

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE

NR. 7.

LWÓW, LIPIEC 1920.

ROCZNIK IV.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 7: W. Płużański i E. Kwiatkowski: O nasz program gospodarczy w sprawie azotowej, str. 97. — Dr. inż. Walenty Dominik: Otrzymywanie siarczanu amonowego z węgla amonowego i gipsu. (Dokończenie), str. 106. — Wiadomości bieżące, str. 112.

W. PŁUŻAŃSKI I E. KWIATKOWSKI.

## O NASZ PROGRAM GOSPODARCZY W SPRAWIE AZOTOWEJ <sup>1)</sup>.

„PAŃSTWO CHOCIAŻ W NATURALNYCH SKARBACH OBFITUJĄCE, BEZ POTRZEBNYCH PRZECIĘ MANUFaktur Y FABRYK ALBO UBOŻUCHNYM BĘDZIE, ALBO PRZYNAMNIEY TAK BEZWŁADNYM, ŻE SIĘ W NIEUCHRONNĄ NAPĘDZA RUINĘ“.

*Różne uwagi Warszawskiego Towarzystwa Fizyczno-Chemicznego z roku 1769.*

### I. Znaczenie sprawy azotowej.

Z wielu stron powtarzany aksjomat, że Polska może się ostać w historii jedynie jako państwo silne i samodzielne, nabiera tem więcej cech pewnika, im bardziej dookoła mnożą się trudności i powikłane sploty przeciwstawnych interesów. Zarazem likwidująca się obecnie wojna wszechświatowa wykazała jaknajdobitniej, że pozytywnym czynnikiem siły jest nie tylko i nie przede wszystkim siła liczebna, fizyczno-militarna narodu, ale raczej jego siły moralne i zdolności organizacyjne, poziom jego cywilizacji, techniki i gospodarstwa społecznego. W ubiegłym okresie kilkoletnich zmagających największych

<sup>1)</sup> Nadesłane przez Państwową Radę Chemiczną.

potęg świata mieliśmy możliwość obserwować, jak stale punkt ciężkości walki przesunął się z dziedziny „militaryzmu“ na zagadnienia gospodarczo-techniczne, aż w końcu zapasy obu walczących obozów sprowadziły się niejako wyłącznie do dylematu, kto zdoła więcej i prędzej produkować, kto dłużej zdoła przetrwać w systemie gospodarstwa zamkniętego.

Siła orężna Polski została stworzoną szybko i z podziwu godną energią. Jakby zaklęte, wyrastają z pod ziemi hufce wojenne, by zetrzeć doszczętnie stygmat przemocy i gwałtu rozbiorów, by przywrócić dawną sławę imienia polskiego. Obecnie musi powstać druga armja, cywilna, walcząca o naszą niezależność gospodarczą, zdolna do realizowania programu ekonomicznego z taką samą konsekwencją i siłą, z jaką program polityczny realizuje armja orężna, armja, która rozwojem techniki i produkcji zdoła oprzeć byt państwa na granitowych podstawach, która zdoła odrobić stuletnie zaniedbania i przeciwności, wynikłe z faktu niewoli. I w tym wypadku, analogicznie jak w działaniach frontowych, decydującym czynnikiem powodzenia jest uświadomienie zagadnień najważniejszych i podstawowych, skupienie w tych określonych kierunkach największej sumy wysiłku i energii, a więc działanie wedle określonego, konsekwentnie przemyślanego planu.

W dotychczasowej, zorganizowanej działalności naszych czynników rządowych i społecznych przejawia się wyraźnie jedynie tylko program odbudowy przedwojennego a zniszczonego za czasów okupacji przemysłu polskiego. Jeżeli i w tym kierunku rezultaty są niezbyt imponujące, to dążność ujmowania w ręce polskie naszych olbrzymich źródeł energii, jako najważniejszego regulatora całokształtu spraw polityczno-przemysłowych, zaledwie wyraźniej zaczyna się zarysowywać. Najbardziej jednak mglistą i nieuchwytną w programie gospodarczym i przemysłowym Polski jest sprawa stworzenia i wszechstronnego rozwoju nowych gałęzi produkcji, przedewszystkiem zaś tych, które w zmienionych warunkach samodzielności politycznej wysunęły się logicznie na plan pierwszy, których rozwoju zdawałaby się domagać sama oczywistość.

W szeregu tych zagadnień — wedle naszego przekonania — jedno z naczelnych miejsc zajmuje t. zw. sprawa azotowa, czyli sprawa produkcji i zastosowania związków azotowych. Motywy, które nakazują podkreślenie tej sprawy, jako jednego z najaktualniejszych i najdonioślejszych zagadnień, domagających się bezwzględnie szybkiej i szerokiej realizacji, opierają się na niezmiernie wielkiej użyteczności tych związków. Najjaskrawsze nawet ilustrowanie tej użyteczności nie jest jednak w stanie dostatecznie wyraźnie określić istotnie wielkiego znaczenia gospodarczego tych związków, ich stosunku do dobrobytu najszerzych warstw ludności, do utrwalenia niezależności gospodarczej, a nawet bezpośrednio i politycznej państwa, do rozwoju szeregu innych, ważnych gałęzi przemysłu i t. p. Jednakże krótki choćby przegląd zagadnień, związanych ściśle ze sprawą azotową, pozwoli nam może na

pewne określenie jej znaczenia i uświadomienie, że jest to sprawa, dla której zrealizowania warto poświęcić dużo energii i nakładów, że odwrotnie, zaniedbanie jej musi prowadzić nieuchronnie do krachu gospodarczego, jeżeli już nie do zachwiania bytem państwa.

Ogólnie można wszystkie związki azotowe, mające znaczenie przemysłowe, sprowadzić do trzech zasadniczych typów, mianowicie:

1. kwasu azotowego i jego soli, czyli azotanów,
2. amonjaku i soli amonowych,
3. cyjanamidów.

Połączenia te znajdują w nowoczesnej technice bardzo szerokie zastosowanie, a przede wszystkim: wielkie ilości kwasu azotowego, azotanów i soli amonowych stosuje się w produkcji materiałów wybuchowych, jak kwas pikrynowy, melinit, ekrazyt, nitrogliceryna i dynamit, trotyl i piorunian rtęci, proch bezdymny, proch czarny i t. zw. „bezpieczne materiały wybuchowe“ dla celów górniczych. Ta produkcja, rozwinięta w czasie wojny na olbrzymią skalę, wiąże więc bezpośrednio sprawę azotową z zagadnieniem bezpieczeństwa państwa, zaopatrzenia armji oraz z rozwojem eksploatacji górniczej. Następnie kwas azotowy i jego pochodne odgrywają pierwszorzędną rolę w przemyśle barwików syntetycznych, przy produkcji sztucznego jedwabiu, w fabrykacji kwasu siarkowego metodą komorową i t. p. Sole amonowe i amonjak są niezbędne w przemyśle elektrotechnicznym, w farbiarstwie, w preparatyce farmaceutycznej, przy cynkowaniu, cynowaniu, lutowaniu, przy wyrobie preparatów fotograficznych; ponadto znacznych ilości tych połączeń wymaga wytwarzanie lodu sztucznego i zimna w fabrykach parafiny, w chłodniach dla konserwowania ryb i artykułów spożywczych, w końcu sody metodą amonjaka i t. p.

Najpoważniejsze jednak znaczenie posiadają połączenia azotowe, jako najcenniejsze, szeroko stosowane nawozy sztuczne, wywierające decydujący wpływ na stopień kultury rolnej, a więc na zagadnienia żywienia ludności w najcięższych okresach, na wywóz produktów spożywczych, rozwój cukrownictwa, krochmalni i t. p., a więc także na stan waluty państwowej.

Już obecnie należy wskazać i podkreślić, że gdyby np. rząd niemiecki w pierwszym roku wojny nie zdobył się na postanowienie rozstrzygnięcia sprawy azotowej w całej jej rozciągłości jednym, zdecydowanym i śmiałym cięciem, gdyby stał na stanowisku tak chwiejnym, na jakim my do tej pory w tej sprawie stoimy, to mimo celowego nagromadzenia znacznych zapasów saletry chilijskiej przed wypowiedzeniem wojny, byłby zmuszony prawdopodobnie już w drugim roku wojny kapitulować. Można to łatwo zrozumieć, gdy się pamięta, że przemysł materiałów wybuchowych nie może istnieć bez najważniejszego surowca, t. j. związków azotowych, że brak tych soli hamuje istnienie przemysłu barwików syntetycznych, a więc i pośrednio przemysłu włókienniczego, że 1 kg związanego azotu, jak podaje Dr. Caro w „Die

Stickstofffrage in Deutschland“, podnosi średnio produkcję żyta o 25 kg, pszenicy o 15 kg, owsa o 20 kg, ziemniaków o 100 kg, jęczmienia o 25 kg i t. d.

Czyż wolno nam przechodzić „do porządku“ wobec takiego doniosłego zagadnienia? Czyż wolno pozostawić rozstrzygnięcie i zrealizowanie takiego problemu na los przypadku lub powolnej, nieświadomej ewolucji, może na los obcej inicjatywy?

Własna produkcja materiałów wybuchowych, szczególnie wobec położenia geograficznego Polski i możliwości odcięcia od zachodu, wydaje nam się postulatem o charakterze bezwzględnej konieczności. Szeroki rozwój gospodarczy i przemysłowy, wiążący się ściśle z kwestją azotową, będzie miernikiem siły polskiej, czynnikiem budzącym szacunek wobec niej, albo odwrotnie — przy niedorozwoju — powodem lekceważenia i stale podsycanych pretensji. Ale ponad tem wszystkim góruje znaczenie sprawy azotowej, jako najistotniejszego współczynnika rozwoju produkcji rolnej.

Najcięższy i najdotkliwszy kryzys przechodzi państwo w dziedzinie stosunków aprowizacyjnych, państwo posiadające około 70% ludności rolniczej! Znany jest powszechnie fakt, że b. Kongresówka wykazywała deficyt w dziedzinie produkcji rolnej, a należy z największym naciskiem uświadomić, że najcenniejszy śpichrz — Wielkopolska i Pomorze — stoją obecnie jeżeli nie pod znakiem upadku produkcji, to w każdym razie, pod znakiem cofania się wysokiej kultury rolnej. Fakty te, jak i współzależna od nich konieczność sprowadzania w chwili obecnej wielkich ilości zboża i mąki z zagranicy, wywołująca katastrofalny spadek naszej waluty, wynikają w znacznej mierze z braku nawozów sztucznych, a przede wszystkim azotowych. Cały obraz wyników produkcji rolnej oraz stan gospodarczy Polski uległby zasadniczej zmianie, gdybyśmy zdołali dostarczyć rolnikom choćby najkonieczniejsze ilości związków azotowych. Z kraju, cierpiącego głód i niedostatek stalibyśmy się nie tylko państwem, które własną produkcją stale pokrywa całkowite własne zapotrzebowania, ale nawet w Europie zajęlibyśmy wybitne stanowisko eksportowe na tem polu.

Aby te ważne twierdzenia nie zdały się przesadnymi, przytaczamy garść charakterystycznych cyfr.

I tak zbiór z hektara w cetnarach metrycznych w różnych dzielnicach Polski przedstawiał się następująco w ostatnich latach przedwojennych <sup>1)</sup>:

	Żyto	Pszenica	Ziemniaki	Buraki cukrowe
Poznańskie	19.3	23.6	186.9	329.2
Kongresówka	10.7	12.3	97.0	182.0
Galicja	8.7	9.4	67.4	156.6
Litwa i Białoruś	7.3	9.5	64.4	—
Ukraina	10.7	13.1	67.4	161.0

<sup>1)</sup> Tabela opracowana wedle danych Dr. I. Kosińskiego.

Olbrzymia różnica rezultatów, jaka rysuje się między Poznańskiem a innymi dzielnicami dawnej Polski musi każdego uderzyć w oczy. Nawet bujne i żyzne ziemie Ukrainy w produkcji swej stoją na znacznie niższym szczeblu, a Galicja, Litwa i Białoruś nie osiągają nawet połowy rezultatów. Stan ten jednak staje się zupełnie zrozumiałym, gdy przytoczymy, że na 1 hektar:

Kongresówka	zużywała	rocznie	nawozów	azot.	5.0 kg
Galicja	"	"	"	"	2.6 "
Wielkopolska	"	"	"	"	52.0 "

Wedle danych, zaczerpniętych z wydawnictwa Ministerstwa Rolnictwa i Dóbr Państwowych, w latach 1909—1913 średnio uprawiano w b. Królestwie i b. Galicji żyto i pszenicę, jęczmień, owies, ziemniaki i buraki cukrowe na obszarze 8,213.000 hekt. Zrozumiałem więc będzie, jakby wyglądał nasz bilans gospodarczy i handlowy, gdybyśmy przez stosowanie nawozów azotowych zdołali na tym choćby obszarze podnieść produkcję rolną do norm poznańskich, a więc podwoić ją. Jednakże wyniki, osiągnięte przed wojną w Poznańskiem, nie są ostatnim wyrazem techniki rolniczej i wedle ścisłych prób, przeprowadzonych w Belgii i w Niemczech można faktycznie osiągnąć produkcję z 1 ha:

dla żyta		3.000 kg	=	30	cet.	metr.
" pszenicy	4.000 — 4.500	"	=	± 42,5	"	"
" jęczmienia brow.	3.500 — 3.600	"				
" " pastew.	4.000 — 4.400	"				
" owsa	4.000 — 4.500	"				
" ziemniaków	30.000 — 32.000	"	=	± 310	cet.	metr.

Wyniki te opierają się znowu głównie na intensywnym i racjonalnym stosowaniu nawozów azotowych, obok innych jak fosforowe i potasowe. Dostarczenie więc rolnictwu polskiemu odpowiedniej ilości związków azotowych jest koniecznością i pierwszym obowiązkiem państwa, gdyż nie tylko zwiększyłyby znakomicie samo przez się produkcję zboża i okopowych, lecz także wskutek zwiększenia ilości paszy wpłynęłyby na podniesienie hodowli, a co zatem idzie, zwiększyłyby ogólnie intensywność gospodarki i podniosłyby dobrobyt całej ludności.

## II. Źródła związków azotowych.

Od czasu, gdy badania chemiczne wykazały, jak wielką rolę w budowie, wzroście i życiu roślin odgrywają połączenia azotowe, racjonalna gospodarka zrodziła troskę i konieczność ciągłego uzupełniania azotu w glebie. Tylko niektóre rośliny, jak np. strączkowe, posiadają własność i zdolność wchłaniania azotu wprost w powietrze; również nie wystarcza azot nawozu

naturalnego, szczególnie przy prymitywnych metodach przechowywania i stosowania go, lub naturalnie np. z opadami atmosferycznymi do gleby wprowadzany. Niewielkie znaczenie też, w stosunku do olbrzymiego zapotrzebowania, posiadają zarówno organiczne nawozy azotowe, jak mączka rogowa, z krwi, skór, odpadki wełny i t. p., jak i metody asymilowania azotu powietrza dla roślin przy pomocy pewnych drobnoustrojów. Czyste hodowle tych bakterji, znajdujące się w handlu pod nazwą „nitraginy“ i t. p. nie znalazły jednak szerszego zastosowania choćby z tego powodu, że wymagane są tu dokładne analizy gleby i kwalifikowana praca.

Zarówno dla rolnictwa, jak i dla wszystkich wymienionych gałęzi przemysłu posiadają natomiast największe znaczenie, jako surowce:

- 1) naturalne, kopalne związki azotowe,
- 2) azot, zawarty przedewszystkiem w węglu, torfie oraz w innych naturalnych produktach organicznych palnych,
- 3) azot powietrza.

W grupie pierwszej najpoważniejsze znaczenie osiągnęły znane złoża chilijskie saletry sodowej (azotanu sodowego). W porównaniu z niemi podrzędna już tylko rolę odgrywają niewielkie pokłady saletry w Venezueli, Columbji, Sycylii, Egipcie, Afryce południowej, lub ubogie jakościowo kopalnie we wschodniej Kalifornji, albo tokańskie „suffioni“, źródła, zawierające obok kwasu borowego siarczany amonu i magnezu, wkońcu karnalit stassfurcki.

Jak wspomniano już, jedynie produkcja saletry w Chili miała i ma poważne światowe znaczenie. W roku 1913-ym istniało tam około 160 fabryk saletry, zużywających rocznie 60.000 wagonów węgla i zatrudniających 40.000 robotników, przyczem produkcja saletry wynosiła 2.700.000 ton. Jest ona zarówno surowcem dla fabrykacji kwasu azotowego, jak i w bezpośrednim użyciu dobrym nawozem azotowym, stosowanym bardzo chętnie przez rolników. Jednakże wielu znawców zapewnia, że należy się poważnie liczyć z szybkim wyczerpaniem złóż chilijskich. I tak w r. 1898 oblicza Kaeger, że mogą one być już w ciągu lat 24-ch wyczerpane przy eksploatacji 2.5 miljona ton rocznie; Campana, przyjmując roczną produkcję na 30.5 miljona cetnarów metrycznych prorokuje w roku 1900 istnienie kopalniom chilijskim na lat 52, a Sempers w r. 1904 na lat 44. Obojętną jest zresztą data ostatecznego wyczerpania złóż saletry w Chili, natomiast liczyć się poważnie należy z tem, że to źródło nie zapewnia ludzkości trwałego pokrycia zapotrzebowania związków azotowych. Dla nas specjalnie dołączają się dwa względy, które nakazują szukać raczej innych możliwości i dróg rozwiązania t. zw. sprawy azotowej, niż oparcia jej na dowozie saletry chilijskiej. W razie bowiem jakiegokolwiek zatargu zbrojnego, Polska szczególnie łatwo może być odcięta od dostawy zamorskiej saletry, a następnie w chwilach kryzysu gospodarczego i walutowego dowóz wielkich ilości saletry działałby jeszcze

bardziej deprymująco na stan waluty. Ilustruje to najdobitniej porównanie cen za wagon 10-tonowy saletry przed wojną, i obecnie. Mianowicie, gdy w roku 1914 wagon ten kosztował okragło 1.200 rubli, dziś uwzględniając najniższą ofertę należałoby zapłacić z górą 200.000 Mkp.<sup>1)</sup> Przy zapotrzebowaniu dziesiątków tysięcy wagonów, trzeba by więc płacić za saletrę chilijską zawrotnie wysokie wprost kwoty.

Jednakże na podstawie długoletnich prac i doświadczeń praktycznych wielu uczonych i techników możemy wykazać, że istnieją i inne drogi produkcji związków azotowych, umożliwiające rozporządzanie dowolnymi ilościami wszystkich typów tych połączeń, niezależnie od dowozu saletry chilijskiej.

Przedewszystkiem należy wskazać na węgiel kamienny, brunatny, torf i t. p., jako cenne surowce dla produkcji połączeń azotowych. Zawartość azotu w węglu jest stosunkowo niewielka, a mianowicie, jak podaje E. Schilling :

węgle górnośląskie zawierają średnio	1.37% azotu
„ angielskie „ „	1.45% „
„ westfalskie „ „	1.50% „

Jeżeli się jednak zważy, że roczna produkcja węgla na kuli ziemskiej doszła w ostatnich latach już do olbrzymiej cyfry okragło 1.400 milionów ton, to możemy łatwo ocenić poważne znaczenie tego źródła. Gdyby bowiem praktycznie uzyskać średnio tylko 0.8% azotu z całego węgla, to rozporządzalibyśmy rocznie okragło 11.000.000 ton azotu związanego, czyli 70 milionami ton saletry sztucznej. Przedstawia to — jak obecnie — wartość przeszło 1½ miljarda funtów sterlingów i przewyższa blisko 30-krotnie obecną produkcję renomowanych złóż chilijskich.

Obecnie jednak zaledwie  $\frac{1}{50}$  część wydobytego węgla przerabia się w sposób racjonalny, przyczem uzyskuje się w t. zw. produktach ubocznych częściowo i związki azotowe, przeważnie w postaci soli amonowych. Te racjonalne metody zużycia węgla, które pozwalają na najekonomiczniejsze wyzyskanie jego energii cieplnej, równocześnie z przewartościowaniem cennej substancji chemicznej węgla, opierają się o zasadę odgazowania, czyli suchej destylacji, albo o zasadę całkowitego zgazowania w odpowiednio skonstruowanych generatorach gazowych. Metodę tę uważa wybitny znawca sprawy azotowej i twórca nowych metod syntetycznych prof. Mościcki za najekonomiczniejszą i zasługującą na najszerszy rozwój. „Istotą bowiem jej jest“ — jak pisze prof. Mościcki w klasycznym memorjale opracowanym na życzenie Głównego Urzędu Zaopatrzenia Armji w październiku 1919 r. — „że polega jedynie tylko na racjonalnem wyzyskaniu węgla i nie zużywa dla samej produkcji azotu ani energii, ani surowców“. W tem też faktycznie leży jej wielka doniosłość zarówno z punktu widzenia gospodarczego, jak i technicznego.

<sup>1)</sup> 25 funt. szter. za tonę przy kursie 800 Mkp.

T. zw. „system gazowy“ w przeciwstawieniu do bezpośredniego spalania węgla na ruszcie, posiada właśnie tę wyższość, że obok możliwości osiągnięcia conajmniej tego samego, jeżeli nie wyższego efektu energetycznego i cieplnego z danej ilości węgla, pozwala na wydzielanie smoły węglowej, tego cennego surowca dla całego przemysłu chemicznego organicznego, oraz nie mniej użytecznych związków azotowych. To źródło połączeń azotowych do tej pory zupełnie niedostatecznie tylko było wyzyskane. Jednakże właśnie ciężki okres wojny światowej jaknajbardziej dobitnie podkreślił jego znaczenie i nie odosobnione były głosy ekonomistów i techników w tym czasie na Zachodzie, domagające się ustawy zabraniającej, po pewnym okresie przygotowawczym, zużycia surowego węgla do celów opałowych. Coraz silniej podnosi się protest przeciwko dotychczasowemu marnowaniu cennych surowców, jak węgiel, torf i t. p., — których spalanie bezpośrednio prowadzi do zniszczenia zawartych w nich węglowodorów, azotu i siarki i t. p., — a konsumowanych w największych ilościach przez przemysł i koleje, a więc tam, gdzie reorganacja systemu zużycia dałaby się najłatwiej i finansowo najpewniej przeprowadzić. Należy jednak skonstatować, że w ciągu szeregu ostatnich lat ruch w tym kierunku się wzmacniał, a wyprodukowane ilości amoniaku i soli amonowych w koksowniach, gazowniach, wielkiego typu generatorach i wielkich piecach niezwykle szybko wzrastały. Wedle zestawień, podanych przez Schnabel-Kühna, Lunge'go i Grahl'a, produkcja samego tylko siarczanu amonowego, wyrażona w 1000-ach ton, wzrastała w kilku państwach w ostatnich latach przedwojennych następująco:

	Rok	1898	1908	1913
Anglja		196	314	420
Niemcy		98	313	549
Stany Zjednoczone		49	82	193

W piętnastoletnim okresie produkcja siarczanu w Anglii wzrasta zatem więcej niż dwukrotnie, w Niemczech blisko 6-krotnie, a w Stanach Zjednoczonych 4-krotnie. Widzimy więc, że już w latach przedwojennych w Niemczech zwrócono jaknajbardziej uwagę na wyzyskanie azotu, zawartego w węglu, celem uniezależnienia się od dowozu obcej saletry.

Związki azotowe, otrzymywane zwykle przy gazowaniu węgla w formie soli amonowych, nie nadają się jednak do wielu celów. Przedewszystkiem w przemyśle najbardziej pożądaną formą połączeń azotowych jest kwas azotowy. Otóż t. zw. „metodą Ostwalda“, stosowaną dziś w technice na wielką skalę, można przeprowadzić sole amonowe w azotany, względnie kwas azotowy. Zasadniczo metoda ta polega na utlenianiu amoniaku w obecności czerni platynowej jako katalizatora, szematycznie w myśl następującego równania chemicznego:





Jestto zdobycz zarówno technicznie, jak i gospodarczo bardzo ważna, gdyż umożliwia rozwiązanie sprawy azotowej w całej rozciągłości jedynie przy racjonalnem wyzyskaniu chemicznej substancji węgla.

W końcu pozostają do omówienia metody syntetyczne produkcji związków azotowych na drodze elektrochemicznej przy stosowaniu jako surowca azotu, zawartego w powietrzu. Nie wdając się w szczegółowe opisy licznych metod, musimy ogólnie stwierdzić, że praktyczne ich zastosowanie zależy od zużycia i ceny energii elektrycznej, od zdobycia bardzo kosztownej aparatury i możliwości korzystania z patentu. Rozróżniamy trzy zasadnicze typy metod wiązania azotu, a mianowicie:

1) w formie kwasu azotowego systemem łukowym t. j. przez spalanie azotu w rozszczepionym łuku elektrycznym wedle metody szwedzkiej Birke-landa-Eyde'go lub polskiej prof. Mościckiego;

2) w formie związków cyjanowych albo przez wiązanie azotu do cyjanamidu za pomocą karbidu (metody Franka-Caro, Polzeniusza, Carlson'a), albo przez bezpośrednią elektrochemiczną syntezę cyjanowodoru z węglowodorów (n. p. gazu ziemnego) i azotu (metoda prof. Mościckiego);

3) w formie amonjaku, jako synteza bezpośrednia z wodoru i azotu wedle metody Habera i pokrewnych. Reakcja ta zachodzi w temperaturze 700° przy 200 atm. ciśnienia, a więc wymaga bardzo precyzyjnej i kosztownej aparatury.

Dla oceny i porównania tych metod zestawiamy dane co do zużycia energii, dane, które nie mogą uchodzić za ściśle i absolutnie pewne, pozwalające jednak — nawet w dość szerokich granicach tolerancji — zorientować się w zasadach kosztów produkcji. Mianowicie:

1 kilowat	roczny	wiąże	130 kg	azotu	w postaci	kwasu	azotowego	(typ 1)
"	"	"	380	"	"	"	"	cyjanamidu (Carlson)
"	"	"	830	"	"	"	"	amonjaku (Haber)

Z powyższego wynika, że metody łukowe muszą rozporządzać energią nadzwyczaj taną, a więc albo t. zw. energią odpadkową, albo opartą na tanich siłach wodnych; metoda haberowska zaś — o ile byłyby wogóle pokonane wielkie trudności związane z licencją patentową — mogłaby nie wytrzymać kalkulacji z powodu olbrzymich — szczególnie w obecnych warunkach — kosztów inwestycyjnych.

W końcu cyjanamidy znalazły większe zastosowanie w rolnictwie w okolicznościach wyjątkowych, spowodowanych wojną światową, i prawdopodobnie z nastaniem czasów normalniejszych zostaną przez rolników zaniechane.

Z metod syntetycznych więc — przynajmniej w czasie najbliższym — dla Polski realnie mogą być brane pod uwagę jedynie:

metoda prof. Mościckiego, polegająca na spalaniu węglowodorów, a mianowicie gazu ziemnego w obecności azotu, przyczem utworzone związki

cyjanowe przeprowadzić można w amonjak i ten ostatni albo związać kwasem siarkowym, albo metodą Ostwalda przeprowadzić w kwas azotowy, oraz

metoda łukowa, o ile posługiwać się będzie energią odpadkową, pozostającą do dyspozycji przy pełnym obciążeniu elektrowni, względnie o ile produkcja tej energii będzie niezwykle tania n. p. przy wyzyskaniu sił wodnych, lub może przy gazowaniu torfu.

(Dokończenie nastąpi).

DR. INŻ. WALENTY DOMINIK.

## OTRZYMYWANIE SIARCZANU AMONOWEGO Z WĘGLANU AMONOWEGO I GIPSU.

(Dokończenie).

Ażeby się upewnić co do wpływu wolnego kwasu węglowego względnie jonu  $HCO_3'$  przeprowadzono wymianę z węglanem amonowym obojętnym. Roztwór przyrządzono w ten sposób, że czysty kwaśny węglan amonowy rozpuszczono w równoważnej ilości amonjaku. Stężenie siarczanu amonowego zatrzymano to samo. Wstrząsanie w temperaturze pokojowej przy  $20^{\circ}C$  dało wyniki następujące:

Czas 0 godzin	Koncentracja 0,864 n	Średnia szybkość reakcji
$5/60$ "	0,758 n	1,272
$15/60$ "	0,228 n	3,180
$24/60$ "	0,100 n	0,853
$40/60$ "	0,075 n	0,094
$65/60$ "	0,069 n	0,0144
$80/60$ "	0,068 n	0,0040

Widać tutaj, że szybkość reakcji dopiero po kilku minutach osiąga maximum, co zresztą łatwo daje się wytłumaczyć. Po zmieszaniu zimnego roztworu z gipsem potrzeba pewnego czasu, zanim koncentracja gipsu osiągnie odpowiednią wartość. Zanim to nastąpi, reakcja idzie w tempie wol-

niejszym. Z wykresu należy przypuszczać, że maximum szybkości reakcja osiągnęła dopiero między punktem drugim a trzecim. Dlatego, dopiero punkty od trzeciego począwszy możemy brać w rachubę przy porównywaniu ich z równaniem (6). Porównując powyższe daty z wykresem IV. na tablicy II., którego równanie posiada stałe:  $k = 180$  i  $\gamma = 0,066$ , widzimy naogół zupełnie zadowalniającą zgodność. Niektóre punkty doświadczenia odbiegają wprawdzie nieco od krzywej, jednak wobec wielkiej w tym razie szybkości reakcji należy wziąć pod uwagę, że błędy w czasie, spowodowane sączeniem, mogą tu mieć większy wpływ niż w poprzednich doświadczeniach przy znacznie mniejszym „ $k$ ”. Uderza tutaj wysokie „ $\gamma$ ”, które w doświadczeniu I. b. wynosi *ca* 0,04. W tantym wypadku roztwór po dłuższym staniu zawierał raczej nadmiar  $CO_2$ , niż  $NH_3$ , ostatni zaś roztwór przez neutralizację był raczej trochę alkaliczny, bo stały kwaśny węglan amonowy zawiera trochę obojętnej soli, wobec czego równoważna ilość amonjaku już powodowała pewną nadwyżkę alkaliczności.

Zatym większa wartość „ $\gamma$ ” w ostatniem doświadczeniu usprawiedliwiona jest obecnością małej ilości amonjaku.

Krzywą szybkości reakcji dla  $k = 180$  i  $\gamma = 0,066$  mamy na tabl. I. pod liczbą IV. Ogromną różnicę między współczynnikami „ $k$ ” wytłómaczyć można tylko w ten sposób, że obecność nadmiaru amonjaku względnie jonów  $OH'$  usuwa jony  $HCO_3'$  wolnego kwasu węglowego i ułatwiając wydzielanie się  $CaCO_3$  przyspiesza ogromnie reakcję.

Do podobnego wniosku prowadzi porównanie z poprzedniem doświadczeniem przy  $55^{\circ}C$ , doświadczenia następującego przy tej samej temperaturze  $55^{\circ}C$  wykonanego:

Czas 0 godzin	Koncentracja <i>ca</i> 0,9 <i>n</i>	Średnia szybkość reakcji <i>ca</i> 30
$\frac{1}{60}$ „	0,340 <i>n</i>	2,88
$\frac{6}{60}$ „	0,100 <i>n</i>	0,12
$\frac{11}{60}$ „	0,090 <i>n</i>	0,03
$\frac{20}{60}$ „	0,082 <i>n</i>	

Z przytoczonych dat przez podstawienie w równaniu (6) znajdujemy  $k = 438,6$ ,  $\gamma = 0,077$ . Wartości te odpowiadają krzywej V. na tabl. II. Szybkość reakcji obliczoną z nich przedstawia krzywa V. na tablicy I. Widać tu podobnie ogromne przyspieszenie reakcji w porównaniu z poprzedniem doświadczeniem i małe zwiększenie koncentracji granicznej  $\gamma$ , co by potwierdzało słuszność zapatrywań uprzednio wyrażonych. Porównując znale-

zione szybkości reakcji z krzywą zauważymy, że z krzywej wypadają wartości wyższe, bardziej odbiegające od znalezionych, niż przy poprzednich doświadczeniach. Jestto zupełnie jasne, gdyż doświadczalna średnia szybkość reakcji jest tylko przybliżona i tem bardziej odbiega od rzeczywistej szybkości, odpowiadającej danej koncentracji, im gwałtowniej wzrasta funkcja.

Na podstawie dotychczasowych danych można wyjaśnić trudne do ujęcia wyniki pierwszej części doświadczenia pierwszego. Można by sobie wyobrazić, jak to już na początku wspomniano, że punkty te należą do kilku krzywych, mających coraz większe  $k$  i coraz mniejsze  $\gamma$ . W miarę jak szybkość reakcji malała, wydzielanie  $CO_2$  <sup>1)</sup> było coraz słabsze i nasycenie roztworu kwasem węglowym coraz mniejsze.

Powodowało to wzrost  $k$  wskutek coraz łatwiejszego wydzielania się obojętnego węglanu wapnia i obniżanie  $\gamma$  z tego samego powodu. Należy przypuścić, że o ile zbytek  $HCO_3'$  stale zwiększa  $k$  to  $\gamma$  w tym samym czasie widocznie przechodzi przez minimum, odpowiadające takiej koncentracji wolnego kwasu węglowego, żeby hydroliza węglanu amonowego na wolny amonjak jeszcze była znikoma. Zresztą minimum to można uważać tylko za pozorne i spowodowane metodą analityczną, która podaje sumarycznie „ $\gamma$ ” i hydrolitycznie odczepiony amonjak.

Dotychczasowe próby robione były zawsze poniżej  $60^\circ C$ , albowiem powyżej  $60^\circ C$  węglan amonowy jest lotny, wskutek czego należałoby się spodziewać strat i wynik miareczkowania mógłby nie być wyrazem reakcji, jaka nastąpiła. Dla zyskania przynajmniej przybliżonych danych, wstrząsano roztwór podobnie jak poprzednio, utrzymując go równocześnie w temperaturze *ca*  $85^\circ C$ .

Miareczkowanie wypadło następująco:

Czas	Alkaliczność
0 godzin	0,124 <i>n</i>
$\frac{5}{60}$ „	0,150 <i>n</i>
$\frac{10}{60}$ „	0,164 <i>n</i>

W tej temperaturze reakcja idzie więc w przeciwnym kierunku, to znaczy z siarczanu amonowego i węglanu wapnia regeneruje się gips i węglan amonowy, który się częściowo ulatnia z roztworu, a mianowicie ulatnia się w większej ilości kwas węglowy niż amonjak <sup>2)</sup>. Jeśliby się więc chciało technicznie przeprowadzić daną reakcję i stosować temperatury powyżej  $60^\circ C$ , musiałoby się ją przeprowadzić pod takim ciśnieniem, ewentualnie pod ciśnieniem cząstkowym  $CO_2$ , a żeby węglan amonowy w roztworze nie ulegał rozkładowi.

<sup>1)</sup> Według reakcji  $CaSO_4 + 2NH_4HCO_3 = CaCO_3 + Am_2SO_4 + H_2O + CO_2$ .

<sup>2)</sup> Na tym polega rozkładanie węglanu amonu w wodzie amonjalkalnej na amonjak bez użycia wapna.

Techniczne wykonanie reakcji jest najkorzystniejsze jeżeli się odbywa w stężonym roztworze  $Am_2SO_4$  tak, ażeby jak najmniej trzeba było odparować wody dla otrzymania krystalicznej soli. Dlatego zbadałem szybkość reakcji w 40%-wym roztworze  $Am_2SO_4$ . Zrobiono roztwór z 80 gr  $Am_2SO_4$ , 119 gr wody, 1,73 gr  $NH_3$  i 9 gr  $AmHCO_3$ . Zawierał on przed wstrząśaniem 462,5 gr  $Am_2SO_4$  w litrze (znaleziono wagowo 336,4 gr  $SO_4$  w litrze). Wstrząśanie dało następujące rezultaty przy temperaturze  $17^{\circ}C$ :

Czas	Koncentracja
0 godzin	1,174 n
$\frac{3}{60}$ „	1,150 n
$\frac{9}{60}$ „	1,140 n
$\frac{19}{60}$ „	1,100 n

W temperaturze pokojowej szła więc reakcja bardzo wolno. Podgrzano zatem na palniku mieszaninę do  $ca\ 45^{\circ}C$ , co trwało 2 minuty, oznaczono koncentrację węglanu amonowego i dalej wstrząsano przy temperaturze  $ca\ 45^{\circ}C$ . Całe ogrzewanie trwało 2 minuty, więc można w przybliżeniu przyjąć, że spadek koncentracji odbył się w ciągu 1 minuty przy  $45^{\circ}C$ .

Czas	Koncentracja	Średnia szybkość
0 godzin	1,100 n	
$ca\ \frac{1}{60}$ „	0,592 n	$ca\ 30$ równ. na godzinę i litr
$\frac{11}{60}$ „	0,188 n	2,42 „ „ „ „
$\frac{21}{60}$ „	0,160 n	0,168 „ „ „ „

Próbka przesączona do ostatniego miareczkowania, podobnie zresztą jak wszystkie inne mętniała po dłuższym staniu.

Pozostawiona przez noc w spokoju, wydzieliła sporo osadu, a miano jej spadło do 0,110 n.

Na ogół podczas wstrząśania spadło miano roztworu z 1,174 n na 0,160 n, t. j. o 1,014 n. W ostatniej próbie oznaczono wagowo kwas siarkowy i znaleziono 385,2 gr  $SO_4$  w litrze, czyli 529,6 gr  $Am_2SO_4$  w litrze, więc przybytek wynosi 67,1 gr  $Am_2SO_4$  na litr, czyli = 1,017 n. Koncentracja gipsu z początku i przy końcu nie została uwzględniona. W każdym razie różnice nie mogły być znaczne wobec czego dokładność miareczkowania można uważać za wystarczającą.

Ostatnie doświadczenie stosuje się również dobrze do równania (6).

Gdy przyjmijemy  $\gamma = 0,110$ , zaś  $k = 64,2$ , to wychodząc z koncentracji początkowej 1,100 obliczamy po czasach  $t''$  następujące koncentracje i szybkość reakcji dla poszczególnych koncentracji (patrz również tabl. I. wykres VI.):

Czas	Koncentracja	Szybkość reakcji $S = k(C - \gamma)^2$
0 godzin	1,100 n	
		34,2
$\frac{1}{60}$ „	0,591 n	
		5,0
$\frac{11}{60}$ „	0,188 n	
		0,23
$\frac{21}{60}$ „	0,153 n	

Jak widać zgodność jest zadowalniająca.

Z ostatniego doświadczenia możemy również ocenić rozpuszczalność gipsu w stężonym roztworze siarczanu amonowego. Jeżeli mianowicie po ostatnim miareczkowaniu z klarownego roztworu wydzielił się osad, przy czym alkaliczność spadła o 0,050 n, to musiała tam być rozpuszczona równoważna ilość gipsu, czyli 4,32 gr  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  w litrze. Ponieważ w czasie reakcji roztwór jest nienasycony gipsem, więc rozpuszczalność gipsu w stężonym roztworze siarczanu amonowego musi być większa niż 4,32 gr w litrze. We wszystkich tych doświadczeniach był gips w nadmiarze, mianowicie było go około dwa razy więcej niż koniecznie potrzeba do przemiany całego węglanu amonowego na siarczan.

Wykonano też doświadczenie z niedostateczną ilością gipsu i nadmiarem węglanu amonu. Wzięto roztwór kwaśnego węglanu amonowego, mianowicie 100 gr wody, 25 gr kwaśnego węglanu i 23 gr sproszkowanego gipsu zanieczyszczonego naturalnymi domieszkami (ilem). Po godzinnym wstrząsaniu znaleziono w roztworze 13,66 gr  $Am_2SO_4$  na 100 ccm. Osad przemyty kilkakrotnie i wysuszony zawierał 89,6  $CaCO_3$  i całkiem nie zawierał kwasu siarkowego.

Zatym w każdym razie można się spodziewać, że przy robocie na wielką skalę można gips wyzyskać prawie teoretycznie.

Reasumując wyniki doświadczeń można powiedzieć, że:

1) Podwójna wymiana między węglanem amonowym neutralnym a gipsem odbywa się według równań:

$$S = k(C - \gamma)^2$$

(krzywe szybkości reakcji, tablica I. — wykresy IV. V. i VI.)

$$i \quad C_t = \gamma + \frac{1}{kt + \frac{1}{C_o - \gamma}}$$

(krzywe koncentracji po czasie  $t$ , tablica II. — wykresy IV. i V.)

2) Podwójna wymiana między gipsem i kwaśnym węglanem amonowym idzie według tych samych równań, lecz tylko przy temperaturze wyż-

szej, np.  $38^{\circ} C$  i wyżej. Szybkość reakcji jest jednak w obecności kwaśnego węgla kilkakrotnie mniejsza niż z węglanem obojętnym.

(Tablica I. i II. krzywe II. i III.).

Przy temperaturze pokojowej przebieg reakcji wykazuje znaczne odstępstwa od podanego równania, a to z powodu zbyt powolnego rozkładu kwaśnego węgla wapnia na neutralny. (Tablica II., wykres I. a i I. b.).

3) Szybkość podwójnej wymiany rośnie z temperaturą. Przy temperaturze  $55^{\circ} C$  jest przeszło 2 razy większa niż w temperaturze pokojowej, jeżeli się odbywa w *ca* 10%-owym roztworze  $Am_2SO_4$ .

W stężonym roztworze siarczanu amonu szybkość reakcji gwałtownie wzrasta z temperaturą.

Powyżej  $60^{\circ} C$  reakcja idzie w przeciwnym kierunku, o ile przez zwiększenie ciśnienia nie zapobiegnie się rozkładowi i ulatnianiu się węgla amonu.

4) Zwiększenie koncentracji siarczanu amonowego opóźnia reakcję bardzo znacznie, jednak nie z powodu zmniejszenia się rozpuszczalności gipsu tylko z powodu wolnego wydzielania się węgla wapnia.

5) Nadmiarem węgla amonu można w stosunkowo krótkim czasie całą ilość gipsu przemienić w siarczan amonowy, nawet przy znacznej koncentracji tej ostatniej soli w roztworze.

O zastosowaniu równań (5) i (6) do niektórych innych reakcji podobnego typu będą mógł donieść przy innej sposobności.

### Wnioski techniczne.

Ze względów technicznych największe znaczenie ma doświadczenie wykonane ze stężonym roztworem siarczanu amonowego.

Dla uzyskania 1 kg stałego  $Am_2SO_4$  z 40%-owego roztworu, bez uzyskania małej zresztą różnicy rozpuszczalności tej soli przy różnych temperaturach, potrzeba odparować  $1\frac{1}{2}$  kg wody, na co potrzeba około 0,25 kg węgla. Oprócz tego potrzeba na 1 kg kwasu siarkowego blisko 2 kg gipsu ( $1,754$  kg  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) i równoważnej ilości kwasu węglowego, którego w nadmiarze może dostarczyć węgiel użyty do odparowania wody. Z szybkości reakcji w stężonym roztworze  $Am_2SO_4$  wynika, że utrzymując w stężonym roztworze stałe pół-normalną koncentrację  $Am_2CO_3$  t. j. 8,5 gr  $NH_3$  w litrze, można przy temperaturze około  $50^{\circ} C$  w metrze sześciennym roztworu związać z amonjakiem *ca* 10 równoważników kilogramowych na godzinę, t. j. 500 kg kwasu siarkowego na godzinę. Zatem aparat z mieszadłem, pracujący w sposób ciągły, mogący pomieścić 1 m<sup>3</sup> roztworu, który powinien płynąć przez aparat z szybkością 17 litrów na minutę, może związać na dobę przynajmniej 12 ton kwasu siarkowego; jeżeli zaś będziemy

wprowadzać do aparatu nie roztwór  $Am_2SO_4$  lecz świeżą wodę, tak jak w rachunku przyjęto, wydajność będzie znacznie większa. Koszta mieszania i utrzymywania roztworu na niewysokiej temperaturze  $50^{\circ} C$  są nieznaczne. Widać z tego, że koszta kwasu siarkowego w ten sposób związanego mogą być znacznie niższe od kosztów kwasu siarkowego komorowego lub kontaktowego, którego cena obecna wynosi około 4 kg węgla za 1 kg  $H_2SO_4$ .

Jak powiedziałem na wstępie kwestja wyzyskiwania tą drogą kwasu siarkowego z gipsu posiada znaczenie ogólniejsze nie tylko dla wiązania amonjaku. Zwrócę tutaj uwagę tylko na udzielony w październiku zeszłego roku patent niemiecki Badeńskiej Fabryki Aniliny i Sody. Przedmiotem patentu jest otrzymywanie kwaśnego siarczanu amonowego przez ogrzewanie ~~gipsu i węglanu~~ <sup>siarczanu</sup> amonowego w strumieniu gorących gazów spalania, bogatych w parę wodną (*D. R. P. 315622, Kl 12 k*). Reakcja odbywa się w piecu obrotowym podobnym do cementowego, tylko o większym nachyleniu. Z pieca wypływa z jednej strony stopiony  $AmHSO_4$ , z drugiej uchodzą gazy, bogate w węglan amonowy, który po uzupełnieniu pozostałej w kwaśnej soli części amonjaku może iść z powrotem do wymiany z gipsem. Kwaśny siarczan amonowy może być użyty zupełnie dobrze w stężonym roztworze wodnym do fabrykacji superfosfatów, które byłyby równocześnie nawozem azotowym. Pozatym nadaje się kwaśny siarczan amonowy do różnych reakcyj chemicznych w zastępstwie kwasu siarkowego.

Doświadczenia nad wyzyskaniem kwasu siarkowego z gipsu za pośrednictwem siarczanu amonowego w sposób niezależny od wspomnianego patentu *B. A. S. F.* prowadzone są w dalszym ciągu w laboratorium fabryki „Azot“ w Borach i mam nadzieję zdać z nich sprawę w odpowiedniej chwili.

Z LABORATORJUM FABRYKI „AZOT“ W BORACH.

---

## WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Państwowy instytut chemiczno-techniczny powstaje w Niemczech na mocy uchwały Zgromadzenia Narodowego. Związkiem jego jest dawny wojskowy instytut badawczy. Jako najbliższe ogólne zadania nowej instytucji uznano między innymi: badania nad wytwarzaniem gospodarczo ważnych produktów z tańszych surowców, a więc n. p. alkoholu z drzewa lub acetyleny, kwasów tłuszczowych ze smoly węglowej względnie parafiny; znalezienie surogatów dla tych produktów, których kraj nie wytwarza, a więc np. parafiny, kamfory, tłuszczów; wykorzystanie odpadków zawartych w wodach fabrycznych; ustalenie norm analitycznych dla ważnych surowców i produktów. Pozatem poruszono szereg zagadnień ogólniejszych, jak ulepszenie materiałów do budowy statków powietrznych, opracowanie przepisów ochronnych przy wyrobieniu ciał wybuchowych i t. p. Również nasze sfery rządowe noszą się z projektem utworzenia państwowego instytutu, któryby przede wszystkim inicjował rozwój polskiego przemysłu chemicznego i dał mu konieczne oparcie naukowe.