

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Е. БАВКИН

УПРУГОСТЬ ПАРА СМЕСЕЙ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

(Представлено академиком Э. В. Брицке 16 XII 1936)

Кроме минеральных удобрений, для производства которых фосфорная кислота используется уже давно, в последние годы в технике заметна тенденция внедрить ее и в другие отрасли промышленности (пищевкусовая промышленность, технология органических веществ и пр.*).

В настоящее время ведутся также исследовательские работы по применению фосфорной кислоты взамен серной кислоты при производстве концентрированной азотной кислоты**. Существует ряд творческих предложений, направленных к комбинированной переработке фосфорной и азотной кислот. В связи с ними мы взяли на себя задачу изучить упругость пара смесей растворов фосфорной и азотной кислот. Для большего приближения нашей работы к условиям азотнокислотного производства мы провели все исследования при внешнем давлении в 730 мм ртутного столба.

В первую очередь нас интересовали температуры кипения и состав пара тройных смесей: фосфорная кислота—азотная кислота—вода. В литературе нам не удалось обнаружить опубликованных статей, относящихся к этой системе. Имеется лишь небольшое сообщение, сделанное 30 V 1929 г. на заседании отделения химии Русского физико-химического общества А. В. Сапожниковым и Ивченковым⁽²⁾, об изучении упругости пара азотной кислоты в смесях с фосфорным ангидридом. Дальнейших сообщений по этому вопросу мы не нашли.

Фосфорная кислота по некоторым своим свойствам (высокая точка кипения, дегидратирующие свойства) весьма похожа на серную кислоту, поэтому мы заранее могли предполагать, что изучаемая нами система во многих случаях будет вести себя так же, как и система: серная кислота—азотная кислота—вода. Последняя система изучалась многими авторами [Сапожников^(3,4,5,6), Паскаль⁽⁷⁾ и Берль и Замтлебен⁽⁸⁾].

А п п а р а т у р а и м е т о д и к а р а б о т ы. Две двойные системы, ограничивающие с двух сторон изучаемую нами систему, а именно: фосфорная кислота—вода и азотная кислота—вода, резко отличаются друг от друга по упругости пара. Первая система при нагревании от комнатных температур до 220° по данным Э. В. Брицке и Н. Е. Пестова⁽⁹⁾ выделяет в виде пара только воду и лишь при нагревании свыше 220° в парообразной фазе появляются практически уловимые количества фосфорной кислоты (при 238° 0.0175% H_3PO_4). Упругость пара растворов фосфорной

* Частичную сводку литературы по этому вопросу можно найти в «Известиях Акад. Наук»⁽¹⁾. Вопрос о техническом применении фосфорной кислоты в органической химии свыше 10 лет тому назад поставлен акад. Э. В. Брицке.

** См. также D. R. P. 222680 и 292543.

кислоты для температур: 20, 40, 60 и 80° С была определена акад. И. А. Каблуковым и К. И. Загвоздкиным⁽¹⁰⁾.

Вторая система во всех случаях выделяет в парообразную фазу смесь азотной кислоты и воды, по составу сильно отличающуюся от жидкой смеси, находящейся с ней в равновесии. Аналогичное явление наблюдается и при перегонке тройных смесей: серная кислота—азотная кислота—вода. Приведенные выше факты заставляли ожидать значительного изменения в составе изучаемых нами смесей во время перегонки, что несомненно исказило бы полученные результаты и в первую очередь температуры кипения. Поэтому нам приходилось выбирать такую методику измерений и аппаратуру, которые позволили бы сохранять состав смесей во время опытов практически неизменным. Мы остановились на методе перегонки больших количеств жидкости. Применявшаяся нами аппаратура по своей схеме похожа на описанную Паскалем.

Реактивы и методика анализов. Для большинства опытов употреблялась обычная химически чистая азотная кислота. В некоторых случаях она продувалась очищенным воздухом или углекислым газом для того, чтобы удалить окислы азота. Если нужна была азотная кислота концентрации выше 65%, то она готовилась непосредственно перед опытом повторной дистилляцией химически чистой кислоты с равным весом концентрированной серной кислоты.

Фосфорная реактивная кислота подвергалась тройной перекристаллизации и давала продукт, содержащий 87% H_3PO_4 . Обычными методами химического анализа никаких примесей кроме воды в ней не было обнаружено. Смеси кислот готовились отвешиванием на техно-химических весах с точностью до 0.2 г. Все образцы смесей до и после опытов подвергались химическому анализу для того, чтобы проверить их точный состав*.

Сначала простым титрованием с метилоранжем определялась общая кислотность смеси, а затем определялось содержание фосфорной кислоты осаждением по Шмитцу. Азотная кислота и образцы дистиллатов титровались щелочью подходящей нормальности. За содержание азотной кислоты в дистиллате бралось среднее из 5 определений.

Парциальное давление паров азотной кислоты над кипящими смесями: $H_3PO_4-HNO_3-H_2O$. Часть результатов наших определений помещена в таблице. Процентное содержание азотной кислоты в дистиллате, полученное анализом, пересчитывалось на парциальное давление паров азотной кислоты.

Для того чтобы наглядно представить картину изменений парциального давления, данные, помещенные в таблице, нанесены на кривые фиг. 1. На оси ординат нанесены парциальные давления, а на оси абсцисс—добавки фосфорной кислоты в весовых процентах.

Кривые смесей, содержащих до 30% HNO_3 , не доведены до конца потому, что дальше не было экспериментальных данных. По той же причине кривая смесей с содержанием 31.0% HNO_3 закончена пунктиром. Кривые смесей, содержащих выше 80% HNO_3 , проведены частично при помощи графической экстраполяции. Следует заметить, что в этой области метод измерения и анализ дают недостаточно точные результаты вследствие частичного разложения азотной кислоты.

Внимательное изучение таблицы и кривых парциального давления системы (фиг. 1) показывает, что при дистилляции смесей, содержащих воды больше 39%, в приемник идет очень богатый водой раствор азот-

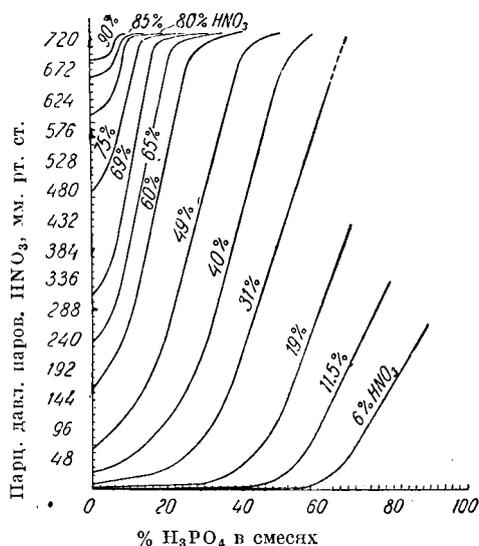
* В аналитической части работы участвовала техник-аналитик А. Д. Гриниченко.

№ смеси	Состав смесей в вес. %			Температура кипения, °С	Содержание HNO ₃ в парах, вес. %	Парциальное давление паров HNO ₃ над смесями, мм рт. ст.
	H ₃ PO ₄	HNO ₃	H ₂ O			
1	28.74	6.72	64.54	105.0	0.64	1.34
2	60.85	5.93	33.22	121.0	6.56	14.4
3	69.50	5.85	24.65	133.0	24.24	61.2
4	10.07	11.46	78.47	103.0	0.60	1.3
5	39.83	10.86	49.31	112.0	2.36	5.0
6	49.82	11.54	38.64	118.0	8.60	19.0
7	72.36	11.48	16.16	138.0	63.79	244.1
8	21.32	20.08	58.60	111.0	3.79	8.1
9	41.63	19.09	39.28	118.5	20.23	49.3
10	51.71	19.09	29.20	125.0	45.33	139.8
11	62.71	17.81	19.48	133.0	69.04	284.0
12	10.73	29.51	59.76	112.0	7.21	15.9
13	20.79	31.04	48.17	116.0	15.31	35.9
14	30.77	31.09	38.14	119.5	34.00	93.7
15	53.25	31.02	15.73	121.0	85.50	458.2
16	9.57	39.87	50.56	116.0	20.79	50.9
17	32.41	39.95	27.64	124.0	65.75	258.6
18	20.85	49.08	30.07	122.0	65.62	257.5
19	33.56	49.22	17.22	119.0	91.38	548.8
20	10.75	60.16	29.09	121.0	68.88	282.8
21	20.83	59.93	19.24	117.0	91.17	545.0
22	24.63	60.09	15.28	113.0	96.22	641.8
23	5.90	65.08	29.02	120.5	69.04	284.0
24	9.98	65.48	24.54	119.0	78.90	377.0
25	11.43	69.31	19.26	114.0	90.13	527.4
26	14.82	68.60	16.58	111.0	95.76	632.0
27	5.71	74.71	19.58	113.0	90.73	538.0
28	11.42	74.18	14.40	108.0	96.10	639.0

ной кислоты. Процентное содержание HNO₃ в нем меньше, чем в исходной смеси. Упругость водяных паров в этой области смесей весьма велика.

Это явление делается понятным, если принять во внимание, что азотная кислота способна образовывать с водой гидраты, причем одна частица воды, по мнению Сапожникова⁽⁴⁾, может связать несколько частиц HNO₃. Фосфорная кислота, прибавленная к раствору азотной кислоты, связывает воду, освобождая частицы азотной кислоты, вследствие чего парциальное давление HNO₃ в смеси увеличивается. Однако в смесях, богатых водой (больше 39%), такой дегидрататор, как фосфорная кислота, не способен еще связать воду настолько, чтобы процентный состав HNO₃ в дистиллате был такой же или выше, чем в исходной смеси.

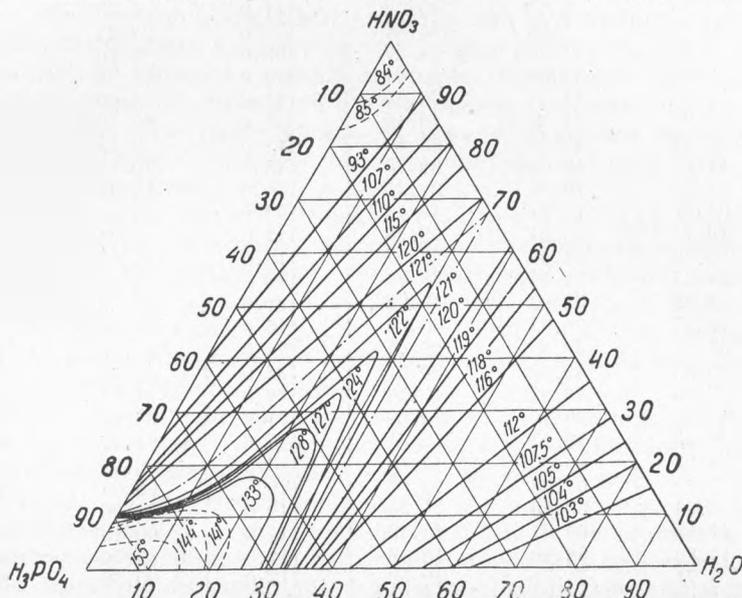
Уменьшение процентного содержания воды в смесях ниже 39% приводит к резкому увеличению выхода



Фиг. 1.—Парциальное давление паров HNO₃ над кипящими смесями H₃PO₄—HNO₃—H₂O, содержащими одинаковое количество HNO₃.

азотной кислоты в дистиллат. Уже небольшие добавки фосфорной кислоты дают дистиллат, более богатый азотной кислотой, чем исходная смесь. Очень скоро содержание HNO_3 в парах становится большим половины, а затем, по достижении известного предела парциального давления (около 680 мм), начинается сильное замедление роста выхода HNO_3 в пары.

В этой области не удается избежать частичного разложения азотной кислоты. Выделяющиеся при этом окислы азота, кислород и пары воды



иг. 2.—Изотермы кипения смесей $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при давлении 730 мм рт. ст.

сильно снижают парциальное давление паров азотной кислоты и истинную температуру кипения. Поэтому данные, относящиеся к этой области системы, должны рассматриваться с учетом этих обстоятельств.

Температура кипения тройных смесей: $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$. На основании данных, полученных нами в работе, мы построили в треугольнике Гиббса изотермы кипения тройных смесей (фиг. 2).

Изотермы 84, 85, 141, 144 и 155° проведены пунктиром, так как для них было мало экспериментальных данных. Однако характер хода смежных изотерм дает уверенность автору в том, что они проведены с достаточной для технических расчетов точностью.

Работа продолжается.

Термическая лаборатория.
Научный институт по удобрениям и
инсектофунгицидам. Москва.

Поступило
16 XII 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ «Известия Академии Наук СССР», № 6—7, 951 (1935). ² А. В. Сапожников и Ивченков, ЖРФХО, часть хим., вып. 6, 987 (1929). ³ Сапожников, ЖРФХО, часть хим., **35**, 1098 (1903). ⁴ То же, **36**, 518 (1904). ⁵ То же, **36**, 669 (1904). ⁶ То же, **37**, 374 (1905). ⁷ P a s c a l a. G a r n i e r, Chem. Metal. Eng., **25**, № 25, 1103 (1921); 1145 (1921). ⁸ E. B e r l i u. S a m t l e b e n, ZS. f. angew. Chem., **34**, 201 (1922); **35**, 206 (1922). ⁹ Э. В. Брицке и Н. Е. Пестов, Труды Научн. ин-та по удобрениям, вып. 59, 91 (1929). ¹⁰ И. А. Каблукон и К. И. Загвоздкин, Труды НИУ, вып. 110 (1933).