwierdzono, że ilości  $P_2O_5$  w tej mgłę były minimalne, wykazała to analiza wody w zbiorniku na gaz po trzech doświadczeniach i dłuższym staniu. — Otrzymano następujące wyniki:

Nr. dośw.	Znaleziono $P_2O_5$ g	Znaleziono wodoru $cm^3$	Ilość $P_2O_5$ odpowiadająca teoretycznej ilości otrzymanego $H_2$
1.	0,1261	2768,4	3,5121
2.	0,2407	2688	3,4092

Wyniki tych pomiarów wskazują, że reakcja pomiędzy fosforem i parą wodną zachodzi wobec kontaktu  $Fe_2O_3$  o wiele energiczniej, niż bez użycia substancji kontaktowej. Wolny  $P_2O_5$  w kondensacie z pierwszego doświadczenia wynosi zaledwie  $3,59\%$ , a z drugiego  $7,06\%$  tej ilości, jaka odpowiada objętości otrzymanego

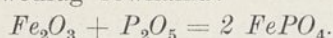
<sup>1)</sup> Na mol. t. j.  $142,08 g P_2O_5$  przypada według równania 5 moli, t. j.  $10 g$ , t. j.  $112 l H_2$ .

<sup>2)</sup> W pracy niniejszej stale mówimy o  $P_2O_5$ , nie kusząc się narazie o rozstrzygnięcie zagadnienia, czy mamy do czynienia z parą  $P_2O_5$ , czy też z parą kwasu fosforowego.



Rysunek 1.

wodoru; pozostałe zatem 96,41% i 92,94%  $P_2O_5$  zostało związane przez kontakt, prawdopodobnie według równania:



W następnym pomiarze działano na kontakt parą wodną celem stwierdzenia, czy związane w czasie poprzednich doświadczeń  $P_2O_5$  da się w ten sposób wydzielić z kontaktu oraz, czy zachodzi w tych warunkach rozkład pary wodnej.

Przepuszczono 33,9 g pary wodnej, znaleziono 1083  $cm^3$  wodoru w gazie i 0,0577 g  $P_2O_5$  w płóczkach.

Woda ulega zatem rozkładowi wobec kontaktu.

Po tych doświadczeniach zanalizowano kontakt i stwierdzono

$Fe_2O_3$	82,95%
$P_2O_5$	15,74%
nierozp. w $HNO_3$	1,05%

Widać, że w warunkach doświadczenia (1000°)  $Fe_2O_3$  wiąże powstający przy reakcji  $P_2O_5$ .

#### Doświadczenia z kontaktem z fosforanu żelazawego.

W wyniku doświadczeń, opisanych powyżej, zastosowaliśmy jako substancję kontaktową fosforan żelazawy  $Fe_3(PO_4)_2$ .

Kontakt ten w czasie prażenia stracił wodę krystalizacyjną; strata na ciężarce po prażeniu wyniosła 27,03%; fosforan żelazawy czysty zawiera 28,7% wody krystalizacyjnej. Do doświadczeń wzięto 30 g substancji kontaktowej.

Pierwsze pomiary wykonano w 1000° celem stwierdzenia, czy para wodna wobec tego kontaktu podlega rozkładowi, tak, jak to miało

miejsce przy stosowaniu  $Fe_2O_3$  (który uprzednio pochłonął nieco  $P_2O_5$ ). Wynik był ujemny. W przepuszczonym azocie nie znaleziono wodoru, w odbieralnikach nie stwierdzono obecności kwasu fosforowego.

Dalsze doświadczenia prowadzono, przepuszczając przez kontakt parą wodną wraz z parą fosforu, w temperaturze 700°, nośnikiem par był azot. Wyniki tych doświadczeń zestawiono w tablicy I-ej.

Jak widać z podanego zestawienia, w pierwszych doświadczeniach ilość znalezionej  $P_2O_5$  była znacznie mniejsza, niż by to odpowiadało zgodnie z równaniem (2) na stronie 76 ilości znalezionej wodoru i początkowo stanowiła tylko kilkanaście procent. Stosunek procentowy  $P_2O_5$  znalezionej, do  $P_2O_5$  obliczonej wzrastał w miarę prowadzenia doświadczeń z tym samym kontaktem i już w doświadczeniu 7 widzimy zgodność między ilością znalezionej w odbieralniku  $P_2O_5$  i ilością znalezionej wodoru. Świadczy to, że kontakt w pierwszych doświadczeniach wiązał  $P_2O_5$ , że stopniowo następowało wysycenie kontaktu pięciotlenkiem fosforu, wreszcie w doświadczeniu 7 nastąpiło całkowite nasycenie. Potwierdziły to następne doświadczenia z tym samym kontaktem, wykonane w 650°, oraz analiza kontaktu po skończonej serii pomiarów, która wykazała powstanie produktu, zawierającego o wiele więcej  $P_2O_5$ , niż substancja kontaktowa początkowa.

W miarę wiązania  $P_2O_5$  sprawność kontaktu nieco słabła, w każdym razie jednak substancja zupełnie wysycona  $P_2O_5$ , działała jako kontakt, jak widać z doświadczenia 7, 8 i następnych.

TABLICA I.

Doświadczenie Nr.	Czas doświadczenia w min.	Ilość $P_2$	Ilość $H_2O$	Ilość kondensatu	Objętość gazu w $cm^3$	% wodoru w gazie	Objętość wodoru w $cm^3$	Ilość $P_2O_5$ obliczona z obj. wodoru w g	Ilość $P_2O_5$ w kondensacie w g	Stosunek w %
		wprowadzonego do doświadczenia w g								
2	30	3,31	16,3	68,9	4500	26,8	1192,5	1.509	0,2703	17,89
3	60	4,4	22,5	30,8	7700	35,0	2695	3.423	0,5476	15,99
4	60	6,3	61,9	65,4	8950	24,0	2148	2.7246	1.2883	47,28
5	60	6,6	41,7	45,7	8800	20,62	1814	2.0745	1.2617	60,83
6	60	5,9	39,7	43,8	8510	17,6	1498	1.9035	1.4719	77,46
7	60	5,0	39,4	43,7	8750	12,14	1062	1.3476	1.1608	86,14
8	60	4,4	36,9	39,6	8430	12,8	1079	1.3674	1.3651	99,83
9	60	3,6	50,3	53,1	8320	14,0	1164,8	1.4775	1.4850	100,4



Doświadczenia 9—12 wykonano celem zbadania wpływu temperatury na reakcję: prowadzono je z poprzednim, a więc z wysyconym  $P_2O_5$ , kontaktem, to też, jak widać w granicach błędów doświadczalnych, ilości znajdowanego w odbieralniku  $P_2O_5$  i ilości otrzywanego wodoru zupełnie sobie odpowiadały.

Widać stąd, że w  $600^0$  reakcja przebiega jeszcze stosunkowo powoli, podniesienie temperatury do  $650^0$  wywołuje znaczny wzrost ilości powstającego wodoru, natomiast wpływ dalszego podwyższania temperatury jest niewielki.

Jak widać z podanych cyfr, pomimo dużego nadmiaru pary wodnej, tylko niewielka stosunkowo część fosforu przechodzi w  $P_2O_5$ . Tak np. w  $750^0$  z  $3\frac{1}{2}g$   $P_2$  otrzymano zaledwie  $1,0446g$   $P_2O_5$ , co odpowiadało tylko  $0,471g$  fosforu, do reakcji weszło zatem mniej, niż jedna szóstka fosforu.

W odbieralniku można było zaobserwować duże ilości fosforu w postaci odmiany czerwonej.

Dalsze doświadczenia wykonano dla sprawdzenia, czy i w jakim stopniu przy reakcji pary wodnej z fosforem tworzy się jako produkt uboczny fosforowodór, oraz jaki jest wpływ temperatury na ilości powstającego fosforjaku.

W celu stwierdzenia i oznaczenia ilościowego powstającego fosforjaku, uzupełniono aparaturę płóczką z roztworem podchlorynu sodowego, umieszczoną na końcu aparatury absorbcyjnej

tuż przed zbiornikiem gazu. Ażeby być pewnym, że w gazach idących do tej płóczki nie ma już zupełnie  $P_2O_5$ , ani w postaci pary, ani mgły, wstawiono pomiędzy dwiema płóczkami z  $NaOH$  do absorbcji resztek  $P_2O_5$ , U-rurkę z wypełnieniem szklanem. Analizowano zawartość każdej płóczki oddzielnie i stwierdzono, że płóczka umieszczona tuż przed płóczką z podchlorynem zawiera minimalne ślady  $P_2O_5$ , że zatem  $P_2O_5$ , znaleziony w płóczce z podchlorynem powstał istotnie przez utlenienie produktów przez ług nieabsorbowanych, a więc  $PH_3$ .

Wyniki trzech takich doświadczeń podaje tablica III.

Widać więc, że ilość powstającego fosforowodoru zmniejsza się wraz z podwyższeniem temperatury.

Po ukończeniu doświadczeń nad działaniem  $H_2O$  na fosfor wobec fosforanu żelazowego (Nr.1—15) wyjęto kontakt i zanalizowano.

Analiza wykazała:  $Fe_2O_3$ — 5,3

$FeO$  — 42,0

$P_2O_5$  — 52,8

Działanie wodoru na pięciotlenek fosforu.

W celu przekonania się, czy reakcję powstawania  $P_2O_5$  z fosforu i pary wodnej można odwrócić, próbowaliśmy działać wodorem na pięciotlenek fosforu.

TABLICA II.  
ZESTAWIENIE WYNIKÓW DOŚWIADCZEŃ 10—13 czas doświadczenia 60 min.

Nr. dośw.	Temp. $0^0$	Ilość fosforu	Ilość wody	Ilość kondensatu	Ogólna objętość gazu w $cm^3$	Objętość wodoru w $cm^3$	% wodoru w gazach	Ilość $P_2O_5$ obliczona z obj. $H_2$ w g	Ilość $P_2O_5$ w kondensacie w g	Stosunek w procentach
		wprowadzone do doświadczenia								
10	$600^0$	2,9	46,9	48,2	8300	286,3	3,45	0,3633	0,3657	100,64
11	$650^0$	3,7	45,9	47,3	8244	857,4	10,4	1,0876	1,0613	97,7
12	$750^0$	3,0	48,7	51,1	8170	829,0	10,14	1,0486	1,0446	99,6
13	$800^0$	3,8	51,5	53,9	8140	862,8	10,6	1,0947	1,1254	102,8

TABLICA III.

Nr. doświad.	Temperatura	Ogólna ilość $P_2O_5$		$P_2O_5$ otrzymane przez utlenianie	% $PH_3$ w gazie
		znaleziona	obliczona z ilości wodoru		
13	700	1,0750	1,0586	0,0308	0,115 %
14	750	0,9735	0,9715	0,0188	0,0732%
15	800	1,1340	1,0947	0,0036	0,0176%

Aparaturę zmieniono w ten sposób, że przed naczyniem do odparowywania  $P_2O_5$  (dawniej  $P_2$ ) wstawiono płóczkę z  $H_2SO_4$  i naczynie z  $P_2O_5$ . Chodziło o dokładne osuszenie mieszaniny wodoru z azotem, która, przechodząc z kolei przez ogrzane do  $230^0$  naczynie z  $P_2O_5$ , unosiła pary pięciotlenku fosforu i wchodziła do pieca. Końce rury ogrzewano do  $240^0$ , by zapobiec kondensacji  $P_2O_5$  i fosforu.

Przed aspiratorem umieszczono płóczkę z  $H_2SO_4$ . Jako kontaktu użyto masy, wyjętej z pieca po doświadczeniach poprzednich, którą sproszkowano i sprasowano.

W doświadczeniu wstępnym nie znaleziono  $P_2$  w odbieralniku, woda wskutek reakcji powstawała, lecz przypisać to należało redukcji fosforanów żelazowych na żelazawe.

W doświadczeniu następnym obecność fosforu już stwierdzono; wreszcie przeprowadzono dwa doświadczenia w  $800^0$ , w których ilość znalezionej w odbieralniku fosforu wynosiła 95,2% ilości obliczonej z objętości wodoru, który wszedł do reakcji.

Skład kontaktu w tych doświadczeniach zmienił się: zawartość żelaza trójwartościowego spadła z 5,3 na 0,6%, zmniejszyła się także nieco zawartość  $P_2O_5$ . — Znaleziono mianowicie.

$FeO$	.....	47,9%
$Fe_2O_3$	.....	0,9%
$P_2O_5$	.....	50,9%

Jak widać z doświadczeń powyższych, reakcja  $P_2 + 5H_2O = P_2O_5 + H_2$  jest odwracalna. Ciepła reakcji obliczyć nie mogliśmy, nie znaleźliśmy bowiem w literaturze wartości ciepła parowania fosforu. Jeżeli substratami reakcji są fosfor stały i para wodna, a produktami para  $P_2O_5$  i  $H_2$ , to ciepło reakcji wynosi 74,8 *Kal*.

Próby obliczenia stałej równowagi na podstawie naszych pomiarów nie dały wyników dodatnich. Prawdopodobnie w doświadczeniach naszych nie dochodziliśmy do równowagi; trzeba się też liczyć z faktem, że przy utlenianiu powstaje nie tylko tlenek fosforu pięciwartościowego, lecz również trójwartościowego; z tem samem liczyć się należy przy redukcji; przechodzenie fosforu z jednej odmiany w drugą komplikuje również sprawę. Dla oznaczenia równowagi należy przeprowadzić doświadczenia w warunkach bardziej precyzyjnych, niż stworzone przez nas.

### Działanie pary wodnej na fosfor wobec $CuO$ .

W związku z pracą niniejszą wykonane zostało przez p. Morgensterna jedno doświadczenie nad działaniem pary wodnej na fosfor wobec kontaktu z tlenku miedzi. Zestawienie aparatury było takie same, jak w doświadczeniach powyżej opisanych. Temperatura kontaktu wynosiła  $900^0$ .

W produktach reakcji znaleziono wodór w ilości nieco mniejszej od ilości, obliczonej według równania (2) ze znalezionej w odbieralnikach kwasu fosforowego (81%). Ilość  $P_2O_5$  znaleziona w odbieralnikach stanowiła jednak tylko niespełna 7% fosforu wprowadzonego do pieca, 54% fosforu weszło w skład kontaktu głównie w postaci fosforu miedzi, reszta przeszła niezmienną.

Jak widać,  $CuO$  zachowuje się zupełnie inaczej niż  $Fe_2O_3$ , jednak dla bliższego wyjaśnienia mechanizmu reakcji kontaktowej należy przeprowadzić badania systematyczne.

### RESUMÉ.

1) La réaction entre les vapeurs d'eau et de phosphore dans un tube et au contact de tessons de porcelaine est très lente même à la température de  $1000^0$ .

2) La vitesse de la réaction est beaucoup plus grande quand ces vapeurs passent au dessus d'un catalyseur en oxyde ferrique. Presque le total de l'oxyde phosphorique obtenu dans le procès se combine dans ce cas avec la substance du catalyseur.

Quand on remplace l'oxyde par du phosphate ferrique, une grande partie de l'oxyde phosphorique est retenue par le catalyseur au début de la marche.

Ce n'est qu'après la saturation de la substance du catalyseur par l'oxyde phosphorique, que les produits de la réaction contiennent l'hydrogène et l'oxyde phosphorique en quantités équivalentes.

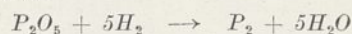
3) Au contact d'un catalyseur la réaction relativement lente à  $600^0$  atteint dès  $650^0$  une grande vitesse.

Les quantités du  $PH_3$  dans les produits de la réaction diminuent à mesure que l'on élève la température.

Le catalyseur en phosphate ferrique contenait après 15 séries d'essais:

$Fe_2O_3$	5,3%
$FeO$	42,0 „
$P_2O_5$	52,8 „

Le catalyseur précédent amorce aussi la réaction en sens inverse:



Un catalyseur en  $CuO$  absorbe au contact des vapeurs de  $P$  et de  $H_2O$  le phosphore avec lequel il se combine en formant des phosphures.

# Straty materiałowe i korozja aparatury przy odparowywaniu roztworów azotanu amonowego

Pertes en matériel et corrosion des appareils à la suite de la vaporisation de solutions d'azotate d'ammonium

L. WASILEWSKI i W. BĄDZYŃSKI

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego

(Komunikat 35. Dokończenie).

## 2. Odparowywanie roztworu $NH_4NO_3$ z dodatkiem kwasu fosforowego.

W związku z niskim punktem wrzenia kwasu azotowego nasuwała się myśl, czy  $ni_3$  byłoby korzystniej użyć do zakwaszania roztworów  $NH_4NO_3$  przed odparowaniem innego kwasu, mianowicie takiego, któryby możliwie nie nagryzał żelaza, a miał wyższy punkt wrzenia, niż kwas azotowy. Nie nadawałby się tutaj być może kwas siarkowy i nie nadawałyby się również kwasy organiczne, ze względu na silnie utleniający charakter roztworu. Z możliwych kwasów wybrano fosforowy i wykonano z nim parę doświadczeń.

Doświadczenie 22. 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  zakwaszono dodając 0,6893 g absolutnego kwasu orto-fosforowego. Po wprowadzeniu do kolby tej samej blachy żelaznej, którą używano w poprzednich doświadczeniach, odparowano roztwór do sucha, zbierając kondensat jak i poprzednio.

TABLICA 14.

Fractions	V kondens. w $cm^3$	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do 110°	260	—	0,0035
110°—120°	186	—	0,0108
120°—130°	68	—	0,0143
130°—140°	34	—	0,0214
140°—160°	30	—	0,0488
160°—180°	13	—	0,0445
180°—210°	8	0,0078	0,0533
Suma	599	0,0078	0,1966

Amoniak wydzielił się więc w ilości bardzo małej, również i kwasu azotowego niewiele uszło z roztworu.

Roztwór w czasie odparowywania nieco zmętniał, jednak otrzymany stop azotanu amonowego był barwy czysto białej.

Blacha żelazna nie straciła na wadze, przeciwnie zyskała mały przyrost.

Doświadczenie 23. 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3 + 0,5681$  g  $H_3PO_4$  (absol.)

TABLICA 15.

Fractions	V kondens. w $cm^3$	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do 110°	245	—	0,0018
110°—120°	206	—	0,0095
120°—130°	62	—	0,0119
130°—140°	32	—	0,0202
140°—180°	42	—	0,0583
180°—210°	11	0,0053	0,0386
Suma	598	0,0053	0,1403

Blacha żelazna zyskała mały przyrost wagi.

Jak widać z tych dwóch doświadczeń, zastosowanie kwasu fosforowego przy odparowywaniu roztworów azotanu amonowego pozwala osiągnąć jeszcze lepsze wyniki, niż przy użyciu kwasu azotowego.

TABLICA 16.

Nr. dośw.	Rodzaj kwasu	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g	Ubytek wagi blachy żel.
17	$HNO_3$	0,0144	0,3684	0,0001
23	$H_3PO_4$	0,0053	0,1403	0,0000

W tabelicy 16 zostały porównane wyniki dwóch doświadczeń: 1) najlepsze wyniki otrzymane przy zakwaszaniu kwasem azotowym i 2) wyniki przy zakwaszaniu kwasem fosforowym.

Przy zastosowaniu kwasu fosforowego otrzymaliśmy przeszło dwa razy mniejsze straty amoniaku i kwasu azotowego, blacha żelazna nie została zaatakowana przez kwas i w rezultacie otrzymaliśmy azotan amonowy barwy czysto-białej. W produkcie tym oczywiście znajduje się w całej ilości dodany kwas fosforowy (w postaci fosforanu amonowego). Zestawienie odnośne podaje wykres 7 na str. 84.

## 3. Odparowywanie roztworu $NH_4NO_3$ z dodatkiem kwasu siarkowego.

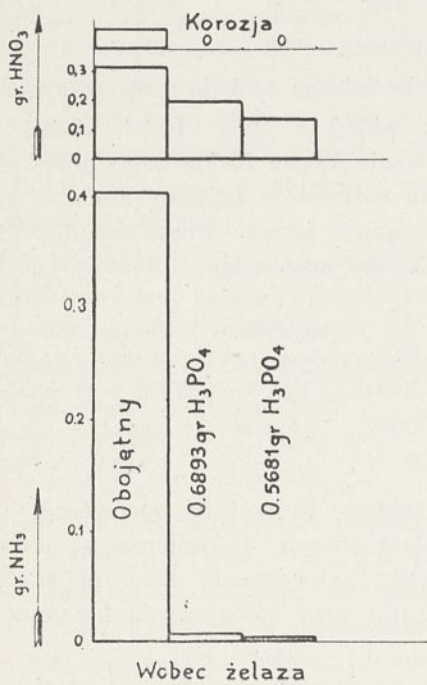
Doświadczenie 24. Do 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 0,3427 g absolutnego  $H_2SO_4$  i odparowano do sucha w obecności blachy żelaznej.

TABLICA 17.

Frakcja	$V \text{ cm}^3$	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do $110^\circ$	228	0,0340	—
$110^\circ$ — $120^\circ$	254	0,0337	—
$120^\circ$ — $160^\circ$	85	—	0,0288
$160^\circ$ — $180^\circ$	21	0,0340	0,0628
$180^\circ$ — $210^\circ$	10	—	0,1660
razem	598	0,1017	0,2576

Ubytek wagi blachy żelaznej = 0,2897 g.

Roztwór w miarę stężenia przybierał barwę brunatną i stawał się coraz mętniejszy. Otrzymany stały azotan amonu był nieczysty, barwy żółtawej. Ubytek wagi blachy żelaznej był tu większy, niż w wypadku odparowania obojętnego roztworu  $NH_4NO_3$  (0,1882 g). Żelazo zostało poważnie nadżarte.



Rysunek 7.

Doświadczenie 25. z blachą żelazną. Do 1 kg 40%-ego roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 0,6854 g  $H_2SO_4$  i odparowano do sucha w obecności blachy żelaznej.

TABLICA 18.

Frakcja	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do $110^\circ$	0,9050	—
$110^\circ$ — $120^\circ$	0,1044	—
$120^\circ$ — $130^\circ$	—	—
$130^\circ$ — $140^\circ$	—	0,2856
$140^\circ$ — $160^\circ$	—	0,2380
$160^\circ$ — $180^\circ$	—	0,0840
$180^\circ$ — $210^\circ$	—	0,1430
razem	1,0094	0,7506

Ubytek wagi blachy żelaznej = 6,0610 g.

Otrzymany azotan amonu jest barwy ciemno-brunatnej, straty amonjaku i kwasu azotowego są dwa razy większe, niż przy odparowaniu obojętnego roztworu, zaś ubytek wagi blachy żelaznej przeszło 30 razy większy.

Blacha została zgryziona w niektórych miejscach na wylot. Stąd wniosek, że kwas siarkowy nie może być stosowany do zakwaszania roztworów azotanu amonowego, gdyż albo bardzo mało zmniejsza straty amonjaku, albo też dodany w większej ilości, przyczynia się do ich zwiększenia, a równocześnie powoduje szybkie zniszczenie żelaza jako materiału naczynia. Spróbowaliśmy więc zastąpić kwas siarkowy kwaśnym siarczanem alkalicznym i w tym wypadku jednak otrzymaliśmy wyniki zupełnie niekorzystne.

TABLICA 19.

Dodatek	Strata $NH_3$	Strata $HNO_3$	Ubytek wagi blachy żelaznej
0,7 g $KHSO_4$	0,8029 g	0,9407 g	1,2507 g

Doświadczenie to dało więc wyniki daleko gorsze, niż odparowywanie obojętnego roztworu.

4. Odparowywanie roztworów  $NH_4NO_3$  z dodatkiem wyciągu superfosfatu.

Nawiązując do poprzednich doświadczeń, w których stosowano kwas fosforowy, jako dodatek do roztworów azotanu amonowego i których wyniki wskazują, że kwas fosforowy działa bardzo korzystnie, korzystniej jeszcze niż kwas azotowy, nasunęła się myśl, że być może udałoby się zastąpić dość drogi kwas fosforowy jakimś tańszym produktem przemysłowym, zawierającym kwas fosforowy, np. superfosfatem, lub jego wodnym wyciągiem.

Przyrządzono więc wyciąg wodny z superfosfatu, a to w ten sposób, że np. 150 g superfosfatu wyklócano z 350  $cm^3$  wody przez pół godziny, poczem sączono.

Analiza tego wyciągu dała następujące wyniki:

w 100  $cm^3$  wyciągu jest:

$P_2O_5$ rozpuszczalny w $H_2O$	6,20 g
$P_2O_5$ wolny	2,31 „
$CaO$	0,96 „
$SO_3$	0,78 „
Pozost. po wysuszeniu przesączu	11,10 „

Ze 100 g superfosfatu ekstrahuje się:  $P_2O_5$  rozp. 14,46,  $P_2O_5$  wolny 5,4;  $CaO$  2,25;  $SO_3$ , 1,82, suma stałej substancji 25,89 g.

50cm<sup>3</sup> tego wyciągu dodano do 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$ , w którym umieszczono, jak w poprzednich doświadczeniach blachę żelazną o powierzchni 330 cm<sup>2</sup>, poczem roztwór odparowano.

TABLICA 20.

Frakcja	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do 110°	0,0081	—
110°—120°	0,0051	—
120°—130°	—	0,0108
130°—140°	—	0,0130
140°—160°	—	0,0190
160°—180°	—	0,0149
180°—210°	0,0122	0,0628
Suma	0,0254	0,1205

Blacha żelazna po doświadczeniu wykazała przyrost wagi z powodu osiadania na niej niewielkich ilości osadu fosforanu wapnia, który powstał w ciągu doświadczenia z niewielkiej ilości dodanego wyciągu superfosfatu.

Okazało się, że wyciąg z superfosfatu może w zupełności zastąpić kwas fosforowy, jako dodatek do roztworów azotanu amonowego, gdyż zmniejsza znakomicie straty amoniaku i kwasu azotowego i pozwala uniknąć nagryzania materiału żelaznego.

W czasie odparowywania roztwór nieco mętnieje, ale stop otrzymany jest barwy czysto białej.

Wyciąg z superfosfatu posiada tę zaletę przed kwasem fosforowym, że jest znacznie tańszy.

##### 5. Odparowywanie roztworów $NH_4NO_3$ z dodatkiem soli alkalicznych kwasu fosforowego.

Oprócz wyciągu z superfosfatu wypróbowano także inne związki zawierające kwas fosforowy, mianowicie trójzasadowy fosforan sodowy  $Na_3PO_4$ , oraz dwuzasadowy fosforan wapniowy  $CaHPO_4$ .

Ponieważ jednak  $Na_3PO_4$  reaguje alkalicznie, więc po dodaniu go do roztworu  $NH_4NO_3$ , zakwaszono dodatkowo kwasem azotowym, poczem roztwór odparowano.

Wynikiem doświadczenia była stosunkowo znaczna strata  $NH_3$  i bardzo duży ubytek wagi blachy żelaznej. Otrzymany stop jest mocno zanieczyszczony tlenkami żelaza.

TABLICA 21.

Dodatek	Strata $NH_3$	Strata $HNO_3$	Ubytek wagi blachy
1 g $Na_3PO_4$ +0,45 g $HNO_3$	0,1694 g	0,1463 g	0,6222 g

Chociaż stężenie jonów wodorowych było tu dość znaczne, ażeby zatrzymać straty  $NH_3$  i przeprowadzić blachę w stan pasywny, jednakże na skutek obecności jonów sodowych w roztworze, przebieg odparowania był niepomysłny. Również niepomysłne wyniki wypadły przy zastosowaniu  $CaHPO_4$  z blachą żelazną.

TABLICA 22.

Dodatek	Blacha	Strata $NH_3$	Strata $HNO_3$	Ubytek wagi bl.
0,77 g $CaHPO_4$	żel.	0,2681 g	0,0744 g	0,6770

Jeżeli dodać do roztworu  $NH_4NO_3$  ten sam fosforan wapniowy z taką ilością  $HNO_3$ , ażeby mógł powstać ilościowy  $Ca(H_2PO_4)_2$ , wówczas wbrew spodziewaniu otrzymuje się sporą stratę amoniaku i kwasu azotowego i blacha żelazna zostaje silnie nadżarta.

Jeszcze mniej pomyślne wyniki otrzymano, dodając do roztworu  $NH_4NO_3$  fosforan wapniowy dwuzasadowy zakwaszony taką ilością kwasu fosforowego, jaka jest potrzebna, ażeby fosforan dwuzasadowy przeprowadzić w jednozasadowy. W tym wypadku strata amoniaku była znacznie większa, niż przy odparowywaniu obojętnego roztworu, kwas azotowy nie uchodził z parą, blacha żelazna jednak została nieco nadżarta.

TABLICA 23.

Dodatek	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g	Ubytek wagi blachy żelaz. w g
0,77 g $CaHPO_4$ + +0,36 g $HNO_3$	0,3219	0,1695	1:3302
0,390 g $CaHPO_4$ +0,28 g $H_3PO_4$	0,7605	0,0000	0,1034

Jak widać z wykonanych doświadczeń, fosforan wapniowy drugorzędowy nie nadaje się również do stosowania, jako dodatek do roztworów  $NH_4NO_3$  w celu obniżenia strat amoniaku.

Chodzi tutaj o wpływ, jaki wywiera obecność jonów metali alkalicznych, lub ziem

alkalicznych zarówno na szybkość przebiegu reakcyj, powodujących korozję naczynia, jak też i na szybkość hydrolizy azotanu amonowego.

### C Z Ę Ś Ć III.

#### Odparowywanie roztworu $NH_4NO_3$ wobec metali kwasoodpornych.

Po wykonaniu tych doświadczeń przystąpiono do zbadania, w jaki sposób będą wpływały na przebieg procesu odparowywania takie metale, które często stosuje się do budowy aparatury chemicznej, tak zw. metale kwasoodporne. Do doświadczeń użyto próbných odcinków blachy, które nam uprzejmie nadesłały firmy „Avesta Jernverks Aktiebolag” i „Krupp-Grusonwerk”. Pierwsze pod nazwą „Avesta 832”, drugie „V2A”.

#### 1. Odparowywanie roztworów $NH_4NO_3$ wobec blachy „Avesta 832”.

TABLICA 24.

Nr. doświad.	Rodzaj doświadczenia	Strata	Strata	Ubyt.
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g	wagi blachy Avesta
27	roztwór obojętny	0,0426	0	0,0140
28	roztw. kw. 0,1500 g $HNO_3$	0,0214	0,0106	0,0081
29	0,2661 g $HNO_3$	0,0201	0,0835	0,0012
30	0,4364 g $HNO_3$	0,0058	0,1857	0,0000
35	0,5018 g $HNO_3$	0,0041	0,2464	przyr. 0,0005
34	0,3800 g $H_3PO_4$	0,0164	0,0464	0,0162
36	0,8000 g $NH_3$	0,8763	0	0,0000

[Doświadczenia z Awestą 832: Blacha pojedyncza miała powierzchnię 330  $cm^2$ , czyli taką samą, jak żelazna w poprzednich doświadczeniach. Przed każdym doświadczeniem wkładano blachę do roztworu azotanu amonu w kolbie szklanej. Z Awestą wykonano siedem doświadczeń: jedno w roztworze obojętnym, cztery ze zmiennym dodatkiem kwasu azotowego, jedno z małym dodatkiem kwasu fosforowego i jedno z dodatkiem amonjaku.

Tablica 24 podaje zestawienie rezultatów tych doświadczeń. Widać z niej, że w roztworze obojętnym tracimy z roztworu przy odparowaniu w obecności Avesty nieco tylko więcej amonjaku (0,0486 g), niż przy odparowaniu w nieobecności blachy (0,0478 g) w naczyniu szklanem. Jak wiadomo z poprzedniego, wobec blachy żelaznej strata  $NH_3$  była 10 razy większa, niż w nieobecności blachy,

blacha żelazna wywierała więc wpływ w kierunku silnego wzrostu strat  $NH_3$ . Tymczasem Avesta nie powoduje większych strat  $NH_3$ , niż szkło. Blacha Avesta straciła nieco na wadze, a więc uległa nieco korozji, ale w stopniu dziesięciokrotnie mniejszym, niż blacha żelazna.

Widzimy dalej, że przez zakwaszenie roztworu kwasem azotowym straty amoniaku maleją w miarę dodawania coraz większej ilości kwasu do poszczególnych doświadczeń. Przy zakwaszaniu roztworu zaczynają jednak wchodzić w grę straty  $HNO_3$ , tak, że już przy dodatku kwasu 0,4364 g na 1 kg 40%-go roztworu, strata azotu w postaci amonjaku i kwasu azotowego jest większa, niż strata azotu w postaci amonjaku przy obojętnym roztworze. Natomiast ubytek wagi blachy Avesta maleje ze wzrostem kwasowości.

Dodatek kwasu fosforowego zamiast azotowego powoduje znakomite obniżenie strat  $NH_3$  i daje mniejsze straty  $HNO_3$ , jednakże Avesta jest w tym wypadku mniej odporna i traci na wadze nieco więcej, niż w roztworze obojętnym, a znacznie więcej, niż wobec kwasu azotowego.

Doświadczenie z dodatkiem amonjaku zamiast kwasu daje w rezultacie bardzo dużą stratę amonjaku. Oczywiście traci się całą daną ilość amonjaku wolnego, prócz niej zaś sporo amonjaku związanego.

Dla całości obrazu wykonano również odparowanie z dodatkiem kwasu siarkowego. Mianowicie odparowano do sucha 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  z 0,3427 g absol.  $H_2SO_4$ .

TABLICA 25.

Frakcja	V $cm^3$	Straty $NH_3$ w g	Straty $HNO_3$ w g
do 110°	232	0,0010	—
110°—120°	200	—	0,0022
120°—140°	108	—	0,0154
140°—160°	34	—	0,0165
160°—180°	14	0,0210	0,0890
180°—210°	10	0,0077	—
Suma	598	0,0227	0,1231

Ubytek wagi blachy Avesta = 0,0160 g.

Ubytek wagi blachy, jak również i strata azotu w postaci amonjaku i kwasu azotowego są tutaj większe, niż w wypadku odparowywania obojętnego roztworu.

Stąd wniosek, że kwas siarkowy nie nadaje się do zakwaszenia azotanu amonowego, gdyż nie zmniejsza wcale strat amonjaku, a nato-

miast powoduje zniszczenie materiału naczynia, podobnie jak i przy żelazie.

2. Odparowywanie roztworów  $NH_4NO_3$  wobec blachy Kruppa „V2A”

TABLICA 26.

Nr. doświad.	Rodzaj doświadczenia	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g	Ubyt. wagi blach V2A w g
31	roztwór obojętny	0,0662	0,0211	0,0129
32	0,1771 g $HNO_3$	0,0390	0,0542	0,0122
33	0,2661 g $HNO_3$	0,0219	0,0848	0,0006
34	0,4364 g $HNO_3$	0,0091	0,1981	0,0000
38	0,5018 g $HNO_3$	0,0054	0,2523	0,0018
40	0,3300 g $H_3PO_4$	0,0138	0,0408	0,0006
41	0,6080 g $H_3PO_4$	0,0040	0,0859	0,0012
37	0,8600 g $NH_3$	0,5820	0,0189	przyrost 0,0002

Wykonano z nią te same doświadczenia, co i z Avestą. Wyniki widać na tablicy 26.

W roztworze obojętnym tracimy nieco więcej amonjaku i kwasu azotowego, niż przy Aweste, natomiast ubytek wagi blachy jest cokolwiek mniejszy.

Dodatek kwasu azotowego zmniejsza znacznie straty amonjaku. W miarę zwiększenia tego dodatku maleje też i korozja (ubytek wagi blachy).

Zakwaszenie więc i tu jest korzystne, ale dodatek kwasu azotowego, taksamo jak w wypadku Avesty, nie powinien być duży (mniejszy niż 0,2 kg na 1000 kg 40%-owego roztworu azotanu amonu).

Kwas fosforowy nadaje się tu znakomicie do zastąpienia kwasu azotowego, gdyż, nie tylko wydatniej zmniejsza straty  $NH_3$ , ale daje też mniejsze straty  $HNO_3$ , powodując bardzo małą korozję.

Dla celów porównawczych przeprowadzono badania nad stratami amonjaku, w przypadku stosowania do odparowania amonjakałnego roztworu azotanu amonowego. W tym wypadku oczywiście mamy do czynienia ze znacznie większymi stratami amonjaku, aniżeli wówczas, gdy roztwór ten jest tak, lub inaczej zakwaszony.

#### CZĘŚĆ IV.

Odparowywanie roztworów  $NH_4NO_3$  w kociołku z żelaza lanego.

Do doświadczeń używano kociołka z żelaza lanego o pojemności 20 l. Kociołek był umieszczony w piecyku i ogrzewany od spodu bez-

pośrednio płomieniami palnika gazowego. Temperaturę roztworu mierzono termometrem, umieszczonym w tulejce zanurzonej w roztworze wewnątrz kociołka. Parę wyprowadzano z kociołka i kondensowano w chłodnicach. W otrzymanym kondensacie oznaczano zawartość amonjaku lub kwasu azotowego.

W porównaniu więc z poprzednimi doświadczeniami mamy tu do czynienia ze zmienionymi warunkami. W dotychczasowych doświadczeniach ciepło było przenoszone do roztworu przez szklaną ściankę kolby, a blacha metalowa była tylko zanurzona w roztworze. Teraz zaś ciepło jest przenoszone bezpośrednio przez metal do roztworu. Nawet przy bardzo umiarkowanym ogrzewaniu pewne przegrzewanie materiału żelaznego ma miejsce, fakt ten zaś nie pozostaje bez wpływu na odporność chemiczną żelaza.

W każdym razie te warunki doświadczenia bardziej odpowiadają warunkom stosowanym w technice, niż w poprzednich doświadczeniach.

W pierwszym doświadczeniu odparowano do sucha obojętny roztwór azotanu amonowego, w następnych przed odparowaniem dodawano do roztworu w kociołku pewne, coraz to większe ilości kwasu azotowego.

#### 1. Odparowanie roztworu azotanu amonowego obojętnego

Doświadczenie 41. 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  odparowano do sucha.

TABLICA 27.

Fracja	V cm <sup>3</sup>	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do 110°	1860	1,411	—
110°—120°	4500	1,282	—
120°—130°	980	0,094	—
130°—140°	680	0,007	—
140°—160°	520	—	3,432
160°—180°	220	—	3,240
180°—210°	200	—	0,720
Suma	8960	2,794	7,392

Początkowo do 140° uchodził z roztworu tylko amonjak, powyżej zaś 140° kwas azotowy. Biorąc pod uwagę stosunek molowy, uszło z roztworu więcej amonjaku, niż kwasu azotowego.

Otrzymany azotan amonu był barwy brązowej od zawartości tlenków żelaza. Oznaczenie wykazało, że azotan amonu zawierał 3,22 g żelaza, pochodzącego z nagryzienia przez roztwór ścian kociołka.

Doświadczenie 42. 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  + 4,7 g  $HNO_3$  absolutnego.

TABLICA 28.

Frakcja	V cm <sup>3</sup>	Strata	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	1400	0,456	—
110°—120°	4240	1,004	—
120°—130°	1300	0,115	—
130°—140°	600	—	0,014
140°—160°	520	—	0,624
160°—210°	380	—	1,049
Suma	8440	1,575	1,687

Azotan amonu był brunatny i zawierał 5,309 g związanego żelaza.

Doświadczenie 43. 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  + 9,4 g  $HNO_3$  absolutnego.

TABLICA 29.

Frakcja	V cm <sup>3</sup>	Strata	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	2100	0,668	—
110°—120°	3760	0,681	—
120°—130°	1300	0,041	—
130°—140°	580	—	0,153
140°—180°	680	—	1,550
180°—210°	140	—	0,600
Suma	8560	1,390	2,303

Doświadczenie 44. 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  + 15 g  $HNO_3$  absolutnego.

TABLICA 30.

Frakcja	V cm <sup>3</sup>	Strata	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	2210	0,208	—
110°—120°	3740	0,194	—
120°—130°	1440	0,066	—
130°—140°	600	—	0,068
140°—160°	450	—	0,107
160°—180°	220	—	0,360
180°—210°	150	—	0,240
Suma	8790	0,468	0,775

Azotan był barwy brunatnej i zawierał 20,8 g żelaza.

Doświadczenie 45. 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  + 25 g  $HNO_3$  absolutnego.

TABLICA 31.

Frakcja	V cm <sup>3</sup>	Strata	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	2500	—	—
110°—120°	4300	0,811	—
120°—135°	1660	0,215	—
135°—160°	820	0,142	—
160°—180°	280	0,107	—
180°—210°	180	0,196	—
Suma	9740	1,471	0,000

Azotan amonu barwy brunatnej, zawierał 58,3 g żelaza.

Wyniki pięciu powyższych doświadczeń są zestawione w tablicy 32.

TABLICA 32.

Odczyn	Strata		Ilość skoro- dowanego żelaza w g
	$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g	
Obojętny	2,794	7,392	3,2
4,7 g $HNO_3$	1,575	1,687	5,3
9,4 g $HNO_3$	1,390	2,303	8,3
15,0 g $HNO_3$	0,468	0,775	20,8
25,0 g $HNO_3$	1,471	—	58,3

Jak widać z niej, dodatek kwasu azotowego przyczynia się do zmniejszenia się strat amonjaku i kwasu azotowego podczas odparowywania. Z drugiej strony jednak im większy jest ten dodatek, tem silniejsze jest nagryzanie materiału naczynia. Równocześnie widać pewien brak regularności, mianowicie nadspodziewanie wysoka jest cyfra strat  $HNO_3$  w dośw. 43 i cyfra straty  $NH_3$  w dośw. 45. Zachowanie się zatem w tych warunkach żelaza lanego w stosunku do azotanu amonowego jest zupełnie inne, niż zachowanie się blachy żelaznej w warunkach podanych w doświadczeniach poprzednich.

## 2. Odparowywanie roztworów azotanu amonowego z dodatkiem $H_3PO_4$ .

Doświadczenie 46. Do 14 kg 40%-go roztworu azotanu amonowego dodano 11,2 g absol.  $H_3PO_4$  i odparowano do sucha.

TABLICA 33.

Frakcja	V cm <sup>3</sup>	Strata	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	1400	0,135	—
110°—120°	3600	0,340	—
120°—130°	1500	0,117	—
130°—140°	650	0,041	—
140°—160°	500	0,017	—
160°—180°	220	0,015	—
180°—210°	170	0,107	ślady
Suma	8040	0,772	ślady

Otrzymany azotan amonu był śnieżno-biały i nie zawierał zupełnie rdzy.

Jak widać z tablicy 33, strata amonjaku jest prawie 4 razy mniejsza, niż przy odparowywaniu roztworu obojętnego. Kwasu azotowego uchodzą jedynie ślady. Wyniki doświadczenia są więc zupełnie pomyślne.



### 3. Odparowywanie roztworu $NH_4NO_3$ z dodatkiem wyciągu superfosfatu.

W następnym doświadczeniu zamiast kwasu fosforowego dodano do roztworu  $300\text{ cm}^3$  wyciągu z superfosfatu, przygotowanego w sposób poprzednio opisany. Wyciąg ten zawiera w  $1\text{ cm}^3$   $0,06\text{ g}$  rozpuszczalnego kwasu fosforowego (w tem  $0,023\text{ g}$  wolnego kwasu fosforowego).

W  $300\text{ cm}^3$  jest więc około  $18\text{ g}$  rozpuszczalnego kwasu fosforowego  $P_2O_5$ . Ponieważ zaś do doświadczenia używamy  $14\text{ kg}$   $40\%$ -go roztworu  $NH_4NO_3$ , czyli około  $6\text{ kg}$  azotanu amonowego, więc na każdy kilogram azotanu amonowego wypada około  $3\text{ g}$  rozpuszczalnego kwasu fosforowego (w tem około  $1\text{ g}$  wolnego  $P_2O_5$ ). Przy poprzednich doświadczeniach w szkle wobec blachy żelaznej stosowano dodatek  $1\text{ g}$  wolnego kwasu fosforowego na  $1\text{ kg}$  azotanu amonu.

TABLICA 34.

Fracja	$V\text{ cm}^3$	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do $110^\circ$	1180	0,100	—
$110^\circ$ — $120^\circ$	3300	0,220	—
$120^\circ$ — $130^\circ$	1130	0,071	—
$130^\circ$ — $140^\circ$	470	0,028	—
$140^\circ$ — $160^\circ$	470	0,038	—
$160^\circ$ — $180^\circ$	160	0,019	—
$180^\circ$ — $210^\circ$	160	0,133	ślady
Suma	6870	0,609	ślady

Otrzymany stop azotanu amonowego jest zupełnie biały i zawiera jedynie ślady żelaza w postaci fosforanu. Jak widać z tablicy 34, straty  $NH_3$  są przeszło cztery razy mniejsze, niż przy odparowaniu obojętnego roztworu, kwasu azotowego zaś nie tracimy wcale. Doświadczenie więc wypadło zupełnie pomyślnie. Wyciąg z superfosfatu działa również dobrze, jak i czysty kwas fosforowy, posiadając równocześnie przewagę taniości i dostępności.

Doświadczenie 48. Do  $14\text{ kg}$   $40\%$ -go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano  $200\text{ cm}^3$  wyciągu z superfosfatu, poczem odparowano do sucha.

TABLICA 35.

Fracja	$V\text{ cm}^3$	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do $110^\circ$	1160	0,294	—
$110^\circ$ — $120^\circ$	3310	0,382	—
$120^\circ$ — $130^\circ$	1130	0,082	—
$130^\circ$ — $140^\circ$	480	0,033	—
$140^\circ$ — $160^\circ$	470	0,011	—
$160^\circ$ — $180^\circ$	160	0,061	—
$180^\circ$ — $210^\circ$	160	0,098	ślady
Suma	6870	0,961	ślady

Otrzymany stop był zupełnie biały. Przy wyrąbywaniu jednak stopu z kociołka okazało się, że w dolnej warstwie jest on barwy kremowej, a przy rozpuszczaniu kawałków z tej warstwy w wodzie powstaje mętny roztwór. Po zbadaniu okazało się, że zanieczyszczenie to składa się z fosforanu wapniowego i żelazowego. Fosforan żelazowy powstał z żelaza, które uległo korozji, mała zaś część żelaza pochodzi z samego wyciągu z superfosfatu. Mianowicie w  $200\text{ cm}^3$  wyciągu było  $0,150\text{ g}$  żelaza.

Po odjęciu zatem tej ilości żelaza w niniejszym doświadczeniu będziemy mieli następującą korozję.

Suma  $Fe$  zawartego w azotanie amonu =  $1,972\text{ g}$   
 Ilość  $Fe$  wprow. w  $200\text{ cm}^3$  wyc. z super. =  $0,150$   
 Ilość  $Fe$  pochodząca z korozji naczynia =  $1,822\text{ g}$

Wyniki doświadczeń 47 i 48 w porównaniu z odparowaniem obojętnego roztworu ilustruje tablica 36.

TABLICA 36.

Nr. dośw.	Dodatek wyc. z sup.	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g	Korozja w g $Fe$
I (obojętny)	—	2,794	7,392	3,22
47	300	0,609	ślady	niebadana
48	200	0,961	ślady	1,822

W  $200\text{ cm}^3$  wyciągu z superfosfatu, jakie dodano do roztworu azotanu amonowego przed odparowaniem jest  $7,35\text{ g}$  wolnego  $H_3PO_4$  oraz  $9,77\text{ g}$   $H_3PO_4$  związanego, czyli na  $1\text{ kg}$  odparowanego do sucha azotanu amonowego wypada  $1,2\text{ g}$  wolnego  $H_3PO_4$ , oraz  $1,6\text{ g}$   $H_3PO_4$  związanego.

Jeżeli przyjmujemy, że kwas fosforowy związany występuje całkowicie w postaci  $Ca(H_2PO_4)_2$  to znajdziemy, że w  $1000\text{ cm}^3$  wyciągu jest  $3,89 \cdot \frac{56}{142} = 1,53\text{ g}$   $CaO$ . Tę ilość wapnia można strącić jako siarczan obliczoną ilością kwasu siarkowego ( $2,68\text{ g}$ ) przy czem zostanie zwolniona równoważna ilość  $H_3PO_4$ . W ten sposób wyciąg zostaje wzbogacony prawie trzykrotnie w wolny kwas fosforowy, gdyż z początkowej zawartości  $2,31\text{ g}$  osiągniemy  $6,20\text{ g}$  wolnego  $P_2O_5$  w  $100\text{ cm}^3$ .

W pierwszej serii czterech doświadczeń użyto do wzbogacania wyciągu w  $H_3PO_4$  nieco mniejszej ilości  $H_2SO_4$ , niżby wynikało z obliczenia, mianowicie około  $75\%$  tej ilości teoretycznej. Sposób postępowania był nastę-

pujący: Do wrzącego wyciągu dodawano obliczoną ilość  $H_2SO_4$ , ogrzewano dla lepszego strącenia  $CaSO_4$ , gips odfiltrowywano, a przesączem zadawano roztwór azotanu amonowego przeznaczony do odparowania.

Doświadczenie 49. Do 12 l 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 250  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu wzbogaconego w wolny  $H_3PO_4$  przez dodatek 5,6 g  $H_2SO_4$  (o c. wł. 1, 84), poczem odparowano do sucha.

TABLICA 37.

Frakcja	V $cm^3$	Straty	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	2330	0,108	—
110°—120°	3820	0,082	—
120°—130°	1260	—	0,074
130°—140°	520	—	0,074
140°—160°	480	—	0,114
160°—180°	200	—	0,072
180°—210°	200	—	—
Suma	8810	0,190	0,334

Strata amonjaku jest tu znacznie mniejsza, niż w doświadczeniu 47, w którym użyto wprawdzie więcej wyciągu z superfosfatu, ale niezakwaszonego kwasem siarkowym.

Korozja:

Suma Fe zawartego w  $NH_4NO_3$  po odpar. = 1,425 g  
 Ilość Fe wprowadz. z 250  $cm^3$  wyc. z sup. = 0,188 g  
 Ilość Fe pochodząca z korozji naczyń = 1,237 g

Doświadczenie 50. Do 14 kg roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 200  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu wzbogaconego w wolny  $H_3PO_4$  przez dodatek 4,5 g  $H_2SO_4$ .

TABLICA 38.

Frakcja	V $cm^3$	Straty	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	2860	0,105	—
110°—120°	3100	0,057	—
120°—130°	1360	0,014	—
130°—140°	500	—	0,012
140°—160°	520	—	0,053
160°—180°	180	—	—
180°—210°	180	0,080	—
Suma	8700	0,256	0,065

Otrzymany stop azotanu jest śnieżno-biały.

Korozja:

Suma Fe zawartego w  $NH_4NO_3$  po odpar. = 0,766 g  
 Ilość Fe wprowadz. z 200  $cm^3$  wyc. z sup. = 0,150 g  
 Ilość Fe pochodząca z korozji naczyń = 0,616 g

W miarę zmniejszenia dodatku wyciągu z superfosfatu, korozja maleje, straty amonjaku nieco wzrastają.

Doświadczenie 51. Do 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 150  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu, który wzbogacono uprzednio w wolny  $H_3PO_4$  przez dodatek 3,37 g  $H_2SO_4$ .

TABLICA 39.

Frakcja	V $cm^3$	Straty	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	1920	0,118	—
110°—120°	4580	0,165	—
120°—130°	980	0,038	—
130°—140°	540	0,027	—
140°—160°	520	0,046	—
160°—180°	200	0,069	ślady
180°—210°	200	0,132	ślady
Suma	8940	0,595	ślady

Korozja:

Suma Fe zawartego w  $NH_4NO_3$  po odpar. = 0,512 g  
 Ilość Fe wprowadz. ze 150  $cm^3$  wyc. z sup. = 0,112 g  
 Ilość Fe pochodząca z korozji naczyń = 0,400 g

Korozja zmniejszyła się w dalszym ciągu, straty amonjaku nieco wzrosły. Jeżeli porównać niniejsze doświadczenie z 47-em, to okaże się, że chociaż w 47-em doświadczeniu zastosowano dwa razy większy dodatek wyciągu z superfosfatu, niż w 51-em, to jednak strata  $NH_3$  w 47-em doświadczeniu była nawet nieco większa, niż w 51-em.

Doświadczenie 52. Do 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 100  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu, wzbogaconego uprzednio w wolny  $H_3PO_4$  przez dodatek 2,25 g  $H_2SO_4$ .

TABLICA 40.

Frakcja	V $cm^3$	Straty	
		$NH_3$ w g	$HNO_3$ w g
do 110°	2540	0,112	—
110°—120°	3380	0,184	—
120°—130°	1200	0,189	—
130°—160°	660	0,172	—
160°—180°	200	0,152	—
180°—210°	200	0,189	ślady
Suma	8180	0,998	ślady

Korozja:

Suma Fe zawartego w  $NH_4NO_3$  po odpar. = 0,531 g  
 Ilość Fe wprowadz. ze 100  $cm^3$  wyc. z sup. = 0,075 g  
 Ilość Fe pochodząca z korozji naczyń = 0,456 g

W tym wypadku korozja była nieco większa, niż w doświadczeniu 51, pomimo, że zastosowano tutaj większy dodatek wyciągu z superfosfatu.

W doświadczeniach 49, 50, 51, 52 wzbogaciliśmy wyciąg z superfosfatu w wolny kwas fosforowy przez dodatek pewnej stałej ilości kwasu siarkowego na każde 100  $cm^3$  wyciągu.

Kwas siarkowy dodawany był jednak w ilości nieco mniejszej, niż teoretycznie potrzeba było dla strącenia wapnia, zawartego w wyciągu, z obawy, ażeby nie wytworzył się jakikolwiek nadmiar wolnego kwasu siarkowego, którego korodujące działanie w stosunku do materiału żelaznego zostało stwierdzone.

W ostatnich czterech doświadczeniach, wbrew obawom, korozja była znacznie mniejsza, niż przy użyciu samego wyciągu z superfosfatu bez dodatku siarkowego.

Wyniki tych doświadczeń ilustruje wykres Nr. 8 oraz tablica 41, w której dla porównania, przytoczono też wyniki odparowania obojętnego roztworu.

TABLICA 41.

Nr. dośw.	Dodatek wyciągu z superfosf. wzbogaconego w wolny $H_3PO_4$ w $cm^3$	Straty $NH_3$ w g	Straty $HNO_3$ w g	Korozja w g Fe rozp.
47 (oboj.)	—	2,794	7,392	3,220
52	100	0,998	ślady	0,456
51	150	0,595	ślady	0,400
50	200	0,256	0,065	0,616
49	250	0,190	0,334	1,237

W następnej serii doświadczeń podwyższyliśmy więc dodatek  $H_2SO_4$  o 25%, osiągając w ten sposób teoretyczną ilość  $H_2SO_4$  w stosunku do wapnia zawartego w wyciągu z superfosfatu.

Doświadczenie 53. Do 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 250  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu wzbogaconego w wolny  $H_3PO_4$  przez dodatek 7,0 g  $H_2SO_4$  (c. wł. 1,84), poczem odparowano do sucha.

TABLICA 42.

Frakcja	V $cm^3$	Straty $NH_3$ w g	Straty $HNO_3$ w g
do 110°	1900	0,070	—
110°—120°	4520	0,049	—
120°—130°	860	—	0,036
130°—140°	660	—	0,102
140°—160°	440	—	0,146
160°—180°	180	—	0,113
180°—210°	180	—	0,072
Suma	8740	0,119	0,469

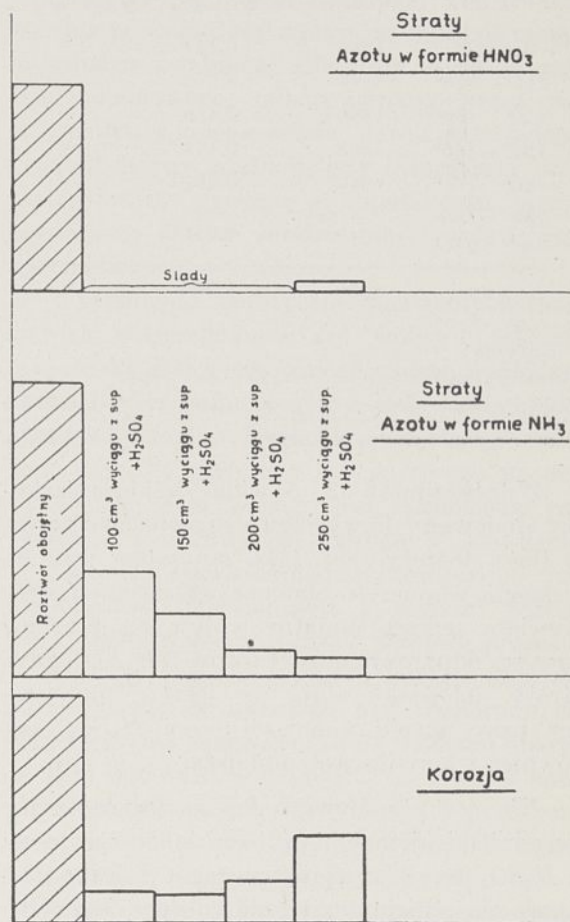
Korozja:

Suma Fe zawartego w  $NH_4NO_3$  po odpar. = 0,540 g  
 Ilość Fe w prowadz. z 250  $cm^3$  wyciągu = 0,187 g  
 Ilość Fe pochodząca z korozji naczyń = 0,353 g

Jak widać, po zwiększeniu nawet dodatku  $H_2SO_4$  do wyciągu z superfosfatu korozja jest bardzo mała, a straty amonjaku znikome.

Doświadczenie 54. Do 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 150  $cm^3$  wyciągu

Wykres VIII



Rysunek 8.

z superfosfatu wzbogaconego w wolny  $H_3PO_4$  przez dodatek 4,21 g  $H_2SO_4$  (1.84), poczem odparowano do sucha.

TABLICA 43.

Frakcja	V $cm^3$	Straty $NH_3$ w g	Straty $HNO_3$ w g
do 110°	2560	0,039	—
110°—120°	3380	0,031	—
120°—130°	1200	—	—
130°—160°	660	—	0,079
160°—180°	200	—	0,030
180°—210°	200	0,060	—
Suma	8200	0,130	0,109

Korozja:

Suma Fe zawartego w  $NH_4NO_3$  po odpar. = 0,459 g  
 Ilość Fe wprowadz. z wyc. z superf. = 0,112 g  
 Ilość Fe pochodząca z korozji = 0,347 g

Doświadczenie 55. Do 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  dodano 100  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu wzbogaconego w wolny  $H_3PO_4$  przez dodatek 2,81 g  $H_2SO_4$  (c. wł. 1,84), poczem odparowano do sucha.

TABLICA 44.

Fracja	V $cm^3$	Straty $NH_3$ w g	Straty $HNO_3$ w g
do 110°	1360	0,117	—
110°—120°	3880	0,312	—
120°—130°	1360	0,168	—
130°—140°	580	0,111	—
140°—160°	540	0,209	—
160°—180°			
180°—210°	340	0,389	—
Suma	8060	1,306	—

Korozja:

Suma Fe zawartego w $NH_4NO_3$ po odpar.	= 0,378 g
Ilość Fe wprowadz. z wyc. z superf.	= 0,075 g
Ilość Fe pochodząca z korozji	= 0,303 g

Z doświadczeń 53 i 54 widać, że kwas siarkowy, dodawany do wyciągu z superfosfatu nawet w ilości teoretycznej, jaka potrzebna jest do strącania wapnia i uwolnienia związanego  $H_3PO_4$ , wywiera jednak dodatni wpływ na przebieg procesu odparowania roztworów  $NH_4NO_3$ , gdyż straty amonjaku stają się jeszcze mniejsze, niż przy użyciu mniejszej ilości  $H_2SO_4$ , jak również i korozja jest mniejsza.

Nie jest to bynajmniej sprzeczne z poprzednimi ujemnymi próbami laboratoryjnymi z  $H_2SO_4$ , lecz jest wynikiem tego, że kwas siarkowy nie istnieje tu w stanie wolnym, lecz tylko w strąconym  $CaSO_4$ , który wydziela się, a wyciąg z superfosfatu zostaje wzbogacony w wolny kwas fosforowy.

W trakcie doświadczeń zauważono też, że używany do doświadczeń Chorzowski azotan zawiera niewielkie ilości  $Ca(NO_3)_2$ . Przy dodawaniu wyciągu z superfosfatu do roztworu azotanu amonowego przed odparowaniem, następowało zmętnienie wywołane wytrąceniem fosforanu wapniowego. Oczywiście skutkiem tego ta część wolnego kwasu fosforowego była stracona dla celów, do jakich była przeznaczona.

Oznaczenie wykazało zawartość 0,024%  $CaO$  w azotanie amonu. Wynika z tego, że do wyciągu z superfosfatu można dodać równoważną ilość kwasu siarkowego w odpowied-

nie nadmiarze bez obawy, że w roztworze będzie występował wolny  $H_2SO_4$ .

Ponieważ do doświadczeń używano za każdym razem 6 kg azotanu amonowego o zawartości  $6 \times 0,024 \times 10 = 1,44$  g  $CaO$ , więc równoważna ilość  $H_2SO_4$  wynosi dla każdego doświadczenia  $1,44 \cdot \frac{98}{56} = 2,52$  g  $H_2SO_4$ .

Ponieważ w ciągu doświadczeń okazało się, że dodatek  $H_2SO_4$  do wyciągu z superfosfatu przed użyciem tego ostatniego przy odparowywaniu roztworów azotanu amonowego, wywiera pożądany wpływ w kierunku zmniejszenia strat amonjaku i kwasu azotowego, oraz zmniejszenia korozji w stopniu wydatniejszym, niż to czyni sam wyciąg z superfosfatu, postanowiono w następnym doświadczeniu powiększyć ilość dodawanego kwasu siarkowego do tego stopnia, ażeby w roztworze azotanu amonowego pozostawało nieco wolnego kwasu siarkowego.

Doświadczenie 56. Do 100  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu dodano 7,80 g  $H_2SO_4$  (c. wł. 1,84) odsączono  $CaSO_4$ , a filtratem zaprawiono 14 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$ , który następnie odparowano do sucha.

Według wyliczenia, z 7,8 g  $H_2SO_4$  pozostanie w roztworze 2,6 g wolnego  $H_2SO_4$ .

TABLICA 45.

Fracja	V $cm^3$	Strata $NH_3$ w g	Strata $HNO_3$ w g
do 110°	1920	0,076	—
110°—120°	3240	0,070	—
120°—140°	2100	0,083	—
140°—160°	560	0,014	—
160°—180°	200	0,045	—
180°—210°	200	0,219	—
Suma	8120	0,507	—

Korozja:

Suma Fe zawartego w $NH_4NO_3$ po odpar.	= 0,694 g
Ilość Fe wprowadz. ze 100 $cm^3$ wyc. z sup.	= 0,075 „
Ilość Fe pochodząca z korozji naczynia	= 0 619 g

Doświadczenie 56 można porównywać z 55, ponieważ tu i tam dodano jednakową ilość 100  $cm^3$  wyciągu z superfosfatu, tylko w doświadczeniu 56 dodano kwasu siarkowego w nadmiarze. Straty amonjaku (0,507 g) są tu mniejsze, niż w doświadczeniu 55 (1,306 g), natomiast korozja jest dwukrotnie większa.

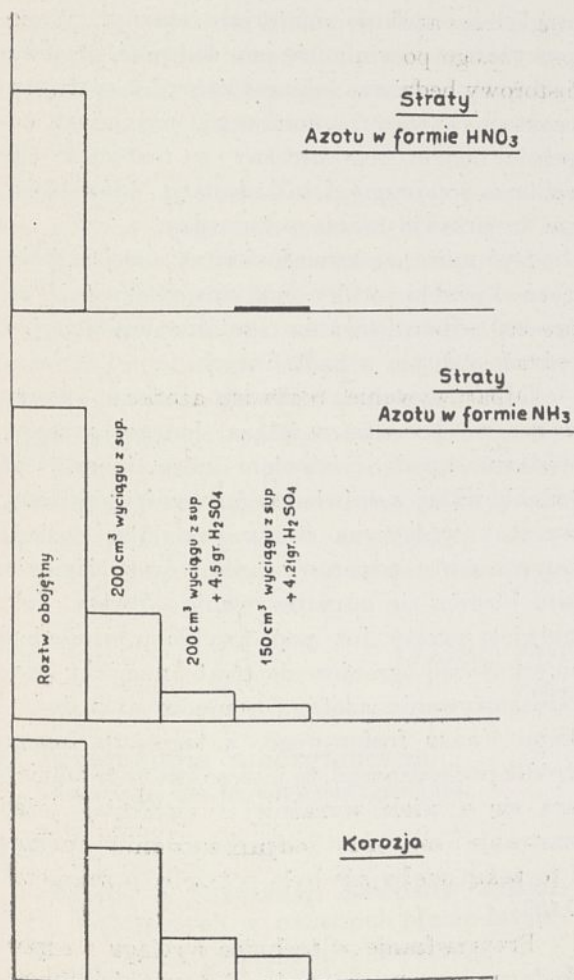
Zestawienie wyników doświadczeń z wyciągiem z superfosfatu

TABLICA 46.

Nr. dośw.	Dodatek	Straty $NH_3$ w g	Straty $HNO_3$ w g	Korozja w g Fe
41.	Roztw. $NH_4NO_3$ obojętny			
	bez dodatków	2,794	7,392	3,220
48.	z dod. 200 $cm^3$ wyciągu z superfosfatu	0,961	ślady	1,822
50.	z dod. 200 $cm^3$ wyciągu z superf. + 4,5 g $H_2SO_4$	0,256	0,065	0,616
44.	z dod. 150 $cm^3$ wyciągu z superf. + 4,21 g $H_2SO_4$	0,130	0,109	0,347

Ilustrację do tablicy 46 stanowi wykres 9.

Wykres IX.



Rysunek 9.

Widać z tablicy 46, jak wielkie korzyści osiąga się, odparowując roztwory azotanu amonowego, zakwaszonego niewielkim dodatkiem wyciągu z superfosfatu.

Odniesione w ten sposób korzyści obejmują nie tylko zmniejszenie strat amoniaku i kwasu azotowego prawie do zera, ale także prawie 10-ciokrotne zmniejszenie korozji. Ten ostatni czynnik posiada duży wpływ na czystość otrzymywanego produktu. Obojętny roztwór azotanu amonowego, odparowywany przez nas w kociołku z lanego żelaza, dawał nam zawsze produkt barwy rdzawej, gdy tymczasem przy zastosowaniu wyciągu z superfosfatu otrzymywaliśmy zawsze śnieżno biały azotan, prawie niezawierający żelaza.

Wyjaśnienie teoretyczne omawianych tutaj zjawisk, w szczególności zaś wpływu, jaki na te zjawiska wywierają jony alkaliczne, względnie ziem alkalicznych, mogłoby być następujące. Zjawisko korozji, t. j. zjawisko niszczącego działania ośrodka płynnego lub gazowego na powierzchnię ciała stałego jest niezmiernie powszechne i nadzwyczaj zgubne w skutkach.

Nad tem zjawiskiem przeprowadzono już wielką ilość doświadczeń i podano szereg teorii, usiłujących wyświecić przebieg procesu.

Niestety jednak, zjawisko korozji daje się zaobserwować w układach tak różnorodnych i przebiega tak rozmaicie, że wyjaśnienia oparte na zbyt ogólnych podstawach nie dałyby nam przynajmniej narazie tych korzyści praktycznych, jakich powinniśmy oczekiwać i żądać od hipotezy, czy też teorii naukowej.

W szczególnym naszym wypadku mamy do czynienia w rezultacie z rozpuszczaniem się żelaza w ogrzewanym roztworze azotanu amonowego.

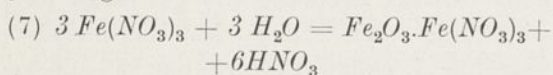
W pierwszym rzędzie mamy tutaj reakcję tworzenia się jonów kwasowych, następnie mamy reakcję pomiędzy kwasowymi jonami, a metaliczną powierzchnią i powstawanie soli żelaza i wreszcie mamy reakcję zamiany atomowego wodoru na gazowy. Na tem się jednak jeszcze nie kończą procesy w tym wypadku zachodzące. Jeśli chodzi o blachę żelazną, dostatecznie czystą, to jony kwasu azotowego w pewnych warunkach wywołują pasywność powierzchni metalowej, tak, że korozja takiego żelaza w kwaśnym ośrodku zostaje ograniczona, część jonów wodorowych zostaje zużyta na zachowanie pasywnego stanu metalu, część

zaś, wystarczająca do tego, powoduje cofanie się hydrolizy azotanu amonowego i powstrzymanie tym sposobem uchodzenia  $NH_3$ .

W wypadku żelaza lanego, zjawisko przebiega już inaczej, gdyż powierzchnia metalu jest o wiele mniej czysta, tworzą się w wielkiej liczbie ogniw lokalne pomiędzy obecnym w żelazie węglem zgrafitowanym, oraz innymi zanieczyszczeniami, a czystym żelazem i oczywście żelazo idzie do roztworu. Wobec tego mamy jeszcze reakcję tworzenia się  $Fe(NO_3)_3$ .

Jak stwierdzono jednak doświadczalnie azotan żelazowy w wodnych roztworach jest trwały tylko w niższych temperaturach do około  $106^\circ$ . Przy dalszym ogrzewaniu rozpoczyna się rozkład hydrolityczny utworzonego  $Fe(NO_3)_3$ .

Ten rozkład zwiększa się bardzo powoli do  $115^\circ$  i dopiero powyżej tej temperatury następuje gwałtowny przebieg najprawdopodobniej według równania



przyczem powstający kwas azotowy dystyluje wraz z wodą. Taki, a nie inny przebieg potwierdzają również poczynione przeliczenia. Tem właśnie należy sobie tłumaczyć fakt, że w obecności żelaza, podczas odparowywania azotanu amonowego, w dystylatach pojawia się po amonjaku w znacznie większych ilościach kwas azotowy, czego nie obserwuje się przy odparowywaniu roztworów tej soli z naczyń szklanych.

Przez dodatek do roztworu azotanu amonowego, kwasu fosforowego, zjawisko korozji metalu podczas odparowywania ma już inny charakter. Kwas fosforowy, jakkolwiek słabo zjonizowany, jednak powstrzymuje hydrolizę  $NH_4NO_3$  i ułatwia się amonjaku. Z drugiej jednak strony oddziałuje widocznie hamującą swą niedysocjowaną częścią na szybkość przebiegu którejś z omawianych reakcyj. Fakt, że ilość, straconego  $HNO_3$  przy odparowywaniu roztworu  $NH_4NO_3$  w obecności żelaza, zmniejsza się po dodaniu pewnej ilości  $H_3PO_4$ , pozostaje w ścisłym związku z korozją. Im większa jest bowiem korozja, tem więcej tworzy się azotanu żelazowego przedewszystkiem przy temperaturach niższych. Przy temperaturze podwyższonej następuje hydrolityczny rozkład azotanu żelaza i tworzą się zasadowe sole żelaza, a kwas azotowy natomiast dystyluje do odbieralnika.

Ciekawą rolę jonów alkalicznych lub ziem alkalicznych, których obecność niszczy działanie kwasu fosforowego, zarówno ochronne przeciwko korozji, jak i hamujące ze względu na wydzielający się amonjak i kwas azotowy, można wyjaśnić na tej samej podstawie. Alkalia mianowicie i ziemie alkaliczne wiążą w wyższym stopniu, aniżeli amonjak, kwas fosforowy i, ułatwiając tym sposobem ułatwienie się amonjaku a zatem i korozję żelaza, przyczyniają się do powstawania większej ilości azotanu żelazowego, który znowóż przy podniesieniu temperatury roztworu zachowuje się jak wspomniano.

Pozatem fosforany alkaliczne w wodnych roztworach silnie hydrolizują, np. fosforan sodowy, który między innymi dodatkami próbowaliśmy stosować przy odparowywaniu roztworów  $NH_4NO_3$  hydrolizuje w 98% przy  $t = 24^\circ$  i  $V = 25 l$ . W wyniku tej hydrolizy powstaje dobrze zdysocjowany wodorotlenek sodowy, który rozkłada  $NH_4NO_3$  z wydzieleniem  $NH_3$ , względnie atakuje materiał żelazny. Wobec powyższego powinno się przewidywać, że kwas fosforowy będzie zapobiegał korozji w roztworze czystego azotanu amonowego, natomiast zupełnie będzie bezskuteczny w roztworze np. azotanu sodowego. I tak niestety, doświadczenie to przewidywanie potwierdza.

Być może, że kwas fosforowy nie jest jedynym kwasem, który wpływa korzystnie na proces odparowywania azotanu amonu, jest jednak jednym z najtańszych.

Odparowywanie roztworu azotanu amonowego w kociołku z żelaza lanego przeprowadzano pod ciśnieniem normalnym. Jak jednak widać z doświadczeń w części pierwszej, wybitny wpływ na straty amonjaku posiada temperatura odparowywania, oraz ciśnienie, pod którym się odparowywanie odbywa. Jakkolwiek przeto już pod zwykłym ciśnieniem uzyskuje się ograniczenie strat amonjaku przy odparowywaniu azotanu amonowego z dodatkami kwasu fosforowego, z tego czy innego źródła pochodzącego, to jeszcze straty te zmniejszą się o wiele wyraźniej i wybitniej, jeżeli zastosuje się przy odparowywaniu próżnię i to taką, ażeby nie było potrzeby przekraczać  $140^\circ$ .

Przyrządzanie w technice wyciągu z superfosfatu nie nastęrczy żadnych trudności. Superfosfat zadany wodą w stosunku 3 cz. wag.

superfatu na 7 cz. wag. wody trzeba będzie wymieszać, lub wyklócić w mieszalniku na zimno, poczem masa powinna się odstać. Zużyty superfosfat osiadzie na dnie, klarowny zaś wyciąg, przeniesiony do oddzielnego naczynia, należy ogrzewać prawie do wrzenia i dodać kwasu siarkowego w stosunku 2,8 kg w przeliczeniu na 100%, na każde 100 l wyciągu. Strąca się gips, od którego po odstaniu łatwo można oddzielić wyciąg wzbogacony w wolny kwas fosforowy.

Na 100 kg azotanu amonowego, zawartego w roztworze należy dodać 25 l wyciągu z superfosfatu, rachując na pierwotny wyciąg, przed zadaniem go kwasem siarkowym, gdyż przy traktowaniu wyciągu kwasem siarkowym na gorąco następuje częściowe odparowanie. Do przygotowania 25 l wyciągu wzbogaconego w wolny  $H_3PO_4$  potrzeba 13,5 kg superfosfatu, oraz 0,7 kg kwasu siarkowego 100%-ego. Czyli na każde 1000 kg azotanu amonowego, zawartego w roztworze, zużycie superfosfatu wynosi 13,5 kg, oraz kwasu siarkowego 0,7 kg.

Przy dziennej produkcji, wynoszącej np. 100 t azotanu amonowego, trzeba przygotować dziennie tylko 2,5 m<sup>3</sup> wyciągu z superfosfatu.

W zysku natomiast otrzymamy: zaoszczędzenie strat amonjaku w ilości 0,445 kg  $NH_3$  100 %-owego, 1,215 kg kwasu azotowego 100%-go i całkowitą ilość kwasu fosforowego, wprowadzonego do roztworu na każde 1000 kg azotanu amonowego. Ponadto zaś uzyskamy znaczne przedłużenie okresu używalności aparatury wyparnej, a temsamem amortyzacji urządzenia, dzięki prawie dziesięciokrotnie zmniejszonej korozji naczyń, oraz piękny, barwy śnieżno-białej produkt, zawierający znacznie mniej tlenku żelaza, niż azotan amonowy,

odparowywany według dotychczasowych sposobów.

#### STRESZCZENIE.

Azotan amonowy w roztworze wodnym ulega pewnym procesom rozkładowym podczas odparowywania. W podniesionej temperaturze uchodzi część amonjaku, natomiast pozostały roztwór działa korodująco na ścianki metalowego naczynia. Przeprowadzono szereg systematycznych doświadczeń nad wielkością strat amonjaku, kwasu azotowego i korozji metalowych naczyń wyparnych, oraz zbadano szczegółowo warunki, w jakich te straty mają miejsce.

Stwierdzono, że jeśli chodzi o naczynia z lanego żelaza, to kwas fosforowy, dodany w bardzo małych ilościach do roztworu, zapobiega zupełnie zadowalająco zarówno stratom amonjaku i kwasu azotowego, jak też i wybitnie (10-krotnie) zmniejsza stopień korozji.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Über die beim Abdampfen von salpetersaurem Ammon vorkommenden Materialverluste sowie die Korrosion von Apparaturteilen.

Wässrige salpetersaure Ammoniaklösung unterliegt während des Abdampfens gewissen Zersetzungsprozessen. Bei höheren Temperaturen entweicht ein Teil des Ammoniaks, während die übrigbleibende Lösung eine korrodierende Wirkung auf die metallischen Gefässwände ausübt.

Es wurde eine Reihe systematischer Untersuchungen über die Grösse der Verluste von Ammoniak und Salpetersäure sowie über die Korrosion der metallischen Abdampfgefässe ausgeführt und es wurden die Bedingungen, unter welchen diese Verluste stattfinden, im einzelnen untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei gusseisernen Abdampfgefässen ein gewisser Zusatz von Phosphorsäure in befriedigender Weise den Verlusten vom Ammoniak und Salpetersäure vorbeugt und gleichzeitig die Korrosion bedeutend (bis auf ein zehn mal kleineres Ausmass) einschränkt.

## Dział sprawozdawczy.

Documentantion.

### 2. Technologia nieorganiczna.

Technologie des matières anorganiques.

Jerzy PFANHAUSER.

#### Postępy w fabrykacji nawozów sztucznych fosforowych w ostatnich pięciu latach.

W zeszycie 1 „Przemysłu Chemicznego” r. b. w sprawozdaniu pod powyższym tytułem w rozdziale „Maszyny i aparatura” nie nadmienilem

o ciekawym nowym systemie komór reakcyjnych do fabrykacji superfosfatu, wynalazku inż. Józefa Zathey'a ze Lwowa<sup>1)</sup>, zmiennym tem, że opróżnianie komór reakcyjnych odbywa się przez kolejne odrywanie się od całej masy poszczególnych

<sup>1)</sup> Pat. niem. 496431. z 23.4.30.

Chem. Ztg. 54. 84 (1930).

Chem. Fabrik, 3. 229, (1930).

Fut. Düngem. Ind. 24 (1930).

brył superfosfatu o wadze kilkudziesięciu *kg* (dzięki specjalnemu urządzeniu zasów, zaopatrzonych z lewej i prawej strony w naciągnięte druty, które podczas wyciągania zasowy wrzynają się w masę superfosfatu) i rozsypywanie; wskutek nagłego opadnięcia własnym ciężarem na znajdującą się u spodu lej, na proszek, oraz na mniejsze lub większe kawałki. Zjawisku temu towarzyszy jednoczesne intensywne odparowanie i przewietrzenie produktu (powierzchnia leja wynosi parę  $m^2$ ). Z leja dostaje się rozdrobniony superfosfat na transporter, który na pewnej przestrzeni przechodzi przez kanał z przeciwprądem powietrza z kompresora, przez co produkt traci resztę zbędnej wilgoci i gazów, a jednocześnie się studzi.

Dowcip tego systemu polega na tem, że świeżo przerobionego superfosfatu nie ścina się mechanicznie nożami (przez co częściowo traci on swą delikatną porowatą strukturę, tworząc w miejscu zetknięcia z nożem masę mazistą), lecz wskutek spadku z pewnej wysokości na płaszczyznę nachyloną pod kątem  $50-60^\circ$  do poziomu, rozsypuje się na proszek i kawałki, zachowując w dalszym ciągu pierwotną strukturę.

Koszt instalacji (w porównaniu z najnowszymi systemami o tej samej pojemności) jest czterokrotnie niższy. Czas opróżniania wynosi  $40 \text{ t/godz}$  z możliwością maksymalną przyspieszenia opróżniania do  $10 \text{ t/min}$ . Otrzymany produkt gotowy, przedstawia pulchny, syplki i lekki proszek o c. g.  $0,8-0,9$ . Do obsługi instalacji potrzebny jest jeden człowiek, najwyżej dwóch. Siła mechaniczna dla transportera pod komorą około  $0,6 \text{ KWh/10 t}$  superfosfatu.

Urządzenie tego systemu, zainstalowane przez Tow. Zakł. Chem. Sp. Akc. „Strem”, przerobiło dotychczas  $25000 \text{ t}$  superfosfatu z fosforytów różnej proveniencji jak: Gaffsa, M'Dilla, Kalaa Djerda, Kosseir, rosyjskich, polskich (niezwiskie), Pebble i Constantine — z jaknajlepszym wynikiem.

## 11. Tłuszcze, woski, pokosty, lakiery i farby olejne

Graisses, cires, vernis, laques, couleurs à l'huile.

**Sztuczne żywice.** — E. FOSTER Co. — Pat. am. 1756251.

Mieszaninę mocznika (np. 15 cz.), bezwodnika kwasu ftalowego (np. 15 cz.) i aldehydu mrówkowego (np. 60 cz. formaliny 37 — 40%-wej) ogrzewa się pod ciśnieniem, następnie podparowuje się do gęstości syropu i suszy w  $50^\circ$ . Masa wysuszona ostatecznie na powietrzu w ciągu 3 — 4 tygodni tworzy produkt klarowny o wygładzie szkła. Zamiast mocznika można stosować tiomocznik, zamiast zaś formaldehydu paraformaldehyd. Do

mieszaniny reagującej można wreszcie wprowadzić zamiast bezwodnika kwasu ftalowego inne kwasy aromatyczne lub kwasy alifatyczne względnie ich bezwodniki, np. kwas benzoesowy, cytrynowy, octowy, propionowy, mlekowy, salicylowy, winowy, szczawiowy, kwasy garbnikowe i t. p.

K. D.

**Produkty kondensacji fenolowej.** — ECON. FUSE a. MFG. Co. — Pat. am. 1737917.

Mieszaninę fenolu, aldehydu mrówkowego i kwasu mrówkowego ogrzewa się w ciągu 1 — 2 *godz* do wrzenia pod zwrotną chłodnicą. Po oddzieleniu wody zapomocą dekantacji albo dystalacji w próżni otrzymuje się żywicę (rezol), która zahartowana przez ogrzanie do  $70-120^\circ$  przemienia się w lak (rezyt), produkt przezroczysty o wygładzie bursztynu.

K. D.

**Otrzymywanie żywic i laków gliptalowych.** — COMP. FRANC. POUR L'EXPLOIT. DES PROCÉDÉS THOMSON-HOUSTON. — Pat. franc. 679035.

Glicerynę (130 cz.) miesza się w  $110^\circ$  z bezwodnikiem kwasu ftalowego (148 cz.) i kalafonią (320 cz.), poczem ogrzewa się stopniowo do  $260-290^\circ$  w ciągu 15 — 20 *godz*. Otrzymana żywica, produkt o temperaturze płynności  $100-120^\circ$ , odznacza się łatwą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach oirganicznych.

Zmieniając stosunek wagowy gliceryny, bezwodnika ftalowego i kalafonji, otrzymuje się żywice o różnej temperaturze płynności. Zamiast kalafonji można wprowadzać do stopu żywicę damarową, kopal i t. p. materiały. Z otrzymanych produktów uzyskuje się przez rozpuszczanie w organicznych rozpuszczalnikach lakiery. Do rozpuszczenia nadają się mieszaniny alkoholu i octanu etylowego, benzolu, octanu butylowego i alkoholu amyłowego i t. p. Lakiery zabarwia się odpowiednimi barwnikami pigmentowymi.

K. D.

**Otrzymywanie produktów kondensacji z mocznika i formaldehydu.** — FABRIQUE DE PRODUITS DE CHIMIE ORGAN. DE LAIRE. — Pat. franc. 779321.

W celu otrzymania laków miesza się na gorąco mocznik lub jego pochodne, aldehyd mrówkowy (względnie produkty jego polimeryzacji) i węglany metali: *Zn*, *Pb*, *Bi*, lub *Ti*. — Przykład: mocznik (60 cz.) rozpuszcza się w formalinie (300 cz. 30%-wej formaliny) i zadawszy mieszaninę węglanem cynku (1 — 2 cz.) ogrzewa się do wrzenia. Po osączeniu i odparowaniu wody w próżni wlewa się masę w formy. Po zestaleniu lak podlega hartowaniu w  $50-60^\circ$ . Otrzymane produkty odznaczające się twardością na zimno i przezroczystością.

K. D.