

НА ДОМ
НЕ ВЫДАЕТСЯ

НАУКА И ТЕХНИКА

Проф. К. КАЙЗЕР || Проф. А. МОЗЕР

АЗОТ ВОЗДУХА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Перевод книги проф. К. КАЙЗЕРА под редакцией
проф. П. П. Лебедева с примечаниями и дополнитель-
ными главами проф. Мос. Выс. Тех. Уч. А. Э. МОЗЕРА

2301

ОПЕРАТИВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ

PL 12301

НТБ МГТУ им. Н. Э. Баумана



2. 12301

Каизер К. Мозер А. Азот в

Тираж 2.000 экз.

УДЫ, д. 8. Зак. № 427.

М I 473.

НАУКА И ТЕХНИКА

Проф. К. КАЙЗЕР | Проф. А. МОЗЕР

АЗОТ ВОЗДУХА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Превср. 1933

212301 ✓

Превср. 1934

Перевод немецкого оригинала проф. К. КАЙЗЕРА
под редакцией проф. П. П. Лебедева с примечаниями и дополнительными главами проф. А. Э. МОЗЕРА.

ПРОВЕРЕНО

1952

КООПЕРАТИВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ

Москва—1922.



С. Р. Ц. Москва. Вх. № 1647).

Тираж 2.000 экз.

10-я типогр. МСНХ. „Мосполиграф“. Чистые пруды, д. 8. Зак. № 427.

Предисловие.

До начала текущего столетия главными и почти единственными источниками азотистых соединений, необходимых для сельского хозяйства, промышленности и военного дела, являлись залежи селитры в республике Чили (Южная Америка) и каменный уголь, дающий при сухой перегонке на коксовальных и газовых заводах в качестве побочного продукта аммиак или сернистый аммоний. Подсчеты показали, что добыча селитры и сернистого аммония через несколько десятилетий не сможет покрыть все возрастающую в них потребность, ввиду чего во избежание грозящего человечеству азотного голода, а тем самым и недостатка в хлебе и других сельскохозяйственных продуктах, необходимо было найти другие источники для получения азотистых соединений.

Разрешение проблемы утилизации атмосферного азота, представлявшей большие затруднения вследствие свойственной этому газу инертности, т. е. малой его способности вступать в соединение с другими элементами, несомненно является одним из величайших завоеваний современной техники. Необычайно быстрая разработка новых рациональных методов получения азотных продуктов, промышленное их осуществление и дальнейшие усовершенствования возможны были лишь благодаря высокому состоянию физико-химических знаний и дружному сотрудничеству наиболее выдающихся представителей науки и техники, как Нернст, В. Оствальд, Биркеланд и Эйде, Франк и Каро, Габер и Бош и др.

За последнее десятилетие азотная промышленность в связи с огромной потребностью в азотной кислоте и азотистых туках во время войны получила особое значение и

развитие. Известно, что Германия, отрезанная от всего мира, только благодаря необычайным успехам в промышленной фиксации атмосферного азота в течении четырех лет смогла вести усиленные военные действия и прокормить свое население. Несмотря на сильно развитую азотную промышленность, Германия в настоящее время только частично может покрывать потребность своего земледелия в азотистых удобрениях и поэтому при остром недостатке в валюте вынуждена ввозить большие количества хлеба и других пищевых продуктов. Еще в значительно большей степени азотный голод ощущается в России, как стране преимущественно земледельческой. Вследствие сильного сокращения навозного удобрения, вызванного уменьшением наличия скота до одной трети довоенного количества, наши и до того убогие урожаи еще значительно понизились, что является одной из главных причин острого недостатка в хлебе. Достаточно напомнить, что Россия, являвшаяся до войны одной из главных поставщиц хлеба на мировом рынке, превратилась теперь в страну импортирующую хлебные продукты.

Не подлежит сомнению, что в деле возрождения нашего земледелия, а тем самым и всего народного хозяйства России, азотным продуктам суждено сыграть весьма существенную роль. Между тем у нас и по сие время азотному вопросу не уделяют еще того внимания, какого он заслуживает, что отчасти объясняется недостатком в специальной литературе.

Считая с этой точки зрения намерение Кооперативного Издательства Научных Работников, ознакомить широкие круги с азотной проблемой, весьма полезным и своевременным, я с своей стороны охотно принял предложение редактора химического отдела серии „Наука и Техника“ проф. П. П. Лебедева совместно с ним проредактировать перевод книги проф. К. Кайзера, появившейся в первом издании на немецком языке еще в 1910 году. Необходимые изменения или добавления, вызванные значительными успехами науки и техники азотного вопроса за последнее время, внесены мною в форме примечаний. Для облег-

чения чтения книги в некоторых случаях сделаны дополнения в самом тексте, обозначенные, в интересах возможного сохранения оригинала книги Кайзера, в начале и конце знаками □ Статья о синтезе аммиака из элементов (стр. 86—97) написана мною заново. С другой стороны в самом тексте сделаны некоторые сокращения и выпущены детали способов работы, утративших свое значение или не оправдавших возложенных на них надежд. В интересах единства изложения и большей последовательности материал расположен несколько иначе и перераспределен в три основные главы с соответствующими подотделами вместо первых шести глав в немецком издании. Седьмая глава оригинала, посвященная промышленной стороне вопроса, как устаревшая и представляющая интерес преимущественно для немецких читателей, совсем выпущена.

Перевод с немецкого сделан А. С. Ирисовым.

Вторая часть настоящего выпуска, написанная мною в качестве дополнения и продолжения книги Кайзера, посвящена новейшим достижениям в технике фиксации атмосферного азота, развитию азотной промышленности за последнее десятилетие и современному ее состоянию, а также источникам связанного азота в России и возможностям их использования, что подробнее может быть усмотрено из оглавления в конце предлагаемой книги. Материалом для этой части, кроме литературных данных служили сведения, собранные мною во время моей командировки по азотному вопросу в Швецию и Германию в конце 1921 г.

Остается только надеяться, что обновленная и дополненная книга Кайзера будет встречена с тем же сочувствием у нас, какое выпало на ее долю в Германии.

Проф. А. Мозер.

Предисловие к немецкому изданию.

Среди химико - технических достижений последнего времени решение проблемы использования атмосферного азота несомненно занимает первое место. С начала текущего столетия печать неоднократно указывала на опасность, грозящую человечеству в недалеком будущем от истощения запасов чилийской селитры. В научных и технических лабораториях усиленно разрабатываются способы утилизации азота воздуха, являющегося неисчерпаемым источником азотных продуктов, столь необходимых сельскому хозяйству и химической промышленности. Достигнутые в этом направлении успехи дали начало обширным промышленным предприятиям, в которые вложены большие средства.

Приняв приглашение издательства Тейбнера разработать эту тему, я попытался выяснить значение азота в живой природе и указал те пути, которые могли бы предотвратить грозящую опасность. Я уделял больше внимания теоретическим основам методов связывания азота, нежели подробному описанию всех изобретенных уже способов и надеюсь этим принести читателям наибольшую пользу.

Проф. К. Кайзер.

Часть первая

Проф. К. КАЙЗЕР

СВЯЗАННЫЙ АЗОТ, ЕГО ЗНАЧЕНИЕ
и ИСТОЧНИКИ.
ОСНОВЫ СПОСОБОВ ФИКСАЦИИ
АТМОСФЕРНОГО АЗОТА.

Условные обозначения и сокращения в тексте:

гр.	—	грамм.	лтр.	—	литр.
дс.	—	десятина.	мгр.	—	миллиграмм.
кал.	—	малая калория.	мм.	—	миллиметр.
Кал.	—	большая калория.	мн.	—	минута.
кб.	—	кубический.	мт.	—	метр.
кв.	—	квадратный.	пд.	—	пуд.
квт.	—	киловат.	ск.	—	секунда.
квт. час.	—	киловат-час.	см.	—	сантиметр.
кгр.	—	килограмм.	тн.	—	тонна.
ккм.	—	километр.	час.	—	час.
л.с.	—	лошадиная сила.	°Ц.	—	градус Цельсия.

Коэффициенты перевода в округленных цифрах:

1 тонна = 61 пудов.

1 гектар = 0,91 десятины.

1 десятина = 1,09 гектар.

1 центнер = 100 немецким фунтам или 3 пуда 2 фунта.

1 двойной центнер = 100 килограммов или 6 пудов 4 фунта.

1 киловатт = 1,36 лошадиных силы.

Введение.

Промышленность и интенсивное сельское хозяйство—эти две главнейшие экономические основы каждой культурной страны—ежегодно потребляют огромные количества сырых материалов, находящихся на поверхности земли или в ее недрах. Без угля и железа современная техника немислима. Все в больших количествах извлекаются эти материалы из скрытых в земле запасов и идут на удовлетворение бесчисленных потребностей жизни человека. И вот, от времени до времени, возникает вопрос, что случится, когда иссякнут эти запасы? Какой энергией можно заменить рабочую силу угля, из чего будут делаться машины и котлы, когда с последним углем будет переработана последняя руда в доменной печи? Люди, полные сил и находящие радость в работе, не печалются о заботах последующих поколений,—их творческий дух находит достаточное удовлетворение в работе сегодняшнего дня. Пройдут столетия прежде, чем земля отдаст человеку все свои запасы угля и железа, и не подлежит сомнению, что исследователям тех времен удастся найти им замену. Благодаря открытиям последних двух десятилетий, мы уже знаем, что в металлах скрыты невероятные количества энергии, которую мы должны только выявить чтобы стать богаче, чем мы были до сих пор. Если бы мы нашли средство ускорять по своему желанию распад атомов металлов, протекающий бесконечно медленно, то мы смогли бы, как указал Марквальд, переплыть океан на пароходе, расходуя всего один килограмм свинца.

Значительно ближе касается нас другая опасность, угрожающая не только значительной области промышленности, но, главным образом, сельскому хозяйству. Общеизвестно, что для поднятия урожайности земледелец должен вводить в почву вещества, служащие растениям пищей и извлекаемые ими из земли. Достаточное и целесообразное

удобрение пахотной земли является важнейшей работой сельского хозяина. ¹⁾

Среди солей, служащих для питания растений и употребляемых для удобрения почвы, *селитра* занимает особое место, так как она непосредственно усваивается растениями и легко доступна, встречаясь в готовом виде в природе.

□ Но значение селитры не ограничивается одним ее применением в земледелии. Большие количества ее расходуются для производства химико-фармацевтических продуктов (серной кислоты, анилиновых красок, многих лекарственных препаратов) и взрывчатых веществ (черного пороха, пироксилина, динамита и др.). Об огромном значении селитры и быстром росте ее потребления можно судить по следующим данным о ее добычи в Чили, являвшейся до войны главной и почти единственной поставщицей селитры на мировой рынок:

добыча селитры в метрических тоннах:

(1 метр. тонна=1000 кгр., т. е. около 61 пуда)

1870 г. —	136.000	1900 г. —	1.430.000
1880 „ —	225.000	1910 „ —	2.645.000
1890 „ —	1.035.000	1917 „ —	3.010.000

Возникал вопрос, смогут ли имеющиеся в Чили запасы селитры в достаточной степени обезпечить возрастающий на нее спрос. Подсчеты, произведенные в 1900 г. на основании геологического обследования чилийских месторождений, показали, что запасы селитры будут истощены к середине текущего столетия. Надвигающаяся опасность селитряного голода, неизбежным последствием коего был бы не-

¹⁾ В странах с густым населением и истощенной почвой навозное удобрение оказалось недостаточным для сбора потребных количеств хлеба и прочих сельско-хозяйственных продуктов, что вызвало необходимость в переходе к интенсификации сельских хозяйств при помощи искусственных минеральных туков. В России искусственные удобрения, как подробнее будет выяснено в конце настоящей книги, до сих пор, применялись вследствие их относительной дороговизны лишь в ограниченном количестве, что и является одной из главных причин наших низких урожаев. А. М.

достаток в хлебе, заставила представителей науки и техники усиленно искать новых источников для получения селитры или продуктов ее заменяющих. Но помимо предотвращения опасности, грозящей всему человечеству, проблема получения искусственной селитры имела еще другое серьезное значение. Отдельные страны, уже с начала текущего столетия стремились найти отечественные источники для производства селитры, чтобы устранить зависимость в столь важном для сельского хозяйства и обороны материале от иностранных государств. Какое значение для государства имеет собственное производство азотных продуктов, всему миру показала Германия, которая только благодаря необычайно быстрому развитию азотной промышленности, несмотря на жестокую блокаду, смогла производить необходимое количество хлебных и кормовых продуктов, а также взрывчатых веществ. □

Главной составной частью селитры, обуславливающей ее действие и значение в сельском хозяйстве и в промышленности, является азот, бесцветный газ, без запаха и вкуса—имеющийся в неисчерпаемых количествах в окружающих нас атмосфере. Воздушная оболочка, покрывающая земной шар, состоит на $\frac{4}{5}$ из элементарного азота и на $\frac{1}{5}$ из кислорода, причем оба газа просто смешаны между собою. Но в этом виде азот непосредственно не может быть нами использован. По этому задача сводится к тому, чтобы соединить азот с каким-либо другим элементом. Соединение азота с кислородом ведет к непосредственному получению азотной кислоты. Но нет необходимости получать именно это соединение. Вполне достаточно достигнуть соединения азота с любым другим веществом, так как раз связанный азот легко может быть переведен в любую форму, удобную для его применения.

□ Задача фиксации или связывания атмосферного азота, т. е. получения азотных соединений из элементарного азота весьма затруднялась его инертностью, которая отличает его от большинства других элементов и дала ему его название *азотикон* (азотикон)—по гречески безжизненный.

Связать азот удастся только при действии весьма высоких температур, достигаемых лишь в вольтовой дуге или же действием высоких давлений. □

Но прежде чем перейти к описанию тех путей, которыми заставили недействительный азот воздуха соединиться с другими элементами, мы должны ознакомиться с ролью азота в природе, чтобы дать себе ясный отчет в том, какое важное значение имело для всего человечества разрешение проблемы *фиксации атмосферного азота*.

Г Л А В А I.

Значение азота в природе и сельском хозяйстве.

1. Круговорот азота в природе.

Мир живых существ тесно связан с миром неорганическим. Оба подчиняются одинаковым законам. Вещества растений, животных и человека находятся в вечном круговороте, то входя в состав неживой материи, то снова принимая участие в возникновении и распаде живых существ. Углекислота, поступающая в воздух при дыхании человека и животных или же как продукт сгорания каменного угля, поглощается растениями, перерабатывается ими с помощью хлорофила в крахмал, сахар и др. содержащие углерод вещества, входящие в состав пищи животных, в свою очередь дающих нам мясо и жир, и снова выделяется при дыхании.

С обменом веществ связан обмен энергии. Уголь, сгорающий под паровыми котлами в углекислоту, доставляет нашим машинам энергию, нужную для поднятия и передвижения грузов и исполнения всякой другой требуемой от них работы. При переводе углерода в углекислоту мы освобождаем имеющуюся в угле энергию в виде теплоты, которая в наших машинах и превращается в движение. Углекислота, как таковая, лишена всякой работоспособности. Растение, напротив, при помощи листьев поглощает энергию солнечных лучей, превращая при этом углекислоту в сахар и крахмал. Входя в состав пищи животных и людей образованные растениями углеродистые вещества ассимилируются и в конечном итоге окисляются в углекислоту и

воду в клеточных тканях, являясь источником энергии, которую мы и тратим в различных жизненных проявлениях и в частности при физической работе. Люди и животные являются в этом отношении тепловыми двигателями, и их работоспособность зависит от количества энергии в поглощенных веществах.

Количество энергии какого-нибудь вещества мы узнаем, измеряя количество тепла, образующегося при его сгорании. Единицей количества теплоты, ее мерой, является *калория* т. е. количество тепла, необходимое для повышения температуры одного литра воды на 1° С. Количество калорий, которое образуется при сгорании одного грамма вещества, называется его *теплотворной способностью*. Сгорание само по себе является химическим процессом, состоящим в соединении вещества с кислородом. Процесс сгорания называется в химии также окислением. Сгорание может быть полным и неполным; при полном сгорании получающиеся продукты горения не обладают никакой энергией. Если мы например, будем сжигать уголь при достаточном притоке кислорода, то он полностью переходит в углекислоту (CO_2), наивысшую степень окисления углерода; следовательно, процесс окисления (сжигания) дальше идти не может. При недостаточном притоке кислорода получается не углекислота, а окись углерода (CO), которая при дальнейшем доступе кислорода, может сгореть в углекислоту, откуда следует, что окись углерода содержит еще известное количество свободной энергии. Полученная при сгорании окиси углерода энергия равна разнице между теплотой сгорания угля в углекислоту и сгорания угля в окись углерода.

Вещества, сгорающие в животном или человеческом организме, и служащие ему питанием, т.е. источником энергии, состоят, главным образом, из кислорода, углерода, водорода и азота. Но не всякое вещество, содержащее эти элементы, может служить пищей и быть усвоено организмом. Химическими соединениями, пригодными для питания, служат углеводы (сахар, крахмал), жиры, белки, являющиеся главными составными частями наших пищевых продуктов: мяса, овощей, картофеля, хлеба и т. д.

Углеводы и жиры состоят из углерода, водорода и кислорода. Более сложно построенные *белки* содержат, кроме того, до 2% серы и 15—19% *азота*. Углеводы и жиры полностью сгорают в теле в углекислоту и воду. Количество отдаваемой ими живому организму энергии равно количеству их теплоты сгорания, что можно точно установить при помощи особых приборов в лабораториях. Установлено, что 1 гр. углевода дает 4,1 калории, 1 гр. жира—9,3 калории и 1 гр. белка—4,1 калории, т.е. столько же, сколько 1 гр. углевода.

Необходимое человеку количество пищевых веществ зависит от производимой им физической работы. Если выразить это количество в калориях, то получается, что при легкой работе человек потребляет 2450 калорий, при средней работе 3050 калорий и при самой тяжелой работе 5500 калорий. В зависимости от требуемой от человека работы он поглощает соответствующее количество питательных веществ, но в то время, как в своем питании человек может вполне заменить жиры равноценным „изодинамическим“ количеством углеводов (напр. 100 гр. жиров соответствуют 232 гр. крахмала или 234 гр. тростникового сахара) и обратно—углеводы, до некоторой степени, могут быть заменены жирами, мы все же вынуждены для поддержания нашей жизни *ежедневно поглощать в пище не менее 100 гр. белка или 15 гр. азота*. Человеческий организм требует ежедневно это количество белка, безразлично, производит ли он много или мало работы, имеет ли он дело с умственным или физическим трудом. Из принимаемых в пище калорий 410 должно всегда покрывать белком. Если же белок совершенно отсутствует в пище или же содержится в ней в недостаточном количестве, то организм разрушает свои собственные органы, содержащие белки, чтобы удовлетворить свою потребность в азоте, и в конце концов погибает, как от голода.

Физиология еще не выяснила роли, выпадающей на долю белковых веществ. Для растущего организма потребность в белке понятна, так как живое вещество клеток, образующих тело,—протоплазма, — состоит главным образом из белка.

Взрослый человек также вынужден возмещать свои всегда уничтожающиеся клетки организма. Но для этого ему вовсе нет нужды потреблять ежедневно 100 гр. белка. Так как известно, что поглощенный азот белка весь выделяется мочей, то полагают, что в организме происходят еще не известные, но важные процессы, для которых необходимы вещества, содержащие азот. Пока же мы должны удовлетвориться тем, что белок, по определению Рубнера, обладает специфически-динамическим действием, не производимым никакими другими питательными веществами.

Потребность 130 миллионов жителей России составляет ежегодно 650 миллионов килограммов азота. Но, так как наши домашние животные подчиняются одинаковым с нами физиологическим законам, то для общего количества азота, необходимого для поддержания жизни всех живущих в России людей и домашних животных, нужно не менее 1.300.000.000 килограмм азота. Все это громадное количество азота должно было бы вводиться в организм людей и животных в виде белка во время приема пищи¹⁾.

Наши пищевые вещества содержат белок в различном количестве. Так, в мясе убойных животных его до 18—21%, в рыбе 15—23%, в яйцах 12,6%, молоке 3%, хлебе 4,6—5,3%, кукурузе 7—7,6%, рисе 6%, картофеле 1,56%, горохе 18—20% и т. д. Так как животные, служащие нам и плотоядным в качестве пищи, поддерживают свой организм за счет растительной пищи, то, в конце концов, на долю растений падает прямо или косвенно удовлетворение общей потребности в азоте людей и животных.

Теперь возникает вопрос, откуда берется азот растений? Как уже упомянуто, растения способны строить белок, углеводы и жиры непосредственно из неорганических веществ, т.-е. из воды, солей и углекислоты, тогда как организмы животных этим свойством не обладают.

1) За недостатком в России пищевых и кормовых продуктов, вызванном главным образом резким сокращением навоза и отсутствием минеральных азотистых удобрений, количество белкового азота, которым мы в настоящее время располагаем, значительно меньше потребного.

В состав растений всегда входят следующие вещества: углерод, водород, кислород, азот, фосфорная и серная кислоты, известь, окись магния, железо, хлор, соединения натрия, кремневая кислота. Из них первые девять необходимы для построения растения, без трех последних оно может обойтись; они содержатся в растении только потому, что всюду находятся в почве. Кислород и углерод, в виде углекислого газа, поглощаются посредством дыхательных органов растений, устьиц, остальные вещества вводятся органами питания корней, корневыми волосками. Последние могут всасывать только жидкости, поэтому названные вещества, служащие растению в качестве пищи, должны находиться в почве в растворенном виде.

Вопрос о том, каким образом ассимилируется азот в растениях, долгое время оставался открытым. Так как кислород и углекислота поглощаются им из воздуха при помощи устьиц, было естественно предположить, что и азот, составляющий $\frac{4}{5}$ нашей атмосферы, проникает внутрь организма растения таким же путем. Уже Теодор Соссюр задал себе этот вопрос, но не пришел ни к какому решению. Буссенго в сороковых и пятидесятых годах прошлого столетия после целого ряда трудных и чрезвычайно тщательных опытов над растениями нашел, что *растения не могут ассимилировать газообразный азот*. Растения пышно развивались и образовывали белки, если он давал их корням наравне с прочими питательными материалами и азотистые соединения. Если же он не прибавлял соединений азота к почве, то рост получался очень хилый, хотя атмосферный азот и был в распоряжении растений. Впоследствии опыты Буссенго были подтверждены более уточненными методами искусственного вскармливания, „водяными культурами“, где корни растений развиваются в воде, т.е. в растворе солей определенного химического состава. Для того, чтобы быть пригодным для растения в качестве пищи, азот должен находиться в почве в виде растворимой в воде соли, т.е. либо в виде аммонийной соли, либо в виде соли азотной кислоты. Только тогда всасывается азот наравне с другими солями корневыми волосками, и

перерабатывается в белковые тела в химической лаборатории клетки растения. Лишь очень не многие организмы, стоящие на очень низкой степени развития растений, о которых будет речь впереди, могут строить белок из азота воздуха.

Итак, вес азот, находящийся в организмах растений, животных и человека, и постоянно вводимый в них для поддержания жизни, берет свое начало из почвы.

Выветренные, вследствие атмосферных влияний, минералы, образующие в большинстве случаев почву, покрытую растительностью, не содержат вообще связанного азота, и только в некоторых минералах, напр. в порфире, Эрдманом был обнаружен свободный азот. Имеющиеся в почве соединения азота должны образоваться из свободного азота атмосферы и проникнуть в почву. *Без связывающих азот процессов не могла бы возникнуть на земном шаре органическая жизнь.*

Вообще, азот, как уже выше упомянуто, очень инертный элемент, с трудом и лишь при особых условиях соединяющийся с другими элементами. Азот может соединяться, как и прочие элементы, с кислородом, т. е. сгорать. Для ожигания азота, которым более подробно мы займемся ниже, необходимо применять очень высокие температуры, достигаемые только при электрических разрядах. Установлено, что огромные электрические искры, известные нам в виде молнии, вызывают сгорание азота. Продукты сгорания увлекаются атмосферными осадками в виде азотной кислоты на землю, где они соединяются с встречающимися на ее поверхности металлами или их соединениями в азотнокислые соли. Хотя количество образующейся таким образом азотной кислоты ничтожно ¹⁾ и в настоящее время

¹⁾ 1 куб. метр дождевой воды содержит в среднем не более 0,07 гр. азота в форме его окислов. При среднем годовом количестве осадков в 800 м.м. на 1 десятину выпадает ежегодно около 8000 куб. мт. осадков с содержанием всего 560 гр. азота, тогда как при интенсивном сельском хозяйстве средний годовой урожай хлеба снимает с десятины в форме зерна и соломы около 60 игр. азота, возмещаемых главным образом навозом и минеральным азотистым удобрением. Подробнее см. статью А. Э. Мозер „Баланс связанного азота в природе и источники его пополнения“. Журнал „Природа“, 1913 г. стр. 791. А. М.

едва ли может быть принято во внимание для наших полей, не нужно забывать, что в ранние геологические периоды более частые и сильные грозы в течение миллионов лет привели к значительным накоплениям селитры в почве. Пока что, мы не будем рассматривать, происходит ли окисление азота под влиянием высокой температуры электрической искры, или же сама электрическая энергия так повышает активность азота, что он соединяется с кислородом, но во всяком случае известно, что азот под влиянием высокой температуры соединяется не только с кислородом, но и с другими элементами. Так образуется азотистый бор и нитриды, соединения азота с целым рядом металлов—кальцием, магнием, алюминием, марганцем и т. д., если последние будут накалины в атмосфере азота. В подобных условиях может образоваться и циан, являющийся соединением азота с углеродом.

Не исключается возможность, что нитриды образовались во время раскаленного состояния земного шара и лишь позднее, по остывании земной коры, при действии водяных паров разложились на аммиак и окиси металлов. В настоящее время аммиак образуется таким способом только в вулканах. Известно, что в окрестностях вулканов развивается обыкновенно очень богатая флора, что находит объяснение в богатстве почвы азотом. В извергаемых вулканических газах аммиак находится в виде нашатыря или сернистого аммония, которые с атмосферными осадками попадают в почву и там окисляются в азотную кислоту. Аммиак изверженных газов по всей вероятности образуется от действия горячих водяных паров на азотистый бор, что подтверждается исследованиями тосканских фумарол, пары которых содержат борную кислоту и аммиак,

Благодаря таким процессам в более ранние периоды жизни земли в почве накопился большой запас азотистых соединений, из которых растительный мир и черпал необходимый для его развития азот.

Растения, как и все остальные живые организмы, возвращают почве накопленный в теле азот. Умершие растения и животные распадаются, гниют. Сложные органические

соединения белков разлагаются, и под влиянием деятельности бактерий постепенно снова переводятся в простейшие неорганические вещества углекислоту, воду и аммиак, последний же окисляется в почве в азотную кислоту. Сброшенные осенью листья растений подвергаются тому же процессу; ежедневно поглощенные людьми и животными массы азота выделяются и легко переходят в неорганические соединения, так что можно легко заключить о существовании полного круговорота азота через животных, растения и почву и о том, что количество связанного азота остается, в общем, неизменным. Периодически обновляющийся растительный покров земли говорит за то, что в природе и на самом деле существует своего рода равновесие между приходом и расходом азота. Там же, где человек ежегодными сборами урожая отнимает у почвы большое количество азота, должен быстро обнаружиться недостаток его, и без пополнения почвы азотистым удобрением урожайность полей быстро пала бы. Только незначительная часть связанного азота из громадных количеств, содержащихся в человеческих и животных отбросах, возвращается в круговорот азота в виде вывозимого на поля навоза и нечистот ¹⁾. В среднем навоз содержит 0,5% азота, из которых только 25—30% могут быть использованы при особо благоприятных условиях. Для получения сносного урожая нужно подвозить ежегодно не менее 10.000 килограммов навоза на 1 гектар или примерно 600 пудов на десятину культивируемой почвы ²⁾; его нагрузка, разгрузка и распределение требует большой работы, а следовательно и больших расходов. Это значит, что удобрение навозом становится слишком дорогим.

¹⁾ В одних, напр., отбросах города Москвы, как не трудно подсчитать, ежедневно теряется не менее 25.000 кр. связанного азота (не считая в этом числе значительные потери на бойнях в форме крови, рогов, копыт и других содержащих азот отбросов) или около 8000 тн. = 4,8 мил. пуд. в год, достаточных для урожая в 90 мил. пуд. хлеба, А. М.

²⁾ Гектар = 10.000 кв. мт. = 2.197 кв. саж. (т.-е. почти десятина, которая равна 2400 кв. саж.). Обычно дают по 2000—2500 пуд. навоза через каждые 4—5 лет на 1 десятину обрабатываемой посевной площади. А. М.

Здесь следует отметить, что для получения достаточных количеств навоза, необходимо соответствующее количество рогатого скота¹⁾, а скотоводство далеко не всегда и везде возможно. Сбору же и применению человеческих отбросов мешают непреодолимые затруднения. Для участка земли в 1 десятину потребовались бы экскременты от 100 человек. Стоимость сбора отбросов и их вывоза из больших городов, при их мало-мальски полном использовании, поднялась бы чрезвычайно. Система полей орошения может быть проводима в сравнительно незначительном размере.

Таким образом, очень большое количество связанного азота ускользает от круговорота и должно покрываться из других источников. Частично эти потери возмещаются при помощи совершающихся в почве бактериальных процессов, играющих единственную роль в круговороте азота в природе, в виду чего нам полезно будет несколько ближе с ними ознакомиться.

2. Роль бактерий в распаде и синтезе азотистых соединений. Зеленое удобрение.

Упомянутое выше превращение аммиака (NH_3) в азотную кислоту (HNO_3) является окислительным процессом, поэтому основным требованием нитрификации будет наличие кислорода. Селитра образуется только в сильно разрыхленных почвах, где воздух может проникать в почву. При ограничении притока воздуха, а тем более при полном прекращении его доступа в почву, окисление аммиака не происходит и даже имеющаяся в ней селитра исчезает, переходя снова в аммиак. Для образования селитры в почве необходимо еще известное содержание в ней воды, оно прекращается в сухой земле. Процесс нитрификации останавливается при высушивании почвы. Далее, он зависит от температуры. Скорее всего селитра образуется при 37°C .

1) Молочная корова дает при нормальном корме в среднем около 2 пд. навоза в сутки, т. е. напр. при 200 днях в стойле около 400 пд. навоза с содержанием 2 пд.—32 кг. азота в год.

совершенно же прекращается ее образование при 55° и лишь очень медленно протекает при 5°C . Уже эти обстоятельства показали, что, по всей вероятности, переход аммиака в азотную кислоту в почве обусловлен деятельностью живых организмов. Шлезинг и Мюнц показали, что процесс нитрификации совсем прекращается при действии на почву таких условий, которые умерщвляют все живое; с другой стороны, образование селитры происходило при внесении небольшого количества земли в подходящий питательный раствор, стерилизованный предварительно при 110° .

Русский ученый *Виноградский* открыл „нитрифицирующие“ бактерии и изучил условия их развития. Он установил, что эти микроорганизмы растут не на органических веществах, а требуют для своего питания неорганических соединений, углекислоты и аммиачных солей. Только тогда, когда по разложению белка гнилостными микробами, азот освобождается из белковых соединений в виде аммиака, начинается деятельность нитрифицирующих бактерий. Далее, *Виноградский* показал, что в окислении аммиака принимают участие две группы бактерий. Первая группа, к которой принадлежат „*нитрозомонады*“, переводят аммиак в азотистую кислоту, т.-е. нитрит, HNO_2 вторая же группа, *нитрозо-бактерии*, окисляют нитриты (соли азотистой кислоты— в нитраты (соли азотной кислоты— HNO_3). Их деятельность начинается только после полного перехода аммиака в нитрит.

Если почва мало проницаема для воздуха, т.-е. доступ кислорода в почву ограничен или же прекращен, возникают восстановительные процессы, под влиянием которых нитраты переходят в нитриты, а эти последние в аммиак. Такие превращения также вызываются бактериями. *Бурри* и *Штутцер* выделили из лошадиного навоза бактерии, деятельность которых вызывает полный распад селитры, вплоть до образования элементарного азота. Такие денитрифицирующие бактерии находятся в почве, перегруженной органическими соединениями. Повидимому собственно в почве они не встречаются, но растут в большом количестве в навозе, вместе с которым и попадают в поля.

Окисление аммиака происходит не только вследствие деятельности бактерий. Кислород воздуха также вызывает окисление с помощью содержащихся в почве солей, в особенности, железных соединений, являющихся катализаторами ¹⁾. Поэтому селитра возникает из аммиака в почве нередко и чисто химическим путем.

Рассмотренные до сих пор бактерии не связывают атмосферного азота, а переводят только одни азотистые соединения в другие. Но имеются и такие бактерии, которые могут *ассимилировать свободный азот воздуха*. Все азотсвязывающие бактерии отличаются тем, что они не могут поглощать углерод, необходимый для их деятельности, в виде углекислоты, а требуют готовых органических углеродистых соединений. Одни получают его из окружающей среды, другие вступая в симбиоз, т.-е. тесное сожительство, с растениями, накапливающими в своих корнях крахмал, образованный из углекислоты воздуха с помощью хлорофилла. Поэтому связывающие бактерии разделяются на живущих свободно или же симбиотически.

Свободноживущие бактерии, связывающие атмосферный азот, находятся в большом числе везде,—в почве, в пресной и даже в морской воде. Виноградский первый выделил бактерию, связывающую азот, названную им в честь Пастера *Clostridium pasteurianum*. Это—бактерии маслянокислого брожения, так как образуют в растворах сахара, крахмала, молочнокислых солей и т. д. значительное количество масляной кислоты, при одновременном выделении углекислоты и водорода. Они анаэробны, то есть растут и проявляют свою деятельность в среде бедной или совсем лишенной свободного кислорода. Прингсгейм выростил другие виды связывающих азот клостридиев на американском картофеле. Газельгоф и Бредеман вырастили их на листьях и на земле.

Но так как способность клостридиев связывать азот в виду их анаэробной природы не имеет большого значе-

1) Т. е. веществами, обладающими свойствами ускорять химические и в частности окислительные процессы.

ния для почвы, большой интерес возбуждает другой вид, найденный Бейеринком по способу культур Виноградского и названный им *азотобактерией*. (*Chroococcum* и *Agilis*). Азотобактерия относительно больших размеров; ее толщина достигает 0,004 — 0,006 мм., но ее бактериальная природа недостаточно точно установлена. Некоторые исследователи относят ее к классу безцветных водорослей. Азотобактерия — аэробна (т.е. нуждается для своего развития в кислороде). Как и клостридии, она растет только в почве, богатой органическими углеродистыми соединениями, но менее требовательна к предлагаемой ей пище, а потому легче культивируется. Для ее роста, необходимы некоторые минеральные вещества, главным образом, известь, так что в почвах, бедных известью, она не встречается, вообще же говоря, она распространена в большом количестве повсюду в земле и в воде.

Количество азота, связываемого бактериями, находится в прямой зависимости от принятой ими углеродистой пищи, которую можно определить по количеству выделенной ими углекислоты. Нашли, что 1 гр. массы азотобактерий (расчет на сухое вещество) выдыхает в сутки 1,28 гр. углекислоты. Это наибольшая энергия дыхания, наблюдаемая не только у бактерий, но и среди остальных живых существ. Взрослый человек выдыхает в среднем только 800 гр. углекислоты в сутки, что соответствует всего 0,012 гр. на 1 гр. В сахарном растворе азотобактерии ассимилируют 75 mgr. азота в течении 10 дней, 90 mgr. в течении 15 дней и 125 mgr. в 20 дней.

В пользу того, что азотобактерии проявляют свою азотосвязывающую деятельность не только в лабораторных условиях, но и в почве между прочим говорят следующие наблюдения. Оказалось, что органические вещества, содержащиеся в перегное могут служить азотобактериям в качестве пищи. Поэтому почва, богатая перегноем и известью, а не кислая, что вредит существованию бактерий, может увеличивать запас связанного азота с помощью их деятельности. В болотистых местах, наиболее соответствующих этим условиям, почва действительно обычно богата азотом. Известно,

например, что луговая флора пышно развивается, не нуждаясь в азотистом удобрении.

Реми вычислил, что почва, содержащая в среднем 2% перегноя, может дать азотобактериям 6.000 кгр. органических веществ на гектар. Лабораторные опыты показали, что азотобактерии потребляют 1.000 частей органических веществ для связывания 8 частей азота. Поэтому, благодаря деятельности бактерий, можно собрать на такой почве 48 кгр. связанного азота на каждый гектар¹⁾.

Далее, из лабораторных работ известно, что азотобактерию хорошо культивируется при доступе воздуха. С другой стороны, большое количество азотобактерий встречается на хорошо проветриваемых полях. Поэтому пропашка, вызывающая сильное проветривание почвы, способствует деятельности бактерий. Известные немецкие агрономы Герлах и Фогель нашли, что в некоторых случаях одним перепашиванием почвы в течение зимы ее можно настолько обогатить азотом, что применение азотистого удобрения становится излишним.

Открытие бактерий, связывающих свободный азот, объясняет действие пара и навоза, богатого органическими соединениями.

Кроме бактерий, существует еще один вид водорослей, способность которых связывать азот общепризнана. Это цианофицеи, микроскопические размножающиеся бесполым делением водоросли, зелень которых отлична от других видов, почему они называются также и „синезелеными“ водорослями. Цианофицеи особенно интересны тем, что они потребляют углерод в виде неорганических соединений, в виде углекислоты, в противовес азотобактериям. Поэтому предполагают, что цианофицеи являются первыми растительными организмами, появившимися на охладевшей земле, и что они подготовили почву для дальнейшего развития растительного мира. Так напр. при извержении вулкана Кракатау раскаленным пеплом окончательно была уничтожена растительная жизнь острова, однако по прошествии трех лет по наблюдениям

1) см. примечание на стр. 16.

Трауба на остывшем пепле уже вырос толстый слой циано-фицей.

Синезеленые водоросли часто сопутствуют азотобактериям, являясь для последних поставщиками органических веществ. Между ними существует симбиоз, еще сильнее и резче выраженный у клубеньковых бактерий.

Уже в древности заметили, что почва, на которой росли бобовые растения (или мотыльковые), как бобы, горох, клевер, люпин, вика и т. д., сильно разнится от почвы, засеянной злаками. Это было известно еще древним римлянам. Плиний советует земледельцам не унаваживать почву после бобовых растений. Позднее, на основании повторных наблюдений бобовые, как обогащающие почву, были противопоставлены злакам, как истощающим почву. После первых анализов почвы в прошлом столетии выяснилось, что действие бобовых основано на их способности повышать содержание азота полей. Теперь овощи, как обогатители почвы азотом, противопоставляются злакам, как его потребителям. Шульц в Лупице и другие практики показали долгими опытами, что такое противопоставление правильно. Шульц засеивал в течение 15 лет поле люпином, унаваживая его только безазотистыми средствами, и неоспоримо доказал, что содержание азота в почве постоянно увеличивалось.

Долгое время причина этого явления не была выяснена. Предполагали, что мотыльковые растения могут ассимилировать азот, или же, что их корни, глубоко проникающие в почву, могут доставать азот, содержащийся в более глубоких слоях. Но ни то, ни другое предположение не оправдалось опытами.

Уже слишком двести лет тому назад было известно, что клубневые бобовые растения (называемые также и легуминозами) имеют на своих корнях своеобразные *клубеньки*, сущность и значение которых до последнего времени оставались скрытыми. Со второй половины прошлого столетия стали очень подробно изучать эти клубеньки на корнях бобовых. Оказалось, что клетки таких клубеньков наполнены бактериями, и что клубеньки образуются на корнях растений, выращенных в стерильных водных культурах, только

тогда, когда в питательную жидкость примешивают разрезанные клубеньки. Химический анализ клубеньков показал в них высокое содержание азота, почему их называли складами белка растений.

В 1886 г. Гельригель и Вильфарт пролили свет на эти загадочные образования. Гельригель установил резкое отличие бобовых от злаков по характеру их питания. В то время, как злаки добывают необходимый для их питания азот из азотистых соединений почвы и их развитие непосредственно зависит от запаса азота в ней, бобовые пользуются другим источником азота для удовлетворения своих потребностей при недостатке его в почве. Этим другим источником служит *атмосферный азот*. Бобовые сами по себе не могут ассимилировать азот воздуха. Для этого необходима деятельность особых микроорганизмов, живущих в почве и вступающих в симбиоз с бобовыми. Клубеньки являются не только резервуарами для белковых веществ, но имеют причинную связь с ассимиляцией свободного азота. Два года позднее Бейеринк смог вырастить микробы, вызывающие образование клубеньков. Питательной средой при этом служила желатина, кипяченая вместе с листьями мотыльковых растений. Бейеринк назвал возбудителя клубеньков *Bacillus radicicola*.



Рис. 1.
Корень бобовых с клубеньками.

Корни бобовых растений заражаются следующим образом: кучка бактерий налипает на корневые волоски и выделяет вещество, превращающее корневую кожицу в студенистую массу, дающую возможность бактериям проникать внутрь корня. Проникшие бактерии раздражают корневые клетки, последние начинают делиться и быстро размножаться. Вследствие такого быстрого размножения клеток и образуются клубеньки.

Существует большое различие между отдельными видами бобовых и их клубеньковыми бактериями. Можно получить клубеньки на корнях бобов, заразив их бактериями гороха, но бактерии гороха не могут проникнуть в корни

лупина. Также нельзя заразить корни бобов бактериями красного клевера. Выделенное бактериями вещество, разрыхляющее корневую кожу и тело, помогающее бактериям проникать внутрь корня, как бы обладает специфическим действием для различного вида легуминоз. Правда, путем долгих прививок можно заставить бактерии красного клевера проникнуть в корни боба.

Бактерии, внедрившиеся в корни растения, конечно, являются паразитами, и растение старается защититься от пришлецов. Только постепенно и при благоприятных условиях наступает обоюдное приспособление, равновесие, причем растение питает бактерии углеродистыми веществами, получая взамен азотистые, добытые бактериями из атмосферного азота. Когда же бобовые растения находятся в неблагоприятных условиях, т.-е. в почве недостает определенного количества минеральных соединений, то паразитизм бактерий становится яснее: азот не накапливается и бактерии питаются исключительно за счет своего хозяина. С другой стороны, если внедрившиеся бактерии недостаточно деятельны, — вирулентны, — то клетки растения поглощают их, корневые нарости уменьшаются и наконец совершенно исчезают.

Чтобы дать понятие о количестве азота, добываемого из воздуха бобовыми с помощью симбиоза с клубеньковыми бактериями, приведем расчет Реми. По Реми в Германии засеваются бобовыми 5 миллионов гектаров. Если предположить, что растения содержат по самой скромной оценки на каждый гектар (немного менее десятины) всего 100 кгг. азота, из которых половина почерпнута из воздуха, то в Германии ежегодно должно прибывать 250.000 тонн азота (тонна примерно 61 пуд.), что соответствует количеству азота в 1,5 миллионах тонн селитры, в три раза превышающих довоенный расход ее на все германское земледелие.

Количество азота, поглощаемого бобовыми из воздушного запаса, зависит не только от более или менее сильного развития клубеньковых, но и от содержания азота в почве. Чем меньше в почве содержащих азот веществ, тем больше азота ассимилируется из воздуха. В почве богатой

азотом клубеньковые бактерии приостанавливают ассимиляцию почти совсем.

Если посеять бобовые на почве, где их раньше не сеяли, они растут очень плохо, что объясняется незначительным содержанием в почве клубеньковых бактерий. В свободном состоянии эти бактерии плохо развиваются, так как вытесняются другими микроорганизмами, не живущими симбиотически. Поэтому в первый год у бобовых растений и содержание азота очень мало. Однако при ежегодном посеве одного и того же вида бобовых, содержание азота, а тем самым и урожай возрастают. Благодаря возделке бобовых клубеньковые бактерии получают сильное подкрепление в борьбе за существование, так что они размножаются все быстрее и быстрее и значительно способствуют росту своего растения-хозяина.

Это можно показать на следующих двух примерах из отчета Лаухштадтской опытной станции, в которых показаны сборы надземных и подземных частей сераделлы с 1 гектара в килограммах:

	Свежее вещество.	Сухое вещество.	Азот.
Опыт а.			
Сераделла 1-й год . . .	15 100	2 900	52
„ 3-й год . . .	46 120	7 070	217
Опыт б.			
Сераделла после овса . .	28 480	4 270	85
„ „ бобов .	22 590	3 660	74
„ „ сераделлы	49 020	7 150	229

Таким образом, урожай на участке, где три года подряд возделывалась сераделла, достиг тройного размера, количество азота даже увеличилось в четыре раза.

На вновь обрабатываемых почвах бобовые поэтому находятся в неблагоприятных условиях. При продолжающейся в течение нескольких лет культуре они даже без всякого удобрения дают повышенные урожай, так как с помощью своих сожителей создают себе лучшие условия для своего

существования. Желая получить лучшие результаты уже в течении первого года Зальфельд пытался ускорить развитие гороха, посеянного на только что подготовленной болотистой почве тем, что переносил на поверхность ее землю с горохового поля, на котором имелось особенно много клубеньков, т. е. он привил клубеньковые бактерии болотной почве, заражая ее ими. Результат был превосходен. Урожай был настолько велик, что далеко покрыл все расходы, несмотря на большую стоимость перевозки земли.

При повторных попытках результаты не всегда соответствовали возлагавшимся на них надеждам, иногда же вообще не обнаруживалось никакого действия прививок. Так как перевозка земли, необходимой для прививки, и распылка ее вызывали значительные расходы, явилась мысль употреблять для этой цели чистые культуры клубеньковых бактерий. Первые опыты также дали вполне благоприятные результаты. Ноббе и Гильтнер ввели в продажу чистые культуры бактерий различных видов легиуминоз. под названием нитрагин, многочисленные опыты с которым однако не дали достаточно надежных результатов. Если по временам с помощью нитрагина и достигались высокие урожаи, то имелось на лицо и большое количество полных неудач. Поэтому, естественно, что нитрагин исчез с рынка.

Гильтнер видел причину неудачи в слабой вирулентности чистых культур. Повышение вирулентности, правда, улучшило результаты, но и оно не оказалось вполне надежным; впоследствии выяснилось, что успех зависит в значительной степени от способа прививки. Последняя производилась следующим образом: перед посевом на семена наносятся бактерии. Во время набухания семян выделяются вещества, обуславливающие гибель бактерий. С прорастанием семян уменьшается губительное действие, но оно все-таки достаточно для понижения или же для полного прекращения жизнедеятельности клубеньковых бактерий. После прорастания прививка практически невыполнима. Гильтнер и Штермер нашли, что молоко уменьшает губительное действие веществ при набухании, а прибавление пептона и виноградного сахара повышает защи-

тительную способность молока. По данным Гильтнера поступают так: при набухании бактерий в воде или же лучше в свежем молоке, прибавляют пептон и виноградный сахар, которые в достаточном количестве даются в придачу к нитрогину каждой фабриккой, его готовящей. Прививки, сделанные по этому рецепту, привели к хорошим результатам, и число сельских хозяйств, применяющих чистые культуры, постоянно возрастает. Поразительны результаты, достигаемые с сераделлой, урожай которой со 100, после прививки в некоторых случаях повышаются до 8000.

Многолетний сельско-хозяйственный опыт в разных странах, в том числе и у нас в России, показал что при благоприятном климате и подходящей почве, отдельные сельские хозяйства могут покрывать свою потребность в азоте рациональным использованием бобовых, не прибегая к азотистым удобрениям ¹⁾.

Применение бобовых для целей удобрения, называемое *зеленым удобрением*, сводится к следующему: вполне развившиеся растения запахиваются и весь содержащийся в них белок таким путем вносится в почву. На такой почве, обогащенной азотом, хорошо произрастают плодовые растения, злаки и овощи.

В местностях с коротким летом, холодными весной и осенью, как напр. северо-восточная Германия, которая к тому страдает неравномерным распределением осадков—сильная засуха сменяется проливными дождями—обычно быстро произрастающие бобовые требуют для полного развития целого лета. Вследствие этих обстоятельств зеленое удобрение покупается ценою годового урожая, что конечно возможно лишь при очень малоценной земле, которую нельзя использовать каким либо другим способом. В южной-

¹⁾ В какой степени почва обогащается азотом при культуре бобовых, можно судить по сравнению количеств азота, остающихся в корнях различных полезных растений на 1 десятину, указанные в следующей таблице:

пшеница	21	мгр.	горох	53	кгр.
овес	24	"	кр. клевер	176	"

же Германии, при продолжительном лете и теплой осени, непосредственно после сбора хлебов засеваются бобовые, которые в течении осени настолько успевают развиваться, что могут еще быть запаханы; таким образом почва хорошо подготовлена для последующих засевов.

Развитие этих методов зеленого удобрения или их видоизменений, при которых напр. злаки засеваются одновременно с бобовыми, имеют большое народно-хозяйственное значение; таким путем во многих местностях Германии удалось в значительной степени интенсифицировать сельскохозяйственные культуры¹⁾. Но ввиду того, что усвоение атмосферного азота бобовыми происходит лишь на почве бедной азотом, культура бобовых для зеленого удобрения дают хорошие результаты лишь на легких почвах, напр. песчаных. На жирных же землях этот способ удобрения мало пригоден. По указанным причинам зеленое удобрение не может полностью заменить селитру.

Как мы выше видели, и свободноживущие азотобактерии могут обогащать поля связанным азотом, но все же количества азота, фиксированного таким путем также далеко не достаточны.

□ Некоторое представление о количестве азотистых соединений, которые можно было бы накопить в почве за счет атмосферного азота помощью культур клубеньковых или других азотных бактерий, может дать следующий примерный расчет. Если бы удалось в Германии на 5 миллионах гектар (т. е. на половине всей ее посевной площади) помощью культур бактерий повысить содержание азота в почве ежегодно в среднем на 10 клгр. на гектар, то это дало бы в год приход в 50000 тонн связанного азота, т. е. около десятой части всей потребности Германского

¹⁾ В России зеленое удобрение по сие время в сельском хозяйстве применяется еще далеко в недостаточной мере и по мнению таких авторитетов, как проф. *Н. Д. Прянишников*, заслуживает самого серьезного внимания, как одно из средств для поднятия урожайности. Ср. *Д. Н. Прянишников* „Технические мероприятия к поднятию земледелия в так наз. промышленной полосе“. Ред. изд. отд. В. С. Н. Х. Москва, 1920 г.

земледелия или четвертой части количества, расходуемого в довоенный период в форме минеральных азотистых удобрений. □

Потребность же в азоте все возрастает. Мы уже видели, что белок, являющийся необходимой частью нашего питания, содержит много азота. Число людей, живущих на земле, ежегодно увеличивается на $\frac{1}{3}\%$. В 1900 г. земное население исчислялось в 1.600.000.000 людей. В течение 10 лет с 1900—1910 г. оно увеличилось, согласно этому, на 140.000.000, число, превышающее общее население России. Как мы выше узнали, в белковом питании нуждаются все жители в одинаковой степени. Для удовлетворения общей потребности в пище пытаются обрабатывать до сих пор бесплодную почву, а культивируемую заставить приносить более богатые урожаи, для чего необходимо большое количество азотного удобрения. В 1913 г. немецкое сельское хозяйство израсходовало около 200.000.000 марок ³⁾ на неорганическое азотистое удобрение, из них свыше 120.000.000 было уплачено за границу. Для полного использования всей годной в Германии для обработки почвы, потребовалось бы двойное или тройное количество азотистых удобрений, по сравнению с тем, которое было израсходовано в 1913 г.

Необходимость в искусственном удобрении дает себя чувствовать и в Америке. До сих пор там велась экстенсивная обработка, т. е. громадные поверхности почвы при незначительной обработке засеивались полевыми злаками, без искусственного удобрения. Девственная почва с ее громадными запасами азота терпела такое хищническое обращение десятки лет, и давала хорошие урожаи. Постепенно же почва обеднела, и американские земледельцы должны были заменить экстенсивное хозяйство интенсивным. Почву необходимо глубоко перепахать, тщательно обработать и увеличить содержание в ней питательных веществ посредством внесения минеральных удобрений.

Было уже упомянуто, что и химическая промышленность перерабатывает на своих фабриках для различных

³⁾ Около 90.000.000 зол. рублей.

целей большие количества селитры и эта часть связанного азота навсегда уходит из его круговорота. При каждом выстреле, при каждом взрыве пороха или динамита азот выделяется из своих соединений и теряется в атмосферу в виде свободного элементарного азота.

Каким же образом мы добываем азот, образующий и питающий наше тело, защищающий нас на войне, прокладывающий дороги через горы, красящий наши одежды, приносящий покой во время бессонных ночей и доставляющий возможность удовлетворить еще много других наших потребностей.

Г Л А В А П.

Природные источники связанного азота.

Главным источником азотистых соединений, потребляемых в сельском хозяйстве и промышленности, являются вымершие организмы давно минувших веков. Каменный уголь, представляющий собою погрузившиеся в болота и обуглившиеся леса очень давних периодов развития земли и доставляющий нам тепло,двигающий наши машины и куящий наши орудия, с конца прошлого столетия снабжает нас также азотистыми продуктами, как мы ниже узнаем подробнее. Но сперва мы познакомимся с другим источником добывания азотистых веществ, произошедшем также из организованного мира и имевшем первостепенное значение до разрешения проблемы фиксации атмосферного азота.

1. Природная селитра.

Нам уже известно, что при гниении растительных и животных организмов, вследствие деятельности бактерий, белок разлагается, причем азот белка дает другие, более простые соединения, не содержащие, в противовес органическим, углерода и называемые неорганическими. Аммиак

является конечным соединением азота при гниении белков. Его водный раствор известен в виде нашатырного спирта всем хозяйкам, как средство для удаления пятен и чистки металлов. Аммиак—это соединение азота с водородом, очень легким газом, служащим, между прочим, для наполнения воздушных шаров и добываемым из воды, составной частью которой он является. В почве аммиак, как мы выше уже узнали соединяется под влиянием действия бактерий с кислородом воздуха,—окисляется,—и образует азотную кислоту, состоящую, следовательно, из азота, кислорода и водорода. Ея химическая формула HNO_3 указывает, что один атом азота N соединился с тремя атомами кислорода O и одним атомом водорода H. При взаимодействии с металлами или их солями азотная кислота обменивает свой водород на металлы. При этом образуются соли азотной кислоты, нитраты, состоящие из азота, кислорода и металла.

Более или менее значительные залежи азотнокислых солей встречаются в различных местах земли, отличающихся большой сухостью. Самые большие залежи азотнокислой соли, короче называемой селитрой, находятся на восточном берегу Южной Америки между 18° и 27° южной широты, во владениях республики Чили, лишенных дождя и растительности на протяжении почти 1000 километров. Они расположены почти целиком на восточном склоне южных Кордильеров, близко подходящих к морю, но не в виде единого, связанного на всем протяжении образования,—а в форме разбросанных в разных областях месторождений, в которых и расположены отдельные рудники.

Не подлежит никакому сомнению, что чилийская селитра образовалась от гниения ранее живших организмов, но о том, каким образом в этом месте скопились громадные залежи селитры, мнения расходятся. По Карлу Нельнеру, мнение которого принимается многими, на месте настоящих залежей селитры на плоскогорье Атакама и Таракана, было раньше морское дно, которое постепенно поднималось. Громадные леса водорослей, росшие на морском дне и скопившиеся в больших количествах, постепенно обнажались и подвергались гниению. В пользу этого мнения говорит то

обстоятельство, что чилийская селитра в большинстве случаев образована из азотно-кислого натрия, т.е. соединения азотной кислоты и металла, находящегося как в морской воде, так и в достаточном количестве в самих водорослях. Кроме того чилийская селитра всегда содержит иодистые соли, а морские водоросли известны именно, как собиратели иода.

Против этой гипотезы выступил д-р Плагеман, исследовавший геологически чилийские селитряные залежи. Он выдвигает то обстоятельство, что в селитряных пустынях и Андах не встречается никаких указаний на недавние морские отложения и, на основании своих геологических и палеонтологических наблюдений, он приходит к такому заключению. Западный склон Андов в третичную и плейстоценовую эпохи имел богатую флору и фауну. За это говорят найденные в Корокоро в Боливии на высоте почти 1100 метров скелеты мастодонтов, мегатериев и других гигантских млекопитающих, и очень важный в климатическом отношении факт, что современные плоскогорья Боливии и Атакамь во время третичного периода были заняты громадными внутренними морями и пресноводными озерами на протяжении многих тысяч квадратных миль. Азотнокислый кальций, образовавшийся из животных и растительных трупов, растворялся в текучей воде, сливался вниз и перемешивался с выветрившимися породами так, что вместо кальция с азотной кислотой связывался преимущественно натрий, а также калий. Когда климат изменился и стал очень сухим, растительность постепенно исчезла и испарившаяся вода из замкнутых бассейнов выделила растворенные в ней соли. Часть солей была унесена почвенной водой (появляющейся иногда и теперь и угрожающей залежам селитры) и при испарении воды снова выделилась. Этим объясняется неравномерность отложений селитры.

Независимо от той или другой гипотезы можно признать что селитра отложилась при тех же процессах, которые и теперь ведут к ее образованию всюду, где гниют органические вещества, и которых мы выше уже коснулись.

Селитряная руда, так называемая „калише“, содержит 25—50% азотнокислого натрия и расположена пластом толщиной около 50 см. под твердым верхним слоем почвы, так наз. „кострой“. Ее взрывают динамитом и добытая „калише“ сносится в селитряницы для дальнейшей обработки. Первой задачей здесь является отделение селитры от поваренной соли, также встречающейся в „калише“. Отделение основано на том, что селитра лучше растворяется в горячей воде, чем в холодной, тогда как растворимость поваренной соли лишь незначительно увеличивается с повышением температуры. Применявшиеся первоначально простые методы обработки за последнее время существенно улучшены. Большие денежные затраты с избытком покрываются значительным увеличением добычи и возможностью с выгодой обрабатывать более бедные селитрой пласты или же остатки прежних разработок. Размельченная машинами „сырая“ селитра помещается в выпарительные сосуды, представляющие железные ящики. Нагревание достигается с помощью змеевиков, в которые пропускается пар под давлением 4-5 атмосфер. Сгустившаяся в трубах вода возвращается обратно в котел, что в безводной местности представляет не маловажное усовершенствование. По окончании выщелачивания горячий насыщенный раствор поступает в кристаллизационные баки. Нерастворившиеся остатки, содержащие еще 3—4% селитры, из ящичков почти автоматически сбрасываются через отверстия на дне ящичков в подведенные под них тележки. В охлаждающемся растворе селитра выкристаллизовывается тогда как поваренная соль остается в растворе. По истечении 5—6 дней, когда заканчивается кристаллизация, кристаллы извлекают, помещают на наклонные площадки и промывают в быстрой струе воды. Полученную таким образом селитру сушат на больших площадках на открытом воздухе до тех пор, пока она не будет готова для упаковки.

Сведения о применении селитры имеются с очень давних времен. „Греческий огонь“, о чудесном действии которого сообщают древние историки, открытый, как говорят, Каллиником из Галиополя в 668 г. по Р. Хр., по всей вероятности, состоял из селитры, серы, сажи и смолы, сплавлен-

ных с горючими маслами. О китайцах известно, что у них уже около 969 г. по Р. Хр. были в употреблении ракеты, в состав которых входила селитра, но пушек они не знали еще в 1621 г. Арабский ученый Гебер, живший в Марокко и Севилье в 7-м столетии, описал пиротехнические свойства селитры. Но лишь в 1225 г. арабы впервые употребили смеси, содержащие селитру в качестве пороха.

Открытие пороха Бертольдом Шварцем в 1313-ом году последовало, по всей вероятности, независимо от знаний арабов. Можно думать, что Шварц открыл также и применение пороха для метания снарядов. В 1341 г. уже упоминаются железные пушки и ядра. В 1340 г. наверное существовали пороховые заводы в Аугсбурге, в 1348—в Лингнице, в 1360 г.—в Любеке. Естественно, что в это время потребление селитры в Европе увеличилось. Покрытие потребности в селитре, необходимой для изготовления пороха, истребляемого в непрерывных войнах, стало трудной задачей. Для изготовления пороха употребляют только калиевую соль азотной кислоты, т. е. калийную селитру. Натронная селитра сильно поглощает влагу из воздуха, в виду чего приготовленный из нее порох быстро сыреет и становится непригодным.

Калийная селитра образуется везде, где органические вещества разлагаются в присутствии калийных солей, и постепенно накапливается в почве там, где она не может быть вымыта дождем. Селитра появляется на нижних камнях зданий, много лет соприкасавшихся с уличными нечистотами, и от этого то селитра (*sal petrae*) и получила свое название. По сходным причинам эта соль встречается на полу и стенах хлебов и сараев.

До конца 18-го столетия селитра собиралась специальными сборщиками, которые пользовались покровительством власти и были снабжены широчайшими полномочиями, нередко приводившими к угрозам и сопротивлению со стороны населения: последнему было предписано в интересах „охраны населения и государства“, и для накопления порохового запаса армии помогать во всем сборщикам селитры, под угрозой штрафов за уклонение от выдачи селитры из домов, хлебов, конюшен и пр.

В 18-ом столетии треть земли в юго-западных провинциях Испании не обрабатывалась и служила исключительно для добывания селитры на полях. Селитряная почва выщелачивалась и добытый азотнокислый кальций при помощи древесной золы, содержащей углекислый кали (поташ) превращался в калиевую селитру. Поиски селитры производились повсюду и вскоре были найдены месторождения ее в Европе, Египте, Индии и Америке. В 18-ом столетии значительные скопления селитры были открыты в Восточной Индии,—главным образом на Цейлоне и в Бенгалии. На Цейлоне селитра находится в пещерах, быть может раньше служивших жилищем зверям и людям, теперь приютивших безчисленное множество летучих мышей, экскременты и трупы которых доставляют азот селитры. В Бенгалии селитра лежит на поверхностных слоях почвы, очень богатой органическими соединениями, где имеются налицо все условия для образования селитры. К началу бездождной погоды селитра поднимается капиллярными силами к поверхности и скопляется здесь в виде корки.

Естественные месторождения селитры оказались вскоре не в силах удовлетворить все возрастающую потребность в порохе. Пришлось приступить к устройству селитряных плантаций, где селитра получалась искусственно. Заботясь о получении пороха внутри страны, правительства отдельных государств назначили премии за открытие целесообразных и дающую большую выработку способов для добывания селитры. Первый конкурс объявил шведский Военный Совет в 1747 году. Затем королевская прусская Академия наук в 1749 г. назначила премию д-ру медицины Иог. Готфриду Питчу за его две рукописи „Рассуждения о получении селитры“ и „Мысли об увеличении производства селитры“. Всем населенным пунктам Пруссии было приказано поддерживать селитряницы и сараи и принимать меры для предохранения потерь селитры от высыхания или выжимания дождем.

Селитряные сараи достигали 28 футов в ширину, 100—200 футов в длину и 7 футов в высоту. Они были крыты соломой. Их досчатые стены имели кругом ставни, которые

можно было открывать и закрывать, смотря по обстоятельствам. В сараях смешивались в одну кучу отбросы боев, навоз, нечистоты—все, что только может гнить, с рыхлой землей и негашеной известью. Время от времени кучи перекладывались, смачивались мочей, помоями, навозной жижей и т. д. и через два года выщелачивались. Рыхлость почвы, допускавшая свободную циркуляцию воздуха, присутствие известняка, гниение растительных и в особенности животных организмов, известная температура и не чрезмерная влажность были условиями, благоприятными по Питчу и его последователям для образования селитры ¹⁾.

По всей вероятности, уже в середине 18-го столетия были открыты залежи селитры в Южной Америке. Но испанские химики не умели перевести непригодную для изготовления пороха натронную селитру в калийную. Только в 1809 г. удалось немецко-чешскому ученому Фаддею Генке, посланному в 1794 г. испанским королем в Перуанское Вицекоролество, произвести это превращение, причем он обрабатывал натронную селитру золой кактусов и тангов, содержащей 8% углекислого калия. Таким образом добывалось большое количество калийной селитры, привозимой на военных судах в Европу. Но вскоре такой способ, как слишком дорогой был оставлен. Когда же в 1852—1855 г.г. во время Крымской войны, особенно сильно стал ощущаться недостаток пороха, в Германии стали производить переработку натронной селитры на калийную фабричным путем, для чего применялся хлористый калий, встречающийся в огромных количествах в соляных коях близ Стассфурта. Этим методом удавалась полная переработка натронной селитры в калийную; отделение образовавшихся солей, поваренной соли и калийной селитры, не представляет затруднений. Название натронной селитры „Чилийской“ стало общепринятым

¹⁾ В России было устроено несколько селитряниц в 17 и 18 столетии, главным образом в Приволжье и Малороссии. Сравнительно большие селитрянные заводы были построены Петром Великим в деревне Болгары, Каз. губ., близ Саратова и в селе Селитрянном Астрах. губ. (1710—1765). Азотистым материалом для них служили преимущественно кровь с боев, отбросы клееваренных и кожевенных заводов и пр. А. М.

с тех пор, когда главные залежи селитры после войны 1884 г. оказались во владении Чили.

Уже в 18-ом веке стали применять селитру в качестве удобрения. К концу этого столетия стало известно, что для культивирования растений нужна почва с достаточным содержанием селитры. В Англии пробовали способствовать развитию молодых садовых растений посредством поливки разведенными растворами селитры; успех превзошел всякие ожидания. В Ост-Индии селитра уже давно применяется для удобрения сахарных плантаций. В начале 19 столетия новые опыты подтвердили пользу селитры, как удобрения. Но все же она не получила большого распространения вследствие ее высокой цены.

В 1840 г. известный немецкий химик *Юстус Либих* выступил со своим учением о питании растений; но только постепенно удалось ему добиться всеобщего признания важнейшего положения его работ, „что урожайность даже плодороднейшей земли не может сохраняться без возмещения поглощенных растениями питательных веществ“.

Неустанно указывал он сельским хозяевам, что постепенное уменьшение урожаев, вызывающее общее беспокойство, обуславливается только хищнической обработкой почвы и что навозное удобрение не в состоянии возместить почве громадного количества питательных веществ, отнимаемых собираемыми урожаями. Он убедительно доказывал, что навоз, экскременты людей и животных влияют на жизнь растений не своими органическими элементами, но продуктами их гниения и разложения, сопровождаемого переходом углерода в углекислоту, а азота в аммиак и селитру, так что органическое удобрение может быть заменено соответствующими неорганическими солями. Конечный результат его трудов, подкрепленный превосходной пропагандой производителей чилийской селитры, сказался в быстро возрастающих цифрах ее экспорта. В 1825 г. было вывезено только 935 тонн селитры. В 1871 г. число это возросло до 180.295 и в 1907 г. превзошло 2 миллиона, а во время мировой войны дошло до 3 миллионов тонн. Можно ожидать, что в течении,

дальнейших 30 лет мировое потребление чилийской селитры достигнет 12 миллионов тонн.

Вследствие все возрастающего потребления явился вопрос, как долго смогут еще чилийские залежи покрывать нужды мирового рынка. Поэтому неоднократно предпринимались исчисления наличия годной для обработки чилийской селитры. Последнее исследование, проведенное с большой тщательностью д-ром Плагманом, показало, что не далее, как через 40 лет все доступные запасы селитры будут истощены.

Значение чилийской селитры обуславливается тем, что она превосходит по действию все остальные удобрения, а также тем, что она пока легче доступна, чем прочие азотные продукты. Залежи селитры были найдены также и в Калифорнии, Африке, Малой Азии, Индии и Египте, но из за высокой стоимости их разработки и транспорта продукта, а частью из за их незначительности они не представляют практического интереса.

Перейдем теперь к рассмотрению остальных природных источников связанного азота.

2. Гуано.

Кроме селитры существует еще один источник азота, раньше очень богатый, теперь же почти истощившийся: это перуанское гуано. Под гуано принято подразумевать скопления громадных количеств экскрементов пингвинов и некоторых пород пеликанов, находящиеся на перуанских прибрежных островах, где почти не бывает дождей. Азот содержится в гуано преимущественно в виде мочевої кислоты, органическом соединении, легко усваиваемом растениями, и является превосходным удобрительным материалом. Наиболее богатые залежи гуано уже исчерпаны и в настоящее время гуано играет незначительную роль в земледелии. За последние годы мировой добычи гуано не превышала 75.000 тонн в год.

Среди природных источников азотистых продуктов ¹⁾ наибольшее значение приобрел азот топлива, который и является предметом следующей главы.

3. Азот топлива ²⁾.

Каменный уголь служит не только для отопления нашего жилья и образования пара,двигающего паровозы и паровые машины, но и для добывания светильного газа и выплавки железа из руд.

Для производства светильного газа каменный уголь подвергается сухой перегонке, т. е. он прокаливается без доступа воздуха в особых ретортах из огнеупорного материала. При этом выделяются летучие составные части каменного угля, главным образом соединения водорода и углерода, образующие светильный газ. Сырой светильный газ содержит в качестве примесей, смолистые вещества, сернистые соединения и аммиак от которых он должен быть очищен. Первые осаждаются при охлаждении выходящих из реторт газов, аммиак же поглощается водой в особых промывных аппаратах, из которых он может быть получен перегонкой. Затем он подвергается действию серной кислоты, которая соединяется с аммиаком в *сернокислый аммоний*, называемый также *сульфатом аммония*. Остающийся в ретортах уголь—кокс—служит топливом.

Добывание железа в доменных печах основывается на

¹⁾ Из других азотистых веществ, применяемых в качестве удобрений, следует еще упомянуть костяную муку, содержащую около 5% азота (и 22% P_2O_5), мясокостную и кровяную муку, рыбное гуано, жмыхи и некоторые другие азотистые органические продукты, получаемые из отходов боев, на рыбных промыслах и маслобойных заводах. Количество этих продуктов относительно не значительно. Мы еще вернемся к ним во второй части книги. А. М.

²⁾ Азот топлива также обязан своим происхождением биологическим процессам. Ископаемые виды топлива содержат азот в форме сложных органических соединений (преимущественно амидокислот), являющихся продуктами распада белковых веществ, входивших в состав растений, из коих в течении геологических эпох образовалось данное топливо. А. М.

накаливании руды, состоящей из окиси железа, с углем. Уголь стораёт за счет кислорода окиси железа, последняя же восстанавливается в металлическое железо. Но так как каменный уголь при нагревании с железными рудами спекается, задерживая тем самым плавильный процесс, то он предварительно должен быть подвергнут коксованию, т. е. сухой перегонке в условиях, близких к условиям получения светильного газа.

Первоначально обращали мало внимания на побочные продукты коксования. Теперь же в Англии, в Германии и в Бельгии, а за последнее время и в России главная часть коксовых печей снабжена установками для улавливания ценных побочных продуктов. Еще вначале текущего столетия в Соед. Штатах Северной Америки, стоящих на первом месте в железной промышленности, утилизация аммиака при коксовании была незначительна. Теперь же, когда в Америке возрастает интерес к искусственным удобрениям, усиленно начинают утилизировать эти побочные продукты, вследствие чего производство сернокислого аммония стало значительно расширяться и будет возрастать и далее.

В каменном угле, пригодном для изготовления кокса, содержится 1,3—1,7% азота. Если бы было возможно перевести весь наличный азот в аммиак, то из 1000 кгр. каменного угля можно было бы получить 60—80 кгр. сернокислого аммония. К сожалению, выход аммиака очень мал. Только 15—20% содержащегося в каменном угле азота выделяется в виде аммиака, так что из 1 тонны угля получают всего 10—15 кгр. сульфата аммония.

Естественно, что делались попытки увеличить выходы аммиака при коксовании, но пока без достаточного успеха.¹⁾

До мировой войны лишь около 10% аммиака, добываемого при сухой перегонке и газефикации топлива, расходовалось на изготовление красок и другие промышленные

¹⁾ За последнее время выяснилось, что цель может быть достигнута применением водяного пара, к чему мы вернемся во второй части книги. А. М.

цели, главная же его часть употреблялась в форме аммиачной соли (серноокислого аммония) как удобрение.

□ В обычных котельных или печных топках каменный уголь или другой вид топлива сгорает полностью, причем входящий в его состав углерод окисляется в углекислоту, водород в воду и обычно содержащаяся в угле сера—в сернистый газ, между тем как азот выделяется в элементарном виде и теряется с дымовыми газами. При пропускании же воздуха или водяных паров через раскаленный уголь получают продукты неполного сгорания, окись углерода или водород. Процессы эти осуществляются на практике в специальных печах, т.н. генераторах, само же превращение топлива в газ называется его газификацией, а получающийся при этом газ-генераторным, водяном или смешанным, смотря по тому, ведется ли газификация воздухом, водяным паром или их смесью. Так как названные газы содержат продукты неполного сгорания, т. е. окись углерода и водород, они горючи и применяются для нагревания печей или паровых котлов, а так же для двигателей внутреннего сгорания. Газификация является превосходным средством для полного использования мало пригодных в качестве топлива сортов угля, как напр. угольная мелочь, много зольные бурые угли и сланцы. □

Известный английский химик и крупный промышленник сэр Лудвиг Монд и его предшественник Гривен (1878 г.) показали, что в присутствии избытка водяного пара и при более низкой температуре не только добывается больше и лучшего качества газ, но что при этих условиях половина содержащегося в угле азота может быть получена в виде аммиака. В Мондовских генераторах добывается не 10 кгр. сульфата аммоний из 1000 кгр. угля, как на газовых заводах, а 33 кгр. и больше

В 1908 г. немецкие химики А. Франк и Н. Каро видоизменили способ Монда так, что его стало возможным применять к торфу и малоценным отбросам, получаемым при обогащении угля. Из отбросов, содержащих 30—35% углерода и 0,9—0,93% азота они напр. получали в камерных печах 35 кгр. и в генераторах 25 кгр. сульфата аммо-

ния на 1000 кгр. угля и такое количество газа (с теплотворной способностью от 1000—1100 калорий), что им покрывался не только расход пара, необходимого для газификации и выпарки растворов сульфата, но оставался еще избыток газа в 500—600 кб. мт.

Еще более интересные результаты были получены при газификации торфа, большие запасы которого имеются в Ирландии и Западной Германии. В условиях, разработанных Франком и Каро, от 70—80% азота из торфа этим путем могут быть превращены в аммиак, причем одновременно получается отличный газ для двигателей. Если содержание азота в торфе превышает 1%, то полученным аммиаком покрываются расходы по обработке и остающийся газ является чистой прибылью. Три больших завода в Ирландии, в Италии и в последнее время в Западной Германии уже в ходу ¹⁾.

■ Значительное количество сернокислого аммония получается также в качестве побочного продукта при сухой перегонке и газификации *горючих сланцев*. Особенное развитие сланцеперегонная промышленность получила в Шотландии, где напр. за 1913 г. было получено около 60.000 тонн или 3.600.000 пуд. сульфата аммония.

Добыча сернокислого аммония с начала текущего столетия сильно возрастает ввиду все увеличивающегося спроса на азотистые удобрения. В 1913 году мировое его производство достигло 1.610.000 тонн с содержанием 322.000 тонн связанного азота.

По сравнению с селитрой, производство коей в 1913 г. было доведено до 2.400.000 тонн с содержанием 392.000 тонн связанного азота, количество добываемого ежегодно сульфата аммония довольно значительно, но все же далеко не достаточно, чтобы удовлетворить мировую потребность в связанном азоте. Здесь необходимо иметь ввиду, что аммиак является побочным продуктом, а поэтому выработка полу-

¹⁾ Генераторы Франка-Каро для газификации торфа не оправдали возлагаемых на них надежд по причинам, которые будут рассмотрены во второй части книги. А. М.

чаемого из него сернокислого аммония зависит от размеров основного производства, т. е. кокса, светильного и генераторного газа, и не может быть увеличена произвольно, соответственно быстро возрастающему спросу на связанный азот, дошедшему, напр., в настоящее время в одной Германии до 520.000 тонн в год. В довоенный период Германия расходовала ежегодно всего 225.000 тонн связанного азота, мировой же расход всех азотистых продуктов при пересчете на азот составлял не более 750.000 тонн, из коих около 52% покрывались чилийской селитрой, 43% — сернокислым аммонием и остальные 5% — в форме гуано и других азотистых соединений. ■

Г Л А В А III.

Фиксация атмосферного азота.

■ Исключительное значение проблемы фиксации атмосферного азота нам теперь станет вполне понятным, если мы сопоставим с одной стороны огромную, все возрастающую потребность мирового сельского хозяйства, промышленности и военного дела в азотных продуктах, с другой стороны относительно ограниченные запасы доступных для промышленной эксплуатации азотистых материалов. Окружающий же нас воздух является неограниченным источником азота, который необходимо было использовать. ■

По исследованиям Риттера, Флегеля и Чианпарелли атмосфера, окружающая земной шар, достигает высоты в 300—400 км.; по наблюдениям же над метеорами, которые раскалываются, как только попадают в атмосферу, она исчисляется даже в 750 км. Земная атмосфера состоит, как известно, преимущественно из азота и кислорода. У земной поверхности воздух содержит по объему 78,03% и по весу 75,52% азота. С увеличением высоты состав воздуха значительно меняется, как это видно из следую-

щей таблицы Ганна, где приведены и другие содержащиеся в атмосфере газы:

Высота в км.	0	10	20	50	100
Температура Ц°.	18	—18	—38,5	—60,0	—80
Объемные проценты:					
Азот	78,03	81,20	84,34	79,17	0,099
Кислород	20,99	18,10	15,19	7,03	0,000
Аргон.	0,94	0,56	0,31	0,03	0,000
Углекисл. газ.	0,03	0,015	0,006	0,000	0,000
Водород.	0,01	0,035	0,147	13,645	99,448
Неон	0,0015	0,002	0,004	0,000	0,000
Гелий	0,0002	0,000	0,002	0,129	0,453
Криптон	0,0001	0,000	0,000	0,009	0,000

Зная величину земной поверхности и воздушного давления можно вычислить вес воздушной оболочки; он оказывается равным 5,2 триллионам кгр.

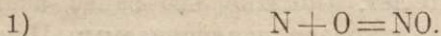
Воздушный столб над каждым квадратным километром земной поверхности содержит почти 8 миллионов тонн азота,—количество, достаточное для удовлетворения мировой потребности в течении 10 лет. Понятно, что запас азота в воздухе можно считать практически неисчерпаемым. Помимо этого в воздух постоянно поступает значительное количество элементарного азота, освобождающегося из азотистых соединений. Азот выделяется при каждом взрыве, при горении дров, торфа, каменного угля и кокса. Азот находится в воздухе в свободной элементарной форме. Мы выше уже узнали, что только немногие низкостоящие организмы могут воспринимать азот и превращать его в белок. В общем же азот, как уже было отмечено, должен быть химически связанным с другими элементами, напр. с кислоро-

дом, водородом или углеродом для того, чтобы стать доступным для растений и для применения в промышленности. До 90-х годов прошлого столетия вопрос о связывании азота разрабатывался исключительно с научной точки зрения и лишь с начала XX-го века принялись за интенсивную техническую и промышленную разработку этого вопроса, ввиду близкого истощения источников азотистых соединений и возрастания их цен.

■ Как уже выше было упомянуто, разрешение проблемы связанного азота затруднялось большой его инертностью, т. е. малой способностью вступать в соединение с другими элементами. Лишь благодаря соединенным усилиям современной науки и техники она была разрешена весьма быстро и успешно и притом различными способами, к рассмотрению главнейших из коих мы теперь и переходим. ■

1. Соединение азота с кислородом. Синтез азотной кислоты.

Теория сжигания азота. При нагревании воздуха до достаточно высокой температуры его главные составные части—азот и кислород—соединяются в *окись азота*, бесцветный газ, образованный одним атомом кислорода и одним атомом азота, т.-е. отвечающий химической формуле NO. Процесс соединения обоих газов обычно выражается следующим образом:

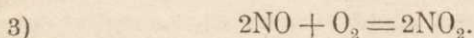


Т. к. известно, что в молекуле азота и в молекуле кислорода содержится по 2 атома элемента, то формулу, выражающую образование окиси азота из азота и кислорода, правильнее писать так:

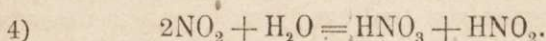


т. е. что одна молекула азота и одна молекула кислорода образуют две молекулы окиси азота.

При охлаждении образовавшейся окиси азота до 600° она присоединяет еще одну молекулу кислорода и переходит при этом в бурый, сильно пахнущий, ядовитый газ, *двуокись азота*:



Двуокись азота при растворении в воде взаимодействует с составными частями последней, кислородом и водородом, так что образуется уже известная нам *азотная кислота* HNO_3 и *азотистая кислота*, молекула которой содержит на один атом кислорода меньше, чем HNO_3 , почему ее формула будет HNO_2 :



Наиболее подходящим средством для получения высоких температур, необходимых для окисления азота, является вольтова дуга, которой преимущественно и пользуются для этой цели. В 1886 г. Споттисвуд заметил, что при незначительном расстоянии электродов друг от друга переменный ток высокого напряжения дает вольтову дугу в виде пламени, являющегося точной копией пламени газового рожка с прорезом.

При пропускании переменного тока в 4000 вольт между платиновыми электродами, отстоящими один от другого на 4 см., образуется пламя в 8 см. высоты. В нем различают три зоны. В самом низу между электродами находится слабо выгнутая вверх бледно-зеленая полоса света, поверх нее поднимается до 5 см. в высоту зона, испускающая сине-зеленый свет; она окружена бледным, желто-бурым покровом, составляющим большую часть пламени. (См. рис. 2). Пламя горит без всякого шума, наклоняется от ветра, как пламя свечи, и при большом расстоянии

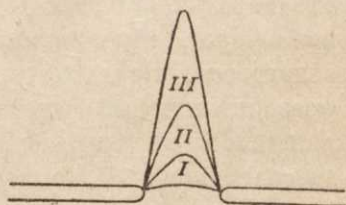


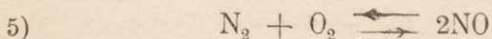
Рис. 2.

Схема пламени воздуха в вольтовой дуге.

электродов может быть задано. Предположения, высказанные вначале о процессах, протекающих в различных зонах электрического пламени, оказались не совсем верными. Думали, что первая зона служит исключительно проводником электрического тока, что во второй зоне происходит сгорание азота в NO, и что в третьей, в связи с ее желто-бурой окраской, происходит дальнейшее окисление NO в двуокись азота. Правильным оказалось лишь первое, что электрический ток идет по нижней зоне, в бледно-зеленой полосе. Броде показал это очень простым опытом: если он вводил твердое тело в 3-ью и во 2-ю зону, то сила и напряжение тока не изменялись. Если же тело вводилось сверху в слегка изогнутую внутрь пламени 1-ю зону, то дуга выпрямлялась, световая полоса становилась короче и в то же время менялись сила и напряжение электрического тока. Укорачивание световой полосы действовало, как уменьшение сопротивления проводящей среды электрическому току. Если же тело вводилось в пламя снизу, то кривизна нижней дуги пламени, а тем самым и длина ее увеличивалась, вследствие чего измерительные аппараты указывали на увеличение сопротивления: сила тока уменьшалась, а вольтаж возрастал. Таким образом нижняя зона I служит проводником тока температура ее выше, чем других зон; и в ней то и происходит главным образом сгорание азота в окись. В третьей зоне не только не происходит дальнейшего окисления окиси, но наоборот, образовавшаяся в I и II зонах окись отчасти разлагается. Броде отсасывал газ, находящийся в III зоне, через платиновый капилляр, охлаждавшийся водой, обтекавшей его по платиновой же рубашке; оказалось, что этот газ содержит 3,7% окиси азота, тогда как в сосуде, в котором помещалась дуга, окиси азота было найдено всего 4,6%. Броде заключил отсюда, что около трети образовавшейся в I и II зонах окиси азота разлагается в третьей зоне.

Высокая температура не только способствует образованию окиси азота, но может вызывать и ее разложение. В особенности ясно можно это показать, пропуская окись азота через накалившую до бела платиновую трубку: оказывается, что большая часть ее распадается при этом на азот и кислород.

Такие реакции, которые могут идти в противоположных направлениях, носят в химии название *обратимых*. Образование окиси азота и есть такая обратимая реакция. Чтобы отметить обратимость реакции употребляют вместо знака равенства две противоположно направленных стрелки:

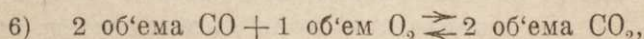


Особенностью обратимых реакций является то, что они *никогда не протекают нацело*. Смешав в замкнутом сосуде поровну азот и кислород и подогревая смесь, мы никогда не дождемся полного соединения этих газов в окись азота; когда реакция прекратится, то в сосуде окажутся азот, кислород и окись азота в строго определенной пропорции, которая зависит от температуры, при которой реакция происходила. Происходящие при этом явления представляют себе следующим образом: в начале реакции, когда налицо имеются только кислород и азот, образование окиси азота идет быстро; но чем больше ее образуется, тем медленнее идет реакция ее образования, с другой же стороны образовавшаяся окись азота разлагается, и тем быстрее, чем более ее накапливается. Наконец, наступает момент, когда количество образующейся в секунду окиси азота равняется количеству распадающейся в тот же промежуток времени, с этого момента количество окиси азота в смеси остается постоянным. Такое состояние называют *подвижным равновесием*. Если желательно довести реакцию до конца, т.-е. до получения окиси азота из всего имеющегося в наличии азота и кислорода, то следует принять меры к прекращению распада окиси азота, и это, как мы увидим ниже, может быть достигнуто удалением образующейся окиси азота из сферы реакции.

Чтобы найти наиболее благоприятные условия для образования окиси азота из элементов, т.-е. условия, при которых она образуется с наименьшей затратой тепловой или электрической энергии, необходимо изучить законы, управляющие образованием подвижных равновесий, дабы возможно было овладеть процессом.

Условиями, определяющими соотношение составных частей реакции в состоянии равновесия, являются *давление в реакционном сосуде, относительное количество введенных в него веществ или их концентрация, и температура реакции.*

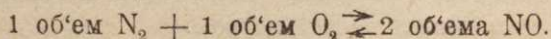
При изучении химических процессов выяснилось, что *давление* оказывает влияние только в тех случаях, когда при реакции имеет место изменение объема. В этом случае изменение давления вызывает „сдвиг равновесия“, т. е. установившееся равновесие нарушается, вновь начинается реакция, и эта последняя заканчивается тогда, когда установилось новое, иное соотношение реагирующих частей. Если реакция идет с сокращением объема,—как напр. при сгорании окиси углерода CO в уголекислоту CO₂, причем согласно формуле:



из трех об'емов получается один,—то давление в реакционном сосуде по мере образования уголекислоты падает. Если мы каким-нибудь способом повысим это давление, то равновесие передвинется, причем согласно общему закону природы, что каждое действие вызывает противодействие, это передвижение будет противодействовать повышению давления; новое равновесие наступит при относительно большем количестве уголекислоты, чем прежде, т. е. повышение давления вызовет передвижение равновесия (см. формулу 6) слева на право.

Если же реакция идет с увеличением объема, то повышение давления будет иметь как раз обратное влияние, равновесие наступит при меньшей концентрации продукта реакции; если же оно уже было достигнуто до изменения давления, то реакция пойдет обратно. Таким образом имеет место закон: *изменение давления вызывает смещение равновесия, противодействующее этому изменению.*

Соединение азота и кислорода в окись азота протекает без изменения объема; один об'ем азота, соединяясь с одним об'емом кислорода, дает два об'ема окиси азота:



Поэтому изменение давления на эту реакцию влияния не оказывает. Но, конечно, это утверждение верно только в том случае, если речь идет об определенном весовом количестве воздуха. Если же мы представим себе, что в реакционный сосуд вводится все более и более воздуха, то конечно, концентрация, соответствующая установившемуся равновесию — „равновесная концентрация“ — будет возрастать с давлением, причем, однако, для данной реакции равновесие сохраняется, т. е. отношение количества образовавшейся окиси азота к свободному азоту и кислороду остается независимым от давления. К тому же при большем давлении (т. е. при большей концентрации) и скорость реакции возрастает, увеличиваясь пропорционально квадрату давления. Таким образом повышение давления дает возможность увеличивать выходы окиси азота в единицу времени, по отношению же к израсходованному исходному материалу, т. е. в данном случае к смеси азота и кислорода, они остаются постоянными.

Мутман и Гофер получили при давлении в 1,4 атмосферы такую же концентрацию в 3—4% NO, как и при атмосферном давлении. Но увеличивая скорость воздушного потока, они могли поднять выход окиси азота от 1,2 до 3,5 гр. в час. Росси работал при давлениях до 90 атмосфер, сохраняя объем неизменным; при давлении в 50 атмосфер он обнаружил в 1 кв. мт. 160 куб. см. окиси азота, тогда как при обыкновенном давлении и прочих равных условиях можно было получить только 3,2 куб. см. Таким образом повышение давления имеет большие преимущества. Однако есть затруднения в использовании этого преимущества, заключающиеся в том, что сопротивление электрическому току возрастает пропорционально давлению воздуха, так что уже при незначительном повышении давления затруднительно, если не невозможно, поддерживать вольтовую дугу.

Влияние концентрации составных частей на ход реакции и ее результаты определяются законом действия масс Гильдберга и Воге. Закон этот говорит, что состояние равновесия зависит от соотношения концентраций участвующих в реакции молекул. Из этого же закона следует, что наи-

более благоприятные условия имеются тогда, когда газы содержатся в таких отношениях, в которых они между собой соединяются. В воздухе же, как уже неоднократно было указано, концентрация азота больше, чем концентрация кислорода. Опыт показывает, что выход окиси азота действительно увеличивается при прибавлении к атмосферному воздуху чистого кислорода,—при равных объемах азота и кислорода и прочих равных условиях может быть получено максимальное количество окиси азота.

Громадное влияние на положение равновесия и на скорость его установки имеет *температура*. Влияние изменений температуры на ход реакции определяется из следующих соображений. Всякая химическая реакция протекает либо с *выделением*, либо с *поглощением* тепла. Согласно этому, все химические реакции разделяются на *экзотермические* и *эндотермические*. Соединение кислорода и углерода протекает с выделением тепла, которое, как известно, и является источником высокой температуры, получаемой при сжигании углеродистого топлива. Наоборот, при соединении азота с кислородом в NO поглощается тепло, т. е. эта реакция является *эндотермической*.

Аналогично рассмотренному выше влиянию давления всякое изменение температуры смещает положение равновесия так, что развивается противодействие этому изменению температуры. Каждая эндотермическая реакция протекает с поглощением теплоты, т. е. некоторое количество тепла при этом исчезает. Поэтому, каждой эндотермической реакции благоприятствует повышение температуры, в результате чего состояние равновесия такой реакции при повышении температуры наступает при более высоких концентрациях продуктов реакции. Кроме того, с повышением температуры ускоряется достижение состояния равновесия. Значит, *содержание окиси азота в воздухе*, пропускаемом через вольтову дугу, *возрастает с увеличением температуры и понижается с охлаждением*.

Мутман и Гофер первые попробовали изучить состояния равновесия при различных температурах. Для своих работ они пользовались четырехгорлым стеклянным сосудом.

Два горла служили для введения электродов, между которыми образовывалась вольтова дуга переменного тока, два других предназначались для введения в сосуд атмосферного воздуха или смеси азота и кислорода из газометра и отведения полученного продукта реакции в абсорбционные сосуды или аппараты, где можно было исследовать состав газовой смеси. Для определения количества образовавшейся азотной кислоты измерялось не только количество кислоты, удержанной в абсорбционных сосудах, но содержание свободного кислорода в смеси выходящих газов. Оказалось, что состав не абсорбированной смеси газов почти не меняется при изменении скорости течения воздуха через сосуд с вольтовой дугой. Содержание свободного кислорода постоянно равнялось 18⁰/о; так как атмосферный воздух содержит 20,8⁰/о кислорода, то 2,8⁰/о уходило на окисление азота воздуха. Из этих опытов вытекает, что при прохождении воздуха через дугу равновесие успевало устанавливаться и что газ достаточно долго оставался в пламени даже при наибольших скоростях воздуха, примененных Мутманом и Гофером в их опытах. Однако при дальнейшем повышении скорости потока воздуха наступает, как показали другие экспериментаторы, такой момент, когда содержание окиси азота в вытекающем воздухе уменьшается, откуда следует, что соприкосновение воздуха с вольтовой дугой было слишком коротким, чтобы в данном случае успело установиться состояние равновесия. Попытки Мутмана и Гофера установить зависимость между концентрацией в момент достижения равновесия и температурой привели к неверным результатам, главным образом вследствие неточных способов определения температуры.

Установить эти важные соотношения удалось только работами *В. Нернста*, *Финка* и *Еллинека*, которые успешно преодолели большие технические затруднения, препятствовавшие разрешению этого интересного вопроса.

Но прежде, чем перейти к этим интересным опытам, необходимо обратить внимание на одно обстоятельство, не только теоретически важное, но и имеющее большое значение в практике сжигания воздуха. Температура газов па-

дает тотчас по их выходе из той области вольтовой дуги, где происходит реакция. Но так как при более низких температурах состояние равновесия, как выше было упомянуто, наступает при меньшей концентрации продукта реакции, то охлаждение вызывает обратное разложение окиси азота на ее составные части. Чем выше температура, тем быстрее идет этот распад NO на азот и кислород. С понижением температуры замедляется и скорость распада, и притом столь значительно, что при 1000°C . оно практически уже не имеет значения.

Еллинек установил в своих исследованиях скорость разложения NO при температурах от 630° до 1750°C . и из найденной закономерности вычислил эту скорость для более низких и высоких температур. Оказалось, что для распада 50% всего имеющегося в газе количества окиси азота при атмосферном давлении требуется следующее время:

Таблица 1
скорость распада окиси азота

t	Время.	t	Время
627°C . . .	123 чс.	1427°C . . .	15 ск.
827° „ . .	10 „	1627° „ . . .	1 „
1027° „ . .	44 мин.	1827° „ . . .	0,07 „
1227° „ . .	3 „	2027° „ . . .	0,005 „

Если охлаждение прореагировавшей в дуге смеси протекает медленно, то разложение NO не отстает от охлаждения и выходы NO становятся незначительными. Но при очень быстром охлаждении распад NO, вызываемый передвижением равновесия с температурой, не поспевает за понижением ее и при этих условиях, напр. при 1000°C ., мы обнаружим концентрацию NO, соответствующую более высокой температуре. А так как практически при 1200°C . дальнейшее разложение NO может не приниматься в расчет, вследствие медленного ее распада (см. пред. табл.), то при дальнейшем понижении температуры состояние равновесия

как бы „замерзает“ и конечное содержание NO в газе оказывается более высоким, чем должно было бы быть при этой температуре.

■ Согласно общему принципу химической кинетики, что скорость химических процессов быстро возрастает с температурой, и скорость образования окиси азота сильно меняется по мере нагревания или охлаждения газовой смеси. При температурах ниже 1000°C . процесс соединения азота с кислородом протекает еще очень медленно, с повышением температуры возрастает и выше 2000°C . совершается со скоростью взрыва, как можно усмотреть из следующей таблицы:

Таблица 2
Скорость образования окиси азота

t	Время	t	Время
727°C	81 гд.	1827°C	5 ск.
1227° „	30 чс.	2027° „	0,2 „
1427° „	1 чс.	2227° „	0,01 „
1627° „	2 мн.	2627° „	0,00003 „

Вернемся теперь к выяснению зависимости между температурой и количеством образующей окиси азота, т. е. возможным ее содержанием в газовой смеси при данной температуре. Зависимость эта была точно установлена классическими работами Нернста и его вышеупомянутых сотрудников, который подошел к разрешению задачи различными путями. ■

В первой серии опытов Нернст производил свои исследования при температурах не выше 2000° , которую еще выдерживали применявшиеся им приборы. При своих опытах он употреблял платиновые трубки для низких температур и иридиевые для более высоких. Иридиевая трубка имела длину в 200 мм. и внутренний диаметр в 40 мм. при толщине стенок в 2 мм. Она заключалась в трубку диаметром в 60 мм. из сплавленной окиси маг-

ния, вставленную в свою очередь в широкую графитную трубку диаметром в 160 мм. Промежуток между двумя последними трубками заполнялся зернами плавленной окиси магния. Иридиевая трубка нагревалась пропусканием через нее электрического тока. Для этой цели концы трубки снабжались припаянными платиновыми кольцами, к которым прикреплялись никкелевыми винтами толстые полосы из мягкого серебра, соединенные с подводными токами кабелями. В виду того, что иридий обладает очень малым электрическим сопротивлением, необходимо употреблять токи слабого напряжения. Для нагревания иридиевой трубки до 2000°C . был необходим ток в 1200 ампер при напряжении в 5 вольт. Вытекающий из такой печи воздух пропусклся через змеевик, наполненный концентрированной серной кислотой, целиком поглощающей окись азота; по окончании опыта точно устанавливалось количество поглощенного NO . Измерение температуры производилось при помощи термоэлемента.

При пропускании воздуха через печь необходимо принять во внимание два обстоятельства: 1) воздух должен находиться в накаливаемой зоне так долго, сколько необходимо для достижения равновесия окиси азота, 2) по установлении равновесия воздух должен быть быстро охлажден, т.-е. быстро удален из накаливаемой трубки во избежание обратного разложения окиси азота.

Для достижения возможно быстрого охлаждения газа выходное отверстие реакционного сосуда было сужено так, чтобы скорость движения газа делалась весьма большой. Чтобы иметь возможность судить, было ли в данном опыте достигнуто равновесие, его повторяли при прочих равных условиях, но при более медленном токе воздуха через трубу. Если при этом увеличивалось содержание окиси азота в вытекающем воздухе, то это было верным признаком того, что в первом опыте состояние равновесия не было достигнуто. Напр. в одном из опытов через иридиевую печь, нагретую до 1760° , в течение 10 минут был пропущен 1 литр воздуха. Вытекающий воздух содержал 0,3% окиси азота. Когда же была уменьшена скорость течения воздуха при той же температуре

печи так, что 1 литр воздуха проходил в течение 23 минут, то количество окиси азота достигло 0,6%. Отсюда следует, что в первом опыте не было достигнуто состояние равновесия. В другом опыте литр воздуха пропускался через иридиевую трубку, нагретую до 1922°Ц. , один раз— в течении 9,5 минут, другой раз— в течение 24 минут. В обоих случаях конечное содержание окиси азота в вытекающем воздухе оказалось 0,8%, что указывает на то, что состояние равновесия было достигнуто в обоих случаях.

Существует еще один способ убедиться в наличии состояния равновесия. При прочих равных условиях через печь пропускают один раз чистый воздух, а затем воздух, к которому примешано количество окиси азота

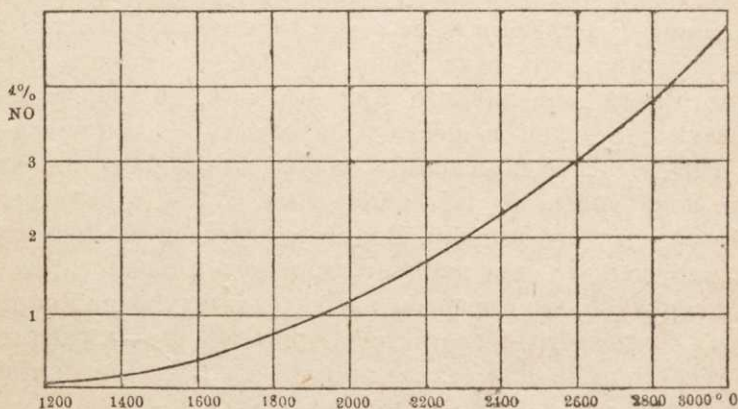


Рис. 3.

Кривая равновесных концентраций окиси азота от $1200-3000^{\circ}\text{Ц.}$

большее, чем соответствует равновесию при данной температуре. В первом опыте равновесие устанавливается вследствие образования окиси азота, во втором—ее разложением. Если в обоих опытах содержание окиси азота в истекающих газах одинаково, то состояние равновесия было достигнуто во время реакции.

Таким образом Нернсту и его сотрудникам удалось, преодолев еще и другие, не упомянутые нами затруднения, установить условия равновесия до температуры в 1922°Ц. Результаты полученные Нернстом при этих опытах и других исследованиях, изображаются кривой (см. рис. 3) из

которой напр. можно усмотреть, что при 1600 содержание окиси азота еще не превышает 0,4%, при 2400⁰ возрастает до 2,3%, а при 3000⁰ доходит до 4,8%.

□ До конца прошлого столетия равновесие обратимых химических процессов могло быть определено только путем непосредственных экспериментальных определений, нередко представлявших большие затруднения и требовавших больших затрат средств и времени. Современные теории физической химии, основанные на принципах термодинамики, дают возможность *расчитать равновесие* химических процессов по известным и легко доступным измерению тепловым данным. Заслуга выяснения сложной зависимости между равновесием химической реакции и температурой принадлежит таким гениальным ученым, как *Гельмгольц, Ле-Шателье, вант-Гофф, Габер и Нернст*, которые указали пути для расчета химических равновесий по количеству тепла, поглощаемого или выделяемого при реакции, по теплоемкости участвующих в ней веществ и некоторым их константам¹⁾.

Интересно было сравнить данные для равновесия окиси азота, полученные экспериментальным путем, с результатами теоретического расчета. В нижеследующей таблице сопоставлены данные для концентрации окиси азота в газовой смеси, полученные Нернстом экспериментально для определенных температур и соответствующие величины, рассчитанные теоретически для тех же температур. В таблице указано содержание окиси в 100 частях воздуха:

Таблица 3

Температура °С.	По наблюдению	По расчету
1604°	0,43 части	0,42 части
1927°	0,98 "	0,97 "
2317°	2,04 "	2,05 "
2400°	2,35 "	2,33 "
4200°	—	10,00 "

¹⁾ ср. *Н. А. Изгарышев*, Краткий курс химической термодинамики, изд. Ломоносовск. Физ. Хим. О-ва, Москва, 1921 г.

Как видно, непосредственное наблюдение близко совпадает с расчетом. Определить точно экспериментальным путем содержание окиси азота в газовой смеси при 4000° по техническим причинам не было возможно. ■

Для экспериментального определения равновесных концентраций при более высоких температурах и для проверки вычисленных данных Нернст применил другой метод, основанный на точном изучении *взрыва* смеси водорода с определенным количеством атмосферного воздуха, причем газовая смесь во время взрыва нагревалась до такой температуры, что *азот сгорал*, т. е. образовывалась окись азота.

Еще *Кавендиш* в 1784 г. наблюдал, что при взрыве „гремучего газа“, состоящего из смеси водорода с воздухом образуется азотная кислота. Ему удалось также установить, что количество полученной азотной кислоты зависит от отношения водорода и кислорода в смеси газов. Чем меньше водорода и больше кислорода содержал гремучий газ, тем больше образовывалось азотной кислоты. Весьма точные результаты этим способом были получены *Бунзеном*. Для определения содержания кислорода в газовой смеси к ней обычно прибавляют водород и затем взрывают смесь, поджигая ее тем или иным способом; содержание кислорода определяется по сокращению объема, наступающего после взрыва по охлаждении газовой смеси до комнатной температуры вследствие сгущения водяных паров, образовавшихся при соединении 1 объема кислорода с 2 объемами водорода. *Бунзен* заметил, что результат такого определения не точен, если смесь газов содержит одновременно и азот. Он поставил себе задачей определить, при каких условиях этот способ может дать точные результаты и в присутствии азота. Для этого Бунзен примешивал к воздуху различные количества чистого гремучего газа, т. е. содержащего на 2 объема водорода 1 объем кислорода. Оказалось, что после взрыва часть азота и кислорода исчезает и что с увеличением примеси гремучего газа остаток воздуха заметно уменьшается, как видно из следую-

щих данных, отнесенных к 100 объемам первоначально взятого воздуха:

Добавлено. грам. смеси.	Остаток газа после взрыва.
26,26 объема.	100,02 объема.
34,66 "	100,15 "
43,72 "	100,07 "
51,12 "	99,98 "
64,31 "	99,90 "
78,76 "	99,43 "
97,84 "	96,92 "
226.04 "	88,56 "

Остаток газа после взрыва гремучей смеси состоит только из азота и кислорода, причем не достигающее до 100 количество этих газов ушло на образование окиси азота. Таким образом для определения кислорода никогда нельзя брать на 100 объемов воздуха больше чем 26—64 объемов гремучего газа во избежание ошибок вследствие образования азотной кислоты. Для вычисления количества азотной кислоты, полученной в отдельных опытах, надо заметить, что образовавшаяся окись азота NO соединяется с избыточным кислородом в двуокись азота— NO_2 , поглощаемую образовавшейся водой. Отсюда вытекает, что при последнем опыте, например, образовалось: $(100 - 88,56) \times \frac{2}{3} = 7,63$ объема двуокиси азота.

Позднее Фейт повторил эти опыты, желая выяснить, в какой зависимости от давления при взрыве находится количество полученных окислов азота. Он нашел, что количество образующейся при взрыве двуокиси азота прямо пропорционально количеству гремучего газа и зависит от давления, при котором производится взрыв, возрастая с его повышением до некоторого определенного предела.

Чтобы определить на основании этих опытов равновесные концентрации, необходимо знать длительность взрыва и наивысшую температуру его. Как мы видим, количество образовавшейся окиси азота, или точнее ее концентрация, находится в прямой зависимости от температуры, а по дли-

тельности взрыва и полученному количеству окислов азота можно судить о том, в течении какого времени воздух подвергся действию соответствующей температуры, и могло ли наступить состояние равновесия.

Достигнутая при взрывах гремучего газа температура определялась из возникавших при этом давлений и оказалась равной 2300—2400° Ц. Длительность взрыва во всех опытах не превышала 0,001 сек., так что в большинстве случаев состояние равновесия не было достигнуто. С этим согласуется и то, что найденные концентрации окиси азота только в немногих случаях совпадали с вычисленными Нернстом. Тем не менее Нернсту удалось найти формулу, с необычайной точностью передающую результаты, полученные Финком; для этого пришлось ввести гипотезу, что времена, в течении которых сохранялась наивысшая температура взрыва, пропорциональны корням квадратным из соответствующих давлений.

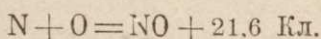
Теперь мы познакомились с условиями, от которых зависит большее или меньшее содержание окиси азота при сгорании воздуха.

Прежде чем перейти к рассмотрению того, каким образом использовала техника эти положения, необходимо попытаться ответить на вопрос, каково наибольшее возможное количество окиси азота, образующейся при сжигании воздуха, т.-е. каков тот предел, к которому должна стремиться техника.

Примем, что сжигание воздуха производится без примеси кислорода при температуре 4200° Ц. По вычислениям при этой температуре равновесная концентрация окиси азота равна 10% (ср. табл. 3, стр. 60). Произведем теперь расчет теоретического расхода энергии на одну граммолеку окиси азота, т.-е. 30 гр.¹⁾, которые после дальнейшего окисления и растворения в воде дадут 63 гр. азотной кислоты (HNO₃). Для получения этих 30 гр. окиси азота надо нагреть 285 гр. или 221 литров воздуха (при 0° и 1 атм.) до 4200° Ц. Необходимое для

¹⁾ N+O=14 гр.+16 гр.=30 гр.

этого количество тепла исчисляется ¹⁾ в 391,4 Кл. Выше было уже указано, что образование окиси азота из элементов является эндотермической реакцией, т. е. что теплота при образовании окиси азота поглощается. Оказалось, что на образования граммолекулы окиси азота необходимо затратить 21,6 Кл., что обычно выражают следующим образом:



Общее количество тепла, необходимое для образования 30 гр. окиси азота при 4200° Ц. составляет согласно этому 413 Кл., что при переводе на электрические единицы соответствует 0,48 квт. час. ²⁾ Т. о. теоретический выход определяется в 96 гр. NO или 131 гр. HNO₃ на 1 квт. час. Если таким же путем произвести расчет для температуры в 3200° Ц., то выход азотной кислоты будет 93,5 гр. на 1 квт. час. Обыкновенно рассчитывают выход за 1 год, т. е. 365.24 = 8760 квт. час., которые согласно произведенному расчету следовательно теоретически должны дать 1226 кгр. или 819 кгр. HNO₃, смотря по тому, будет ли рабочая температура 4200° Ц. или же 3200° Ц.

Вольтова дуга, имеющая меньшую температуру, даст меньший выход. Кроме того, чем меньше содержание окислов азота в воздухе, тем труднее их улавливание, тем сложнее требуемые для этого приспособления. Равновесная концентрация, соответствующая температуре в 3200° Ц., равна всего 5%. Более горячая вольтова дуга дала бы большую концентрацию и условия дальнейшей переработки облегчились бы значительно. С другой стороны, и более низкие температуры имеют свои преимущества. Установившаяся при 3200° Ц. равновесная концентрация быстрее „замерзает“ при охлаждении газов, так что потери окиси азота вследствие

¹⁾ По теплоемкости газов, т. е. количеству тепла, необходимому для нагревания 1 литра азота и кислорода (при 0° и 760°) на 1°; при расчете необходимо еще принять во внимание изменение теплоемкости газов с температурой. А. М.

²⁾ 1 Кл. = 4177 вт. ск. (или джоуль). = 1,16 вт. час.; 1000 вт. час. = 1 квт. час. = 861 Кл.

³⁾ Ср. также во второй части главу об успехах техники в производстве азотных продуктов.

обратного разложения будут меньше. При температуре в 4200°Ц. условия для быстрого охлаждения менее благоприятны. Во избежание значительных потерь окиси азота вследствие обратного разложения было бы необходимо применять мощные средства охлаждения. Далее при 4200°Ц. потеря тепла лучеиспусканием больше, чем при 3200°Ц. , т. к. с повышением температуры излучение очень возрастает. Это количество тепла через стенки сосуда рассеивается в воздух, т. е. утрачивается для самого процесса.

Практика сжигания азота. При всяком техническом изыскании на первом месте стоит вопрос об экономичности применяемых при этом способов. Произведенные выше расчеты нам показали, что максимальный выход азотной кислоты на один киловатт-час при накаливании воздуха в вольтовой дуге равен приблизительно 130 гр. Так как часть выделенной дугой теплоты теряется на нагревание соседних частей воздуха и стенок печи, то практически этот максимум недостижим. Поэтому выход окиси азота будет тем ближе к максимальному, чем большее та часть воздуха, которая будет накаливаться до температуры вольтовой дуги. С этой точки зрения длина дуги и форма самой печи имеют существенное значение. С другой стороны нам известно, что выходящая из пламени окись азота при охлаждении разлагается на свои составные части и что вызываемая этим потеря окиси азота тем незначительнее, чем быстрее газы будут охлаждены до 1000°Ц. , когда практически разложение окиси азота прекращается (ср. табл. № 1). Техника сжигания воздуха должна была найти наиболее действительный способ для охлаждения газов, содержащих NO и называемых нитрозными. При дальнейшей обработке они должны быть переведены в азотную кислоту или ее соли. Для этого газы пропускают через воду, щелочные растворы или даже твердые вещества, могущие их поглотить. Полнота этого поглощения в значительной степени зависит от концентрации нитрозных газов. Чем ниже концентрация этих газов, тем медленнее и менее полно протекает поглощение. При малом содержании окиси азота, напр. в $1-1\frac{1}{2}\%$, необходимы очень сложные приспособле-

ния для достаточно полного удержания их в виде азотной кислоты.

Первым, наблюдавшим образование азотной кислоты из воздуха, был в 1781 г. английский химик *Кавендиш*, о чем уже было упомянуто. Он нашел, что получающаяся при горении водорода в избытке воздуха вода содержит азотную кислоту. Это же явление почти одновременно наблюдалось *Пристлеем*, открывшим кислород.

В 1784 году Кавендиш открыл и образование азотной кислоты при пропускании через воздух электрической искры. Для этого он соединял при помощи стеклянной трубки два стеклянных бокала, наполненных ртутью так, чтобы концы изогнутой трубки были на половину наполнены ртутью (см. рис. 4). Пользуясь ртутью в качестве проводников, Кавендиш пропускал искру от электрической машины через воздух в трубке. Когда он вводил в трубку немного воды, то по прошествии некоторого времени вода становилась кислой. При замене воды раствором едкой щелочи, образовывалась селитра. Сам Кавендиш верно объяснял наблюденное; он говорил, что флогистированный воздух (прежнее название азота) под влиянием электрической искры соединяется с дефлогистированным воздухом (кислородом).

Кавендиш нашел также, что при прибавлении к воздуху кислорода в количестве, необходимом для полного сго-

рания всего имеющегося в воздухе азота, и продолжительного действия электрического разряда почти весь азот переходит в азотную кислоту, за небольшим остатком, оказавшимся равным $\frac{1}{120}$ первоначального объема воздуха. Кавендиш полагал, что этот остаток, не подвергшийся изменению, представляет собою особую составную часть воздуха. Это есть *аргон*, открытый и исследованный лишь в новейшее время Рамзаем и Рэлеем.

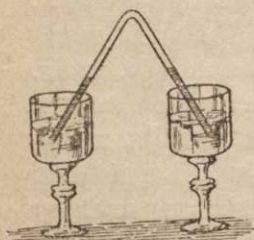


Рис. 4.

Опыт Кавендиша.

Несколько лет тому назад Винтелер обратил внимание на статью, помещенную в *Journal de physique et de chimie*

за 1789 г., в которой Луи Одье указывает на образование окислов азота при смешении нагретого до высокой температуры кислорода, с воздухом. Здесь же Одье сообщает, что некто Поль в Женеве добыл кислород накаливанием перекиси марганца. Когда полученный таким образом сильно-нагретый кислород выходил через кран в воздух, все окружающие были поражены сильным запахом окислов азота; присутствовавший при этом женевский профессор Пикте указал своим ассистентам на своеобразность этого явления и на его значение. Одье прибавляет: „Это явление повидимому доказывает, что при соприкосновении горячего чистого кислорода с холодным атмосферным воздухом азот последнего связывается с кислородом в окислы азота. Пропуская в стеклянный баллон или другой подобный сосуд с одной стороны чистый кислород, с другой — атмосферный воздух, можно получить большое количество окислов азота, которые можно поглотить водою, помещенной на дне баллона. Так как накаливаемая перекись марганца поглощает кислород из воздуха, то с ограниченным количеством ее можно было бы добыть неограниченное количество азотной кислоты и притом совершенно чистой, если употребляемый для этой цели воздух в свою очередь был достаточно чист“. Это сообщение является первым указанием на возможность технического добывания азотной кислоты из воздуха.

В Англии в 1859 г. был заявлен первый патент на добывание азотной кислоты из воздуха; заявителем была женщина, мадам Лефебр из Парижа. Замечательным в этом патенте является то обстоятельство, что описанный в нем аппарат в общем почти не отличается от упомянутых выше аппаратов Мутмана и Гофера, производивших свои основные исследования в начале текущего столетия. Он также состоит из стеклянного баллона, снабженного четырьмя трубками. Два из них служат для ввода электродов, сканчивающихся также платиновыми наконечниками, между которыми проскакивает искра. Через третий тубус пропускаться воздух, через четвертый газ поступает в абсорбционный сосуд с водою. К тому же предусмотрено применение индук-

ционного аппарата и непрерывное течение воздуха через сосуд. Мадам Лефебр также верно заметила, что с прибавлением кислорода поднимается выход азотной кислоты, для чего она приделала особое приспособление, дающее возможность подводить к реакционному сосуду кислород, добытый электролитическим разложением воды.

Далее, до конца прошлого столетия следует ряд патентов, не представляющих значительного интереса. С 1899 г. техника добывания азотной кислоты из воздуха и научные исследования теоретических оснований этого процесса начинают развиваться быстрее. А. М. Дугаль из Паллоуфильда в Англии организовал совместно с Хольсом целый ряд опытов для исследования влияния различных условий на выход азотной кислоты. В своих работах они применяли машину переменного тока, при 120 переменах в секунду, дающую либо 400 вольт и 12 ампер, либо 200 вольт и 24 ампера. При помощи трансформатора ток преобразовывался, на напряжение в 16.000 или 8000 вольт. Прежде всего они твердо установили, что форма сосуда, служившего для опыта, имела существенное значение для выхода азотной кислоты.

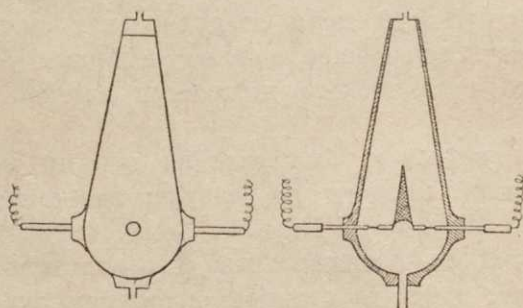


Рис. 5.

Сосуд для сжигания азота систем М. Дугель и Хольс.

Вначале они брали в качестве реакционного сосуда горизонтальные трубки обожженной глины 78 см. длиной и 20 см. диаметром, потом трубки в 30 см. длины и 10 см. в поперечнике, располагавшиеся вертикально, и, наконец, гру-

шевидные сосуды из того же материала (рис. 5). Во всех опытах электроды были расположены один против другого, воздух же прогонялся через дугу со скоростью 20 метров в секунду. Количество образовавшейся азотной кислоты в горизонтальных трубках равнялось 98 гр. на 1 лошадиную силу в течение 12 часов, в вертикальных трубках в то же время получалось 180—210 гр., в сосудах же грушевидной формы даже 270—300 гр. Разница в результатах, очевидно, зависит от того, что в 2-х последних случаях воздух быстро выходил из реакционной зоны и потому быстрее охлаждался. В последнем опыте условия для охлаждения были особенно благоприятны вследствие сильного сужения сосудов.

Броде очень наглядно показал влияние охлаждения. Он помещал поперек дуги кварцевую трубку в 5 мм. толщины, охлаждаемую текущей по ней водой, так что пламя дуги проходило приблизительно на расстоянии 1 мм. от трубки. При этих условиях он нашел концентрацию окиси азота равной 6,2% объема, тогда как при прочих одинаковых условиях, но без трубки он мог получить лишь 4,2%. Другими словами оказалось, что охлаждение увеличивает выход на $33\frac{1}{3}\%$. Таким образом, в отсутствии охлаждающей трубки распадалось около трети образовавшейся окиси азота.

Были попытки достичь лучшего выхода окиси азота, понижая температуру пламени дуги уменьшением ее нагрузки, что должно было дать более выгодное падение температуры. Мы уже указывали выше достоинства и недостатки применения различных температур. Дугаль и Хольс произвели много опытов для выяснения этого вопроса. При 302 ваттах¹⁾ и силе тока 0,3—0,38 амп. они получали выход азотной кислоты в 180 гр. на 12 лош. сил-часов; при 225 ватт. и токе 0,2—0,25 амп. выход поднялся до 270 гр.; а при 172 ватт. и 0,15—0,2 амп.—до 300 гр.

Подобные же результаты получил Броде, проделавший

¹⁾ 1 ватт—единица электрической мощности, соответствующая нагрузке в 1 амп. при напряжении в 1 вольт. Тысяча ватт или 1 киловатт = 1,36 лош. сил. А. М.

многочисленные опыты, по сжиганию азота; некоторые из полученных им данных приводятся в нижеследующей таблице:

Расстояние электродов в мм.	5,5	5	5	7	10	10	11,5	11,5
Сила тока в амперах	0,06	0,12	0,17	0,18	0,07	0,15	0,09	0,12
Нагрузка в ваттах	25	34	37	20	35	60	60	70
Выход NO в % объема	6,4	5,9	4,7	4,8	5,3	5,1	5,1	4,4

Меньшая нагрузка дуги делает ее тоньше, а более тонкая дуга представляет лучшие условия для быстрого падения температуры по ее границам, чем толстая. Потом было найдено, что наиболее подходящими в этом смысле являются тонкие и настолько длинные дуги, что дальнейшее удлинение такой дуги вызвало бы ее угасание. Поэтому усилия исследователей были направлены к получению длинных тонких дуг, имеющих скорее характер искры, чем пламени.

Фрейбургский профессор физики *Ковальский* со своим сотрудником *Мощицким* также пришли к выводу, что малая нагрузка дуги дает лучший выход, который повышается с увеличением числа перемен тока. Включая в цепь конденсаторы, они доводили число колебаний до 6—10 тысяч в секунду. Такая большая частота при силе тока 0,05 амп. и напряжении 50.000 вольт, давала очень тонкие дуги в 24 см. длины. Пользуясь мощностью в 33 л. с., они питали 6 дуг длиною в 24 см., но на каждую лошадиную силу-час получалось только 35 гр. азотной кислоты.

Американские исследователи *Бредлей* и *Левжой* ¹⁾ добились другим способом лучших результатов; они также пользовались длинными и тонкими дугами, но получали их иначе. В качестве электродов они употребляли проволоки, согнутые под тупым углом и обращенные друг к другу так, как они применялись Сименсом и Гальске для устройства громоотводов (ср. рис. 6). Дуга образуется в самом узком месте; поднимающимся воздухом она сдувается

1) Хотя способ Бредлея и Левжой в первоначальной своей форме не получил промышленного развития по причинам, указанным ниже, мы все же считаем полезным на нем остановиться несколько подробнее в виду его принципиального интереса. Впоследствии он в видоизмененной форме был вполне успешно осуществлен в технике. *П. Л. и А. М.*

вверх к концам проволоки, растягиваясь до тех пор, пока она не порвется вследствие слишком большой длины. Тем временем в узком месте образуется новая дуга, гонится воздухом кверху, растягивается и разрывается. В рис. 6 Т означает трансформатор; воздух входит через L в реакционную камеру G и через S выходит в поглотительные сосуды. Нагрузка получаемой таким образом дуги ничтожна и составляет от 0,001 до 0,01 ампер. Необходимость питания одним током нескольких параллельно соединенных камер повела к устройству сложных приспособлений, подобных примененным в опытах Ковальского и Мощицкого. Во избежание этого Левжой и Брадлей предложили аппарат, где чисто механическим путем достигалось образование, растяжение и разрыв дуги. „Atmospheric Products Company“ (Компания продуктов из атмосферы), взяла патент на это изобретение и построила на Ниагарском водопаде опытный завод, подробно описанный Габером в его докладе: „О преподавании в высших школах и об электро-химической технике в С. Штатах“ следующим образом:

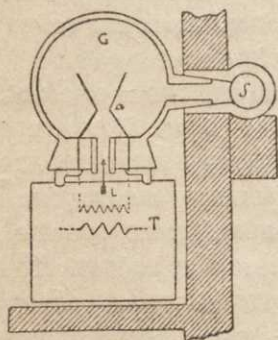


Рис. 6. Камера для сжигания азота по Бредлей и Левжой.

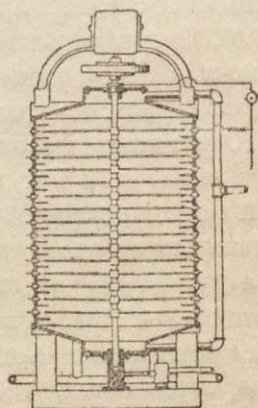


Рис. 7. Печь Atmospheric Products Co.

Особенность аппарата „Atmospheric Products Company“ состоит в том, что они не употребляют постоянно горящих дуг, но каждая из многих дуг горит очень краткое время.

Прибор представляет вертикальный железный цилиндр вышиною 1,54 м. и диаметром 2,23 м. Ось цилиндра образует стальной вал, вращаемый электродвигателем со скоростью 500 оборотов в минуту. Ось соединена с положительным полюсом источника тока. На ней укреплены 23 латунных стержня, которые движутся вместе с ней. Каждый стержень снабжен шестью тонкими металлическими спицами, расположенными звездообразно под углом в 60° в горизонтальных плоскостях. Спицы заканчиваются платиновыми наконечниками сечением в 0,2 мм. Этим 23 венцам спиц, расположенным друг за другом, соответствуют шесть вертикальных рядов противоположных электродов, в каждом ряду по 23; все они укреплены на внутренней поверхности внешнего цилиндра в фарфоровых коротких трубках, соединены параллельно и образуют отрицательный полюс. В расположении их имеется следующая особенность: когда лучи верхней звезды стоят против отрицательных электродов на расстоянии 1 мм., лучи следующей отстоят от отрицательных электродов на $2,5^\circ$; лучи третьей сверху звезды отстоят от соответственных отрицательных электродов на 5° , и так далее, до 23-й звезды, лучи которой отстоят от электродов на $57,5^\circ$. Таким образом, при вращении всей системы, лучи всех 23-х звезд подходят к противоположащим им электродам по шести сразу, но одна звезда за другою“.

„Отрицательные электроды имеют платиновые наконечники длиною в 12 мм. и толщиной в 0,5 мм. Когда при вращении всей внутренней части прибора луч звезды подходит к отрицательному электроду на наименьшее расстояние, образуется дуга, которая дальнейшим вращением звезды вытягивается до 15 см., и затем обрывается и гаснет. Тем временем зажигаются следующие дуги на лучах следующей звезды, обрываются, гаснут и так далее затем, когда ось прибора повернется на 60° , снова начинает работать верхняя звезда, затем вторая, и весь процесс повторяется снова. При одном обороте оси образуются шесть раз дуги на всех электродах; а так как их $6 \times 23 = 138$, то всего за один оборот оси образуется $138 \times 6 = 828$ дуг; ось совершает 500 оборотов в минуту; поэтому общее число дуг, образующихся

в минуту—414.000. Число одновременно горящих дуг оценивается строителями аппарата в 250—300⁴.

„Ток постоянный с напряжением 15.000 вольт. В опытах, произведенных в моем присутствии, ток был в 1 ампер. при 10.000 вольт. Сила тока в одной дуге следовательно около 0,0033—0,004 ампер. Она зависит довольно сложным образом от общего напряжения и общей силы тока, так как на нее оказывают влияние и число одновременно горящих дуг, и их наибольшая длина“. В час через аппарат протекало $11\frac{1}{3}$ кб. мт. воздуха; вытекавший воздух содержал $2\frac{1}{2}\%$ окиси азота. Это дает 88 гр. азотной кислоты на киловат час. Такой выдающийся результат еще ни кем не был достигнут⁴.

Тем не менее предприятие не имело успеха; общество распалось летом 1904 г. Главной причиной к тому послужила сложность аппаратов и быстрое разрушение железного цилиндра ¹⁾ азотной кислотой, несмотря на попытки предохранить его от действия кислот покрытием асфальтовым лаком и на тщательную осушку вводимого воздуха.

■ Рогообразные электроды неоднократно применялись в целом ряде проектов, но удовлетворительный результат дали лишь в способе бр. Паулинг, основанным на принципе упомянутой выше камеры Бредлей и Левжой (ср. рис. 6), причем в качестве электродов служат изогнутые соответствующим образом трубки из меди или железа охлаждаемые струей воды. Способ Паулинга в заводском масштабе был осуществлен еще в 1907 г. близь Инсбрука (Австрия). В настоящее время по этому способу кроме австрийского завода работают относительно небольшие заводы от 3.000—15.000 кв. в Италии, Франции и Соед. штатах. По полученным за последнее время сведениям современный дуговой печи системы Паулинга имеют мощность в 500—750 кв. при 4000—5000 вольт, 140—150 амп. и 42 периодах в ск. Дуга нагружается относительно слабо и работает при температуре всего в 2000° Ц. Печи пропускают 700—800 кб. мт. воздуха в час и дают газ с 1,4—1,6% NO при выходе

¹⁾ а также быстрое изнашивание платиновых электродов А. М.

в 60 гр. HNO_3 в час, что соответствует расходу в 45 квт. час. на 1 кгр. связанного азота. □

На совсем другом принципе основаны дуговые печи, получившие наибольшее развитие в техники и промышленности. Еще Плюкер наблюдал, что искра большого индуктория принимает плоскую форму, если ее поместить между полюсами электромагнита. Леман в 1898 г. исследовал то же явление при разряде трансформатора высокого напряжения и, рассматривая явление в вращающееся зеркало, установил, что получающаяся дискообразная дуга представляет собою не один непрерывный разряд, а целый ряд отдельных разрядов, быстро следующих один за другим.

Образовавшаяся между электродами дуга под действием магнитного поля якобы раздувается и удлиняется. Чем больше напряжение между электродами, тем больше растягивается дуга и при определенной ее длины обрывается после чего между электродами вспыхивает новая дуга и т. д.

Профессор физики Христиан Биркеланд и норвежский инженер Самуил Эйде нашли, что такие, подвергнутые действию магнитного поля электрические разряды могут быть весьма успешно использованы для окисления воздуха. Прежде всего Биркеланд установил, что формы разрядов при постоянном и при переменном токах различны. Если световая дуга постоянного тока горит в магнитном поле постоянного тока, то разряд получает формы почти полукруглого диска, центр которого смещен в сторону отрицательного электрода. При горении же дуги постоянного тока в магнитном поле переменного тока дуга представляет почти сплошной круглый диск.

Профессор Биркеланд объясняет это явление следующим образом: „Для лучшего понимания этого явления нужно вспомнить, что проводник, по которому течет ток, в магнитном поле стремится перемещаться. Если перпендикулярно к оси магнита между его полюсами натянуть гибкий сильно растянутый грузом, проводник, то в зависимости от направления тока проводник станет выгибаться назад или вперед, причем эти отклонения легко могут достигнуть 20 см. в обе стороны. При пропускании

переменного тока через проводник последний будет колебаться между полюсами магнита. Тоже мы имеем и в случае вольтовой дуги. Она так же смещается назад или вперед в зависимости от направления тока, но так как световая дуга в высшей степени подвижна, то скорость ее перемещения легко можно довести до 100 мт. в секунду и более. Описанное передвижение дуги особенно становится заметным, если разряд производится помощью большого индуктора в разряженном до нескольких см. давления пространстве“.

„Основываясь на этих явлениях, легко объяснить появление расплюснутых дуг. Вначале между концами электродов, близко стоящих друг от друга, появляется дуга, представляющая как бы весьма подвижный проводник тока в сильном магнитном поле. Поэтому она на-
 чинает перемещаться

с большою скоростью перпендикулярно силовым линиям, при чем начало и конец дуги сдвигается с концов электродов. Вместе с удлинением дуги увеличивается сопротивление ее и напряжение тока до тех пор, пока последнее не воз-
 растет настолько, что

между концами электродов может проскочить новая искра. Так как вновь возникшая дуга обладает ничтожным сопротивлением, то напряжение на концах электродов внезапно падает, и длинная дуга гаснет. При постоянном токе, все образующиеся дуги направлены в одну сторону, так что в своей совокупности они представляются полукруглым диском. По высоте звука, даваемого дугой, можно судить о количестве дуг в секунду, при чем с сильным электромагнитом можно получить их до 1000 в секунду“.

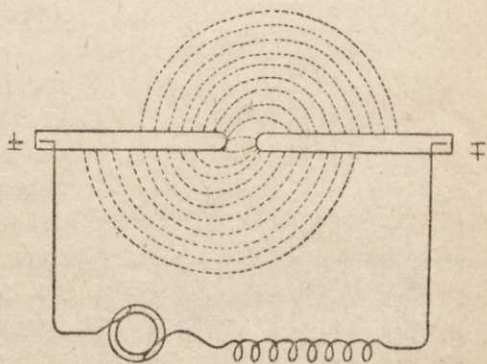


Рис. 8. Пламя от переменного тока в магнитном поле постоянного тока.

„Концы дуги перемещаются вдоль по положительному электроду далее, чем по отрицательному. Основания дуг представляются раскаленными точками на электродах. На положительном электроде эти точки меньше и ближе сгущены, тогда как на отрицательном они больше и дальше отстоят друг от друга. Эти точки образуются потому, что дуги до некоторой степени как бы пристаю́т к поверхности электродов, так что их концы перемещаются толчками. Форма изгиба дуг указывает на то, что концы их прочнее пристаю́т к отрицательному электроду, чем к положительному, поэтому дуга больше перемещается по положительному электроду, чем по отрицательному. При пользовании переменным током и электромагнитах постоянного тока дуги разного направления тока возникают на разных сторонах, в силу чего дуги и образуют яркий огненный диск“

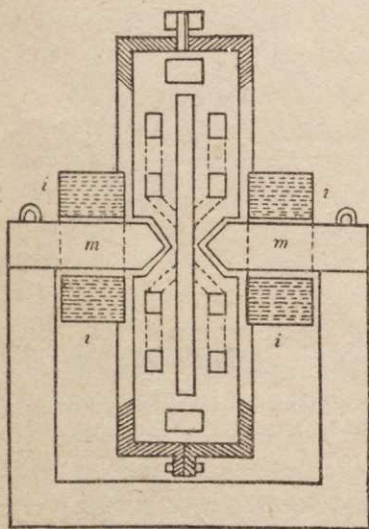


Рис. 9. Схема печи системы Биркеланда и Эйда.

В заводских печах системы Биркеланда и Эйде вертикальные стенки, отстоят одна от другой всего на 10 см, образуя узкую камеру, в которой и получается огненный диск. Диаметр печи доходит до 2,5 м., количество же потребляемой на дугу энергии достигает громадной величины в 700 киловатт, а диаметр образованного дугой диска — более 2 метров¹⁾. Горизонтально укрепленные электроды, отстоящие друг от друга только на 8 мм., сделаны из тонкостенных медных трубок в 1,5 см. диаметром, охлаждающихся

текущей по ним водой. Поэтому изнашивание электродов незначительно, и их нужно менять только раз в 3—4 недели.

¹⁾ За последнее время мощности печей системы Биркеланда на норвежских заводах доведена до 4000 кв, дающие огненный диск или „солнце“ с диаметром около 3 метров.

Стенки печи сделаны из огнеупорной глины и выдерживают 4—6 месяцев работы. Дуга питается переменным током в 5000 вольт. Печь помещена между полюсами электромагнита, которые дают горизонтальное магнитное поле; электроды расположены также горизонтально и перпендикулярно к силовым линиям поля. Дуга образует вертикальную пластинку, перпендикулярную к линиям поля; воздух, втекающий через отверстие с одной стороны печи, выходит или через противоположное отверстие, или же через ряд отверстий, расположенных по окружности печи.

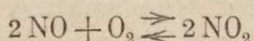
Преимущество дуги Биркеланда заключается во первых в большей поверхности пламени, дающей возможность совершенного соприкосновения введенного в печь воздуха с дугою; во вторых, в его плоской форме, благоприятной для быстрого охлаждения газов. Для техники имеет большое значение простота прибора и то обстоятельство, что каждая дуга потребляет очень большое количество энергии.

Скорость, с которой пропускают воздух через печь Биркеланда и Эйде очень значительная и доходит до 20.000—25.000 литров в минуту. Из всего количества воздуха—лишь около $\frac{1}{5}$ приходит в соприкосновение с дугою; остальные же $\frac{4}{5}$ служат для охлаждения как выходящих из дуги сильно нагретых газов, так и стенок печи, предохраняемых этим от быстрого разрушения. Одним из неприятных следствий такого быстрого течения воздуха является незначительное содержание NO в выходящих из печи газах, обычно не многим превышающее 1%.

Рис. 9 изображает такую печь в разрезе. Большой электромагнит кованого железа имеет 2 горизонтальных полюса *m m*, входящие внутрь печи; на них надеты катушки *ii*, питаемые постоянным током. Электроды, между которыми образуется дуга, питаются переменным током; они не изображены на рисунке. Их следует представить себе перпендикулярными к плоскости чертежа; концы их находятся как раз между полюсами электромагнита; длина каждого из них внутри печи около 1 м. При высокой температуре дуги,—Биркеланд оценивает ее в 3200°,—необходимо весьма энергичное охлаждение электродов, чтобы предохранить их от

быстрого разрушения. Потеря тепла через электроды поэтому весьма велика и достигает 7,5%. В стенках печи видны каналы, через которые втекает и вытекает воздух.

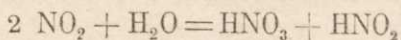
Вытекающий из печи воздух содержит 1—1 $\frac{1}{2}$ % окиси азота, что при расчете на один киловатт в течение года соответствует 500—600 килограммам азотной кислоты. Но чтобы из окиси азота, содержащейся в вытекающем из печи воздухе, получить азотную кислоту или азотнокислый кальций, который и получается главным образом норвежскими фабриками, необходимы весьма сложные операции и установки. Выходящие из печи еще весьма горячие газы должны быть быстро охлаждены, чтобы воспрепятствовать распадению окиси азота. Для этой цели их пропускают через трубчатый котел, откуда они выходят охлажденными до 200°. Поглощаемое здесь тепло утилизируется для выпаривания растворов, содержащих селитру. Отсюда газы поступают в дальнейшие охладительные аппараты, где температура их падает до 50°, после чего они вводятся в две больших окислительных камеры, стены которых покрыты кислотоупорным материалом; в них происходит окончательное окисление окиси азота NO в двуокись NO₂ согласно формуле:



но начавшееся уже ранее, по охлаждении газов до температуры в 600°. Через окислительные камеры газы пропускаются с небольшой скоростью, так как полное окисление NO в NO₂ требует достаточного времени. Отсюда их высасывают два больших вентилятора и направляют в абсорбционные и конденсационные аппараты.

Такие аппараты, необходимые для поглощения газов от трех печей состоят из двух групп башен, по четыре в каждой; внутреннее сечение каждой башни 4 кв. м., а высота 10—20 м. Две первых башни каждой группы построены из гранита, две других из песчаника. Башни эти наполнены кусками кварца и гранита. Газы проходят последовательно через все башни. Мы уже упомянули те химические реакции, которые совершаются при переходе двуокиси азота в азотную кислоту, но здесь остановимся на них несколько подробнее.

При поглощении двуокиси азота водою она переходит в азотную и азотистую кислоты:



Азотистая кислота реагирует с протекающей все время из окислительных камер двуокисью азота и превращается в азотную кислоту и окись азота. Последняя образует с кислородом находящегося в башне воздуха двуокись азота, вновь реагирующую с водою, как указано выше. Процесс этот идет настолько полно, что в азотную кислоту переходит до 95% выходящей из печи окиси азота.

Абсорбция и конденсация происходят в башнях следующим образом. В последнюю башню подается сверху вода, стекающая по наполняющим башню камням вниз; поглотив по пути азотную и азотистую кислоты, она собирается в каменном сосуде и оттуда давлением воздуха подается в резервуар, находящийся над предпоследней башней. Вытекающая из этой башни слабая кислота подается тем же способом наверх второй башни; вытекающая отсюда уже более крепкая кислота попадает в первую башню, где она достигает концентрации в 50% HNO_3 ¹⁾. Вследствие малого содержания окиси азота в выходящих из печи газах процесс этот идет весьма медленно, и жидкость должна протечь через башни много раз ранее, чем достигнет указанной концентрации. К последней башне каждой группы пристроено еще по деревянной башне, наполненной кирпичами. По ним

1) Таким образом в четвертую башню (считая по направлению тока газов, или же первую по направлению кислых растворов) поступает вода и газ из печи, прошедший через окислительные камеры и еще содержащий все образовавшиеся окислы азота, в первую же башню, наоборот вводится газ, отдавший главную часть своих азотных окислов при прохождении через четвертую, третью и вторую башню, и кислота, уже довольно крепкая вследствие ее насыщения во время своей циркуляции через другие три башни. По выходе из первой башни кислота имеет свою максимальную концентрацию, газ же, напротив, выходит из четвертой башни лишь со следами окислов азота, отдав их при прохождении через все поглотительные башни. Работа здесь следовательно совершается по так называемому принципу противотока А. М.

течет известковое молоко, имеющее назначением поглощать последние следы окиси азота. При этом образуются азотно-кислый и азотисто-кислый кальций. Через этот раствор прогоняется горячий воздух, вызывающий переход азотистокислого кальция в азотнокислый. Затем раствор выпаривается на открытых сковородах, пока содержание азотнокислого кальция не достигнет 75—80%; тогда еще горячий раствор наливается в железные бочки, где он и застывает в твердую массу.

Главная часть вытекающей из первой башни азотной кислоты не концентрируется далее, так как перевозка азотной кислоты затруднительна, а перерабатывается на азотно-кислый кальций. Для этого она смешивается в гранитных резервуарах с известью, пока не будет последней нацело нейтрализована.

Приготовленный этим способом азотнокислый кальций имеет неприятное свойство жадно поглощать воду из воздуха и при этом расплываться. Поэтому содержащие его железные бочки должны тщательно закупориваться. Этот недостаток можно устранить примешивая к еще незаствывшему раствору некоторое количество просеянной гашеной извести, это предохраняет азотнокислый кальций от расплывания.

В последнее время применение башен с известковым молоком оставлено. Из четвертой башни газы пропускают через раствор едкого натра, который с окисью и двуокисью азота дает ценный продукт—азотистокислый натрий или нитрит, имеющий большое применение в химической и особенно в красочной промышленности.

Были попытки упростить эти сложные и дорого обходящиеся абсорбционные и конденсационные установки. По способу, разработанному известной „Баденской Анилино-и Содовой Фабрикой,“ непосредственно поглощают окислы азота известковым молоком, что дает возможность сократить размеры абсорбционных башен и уменьшить расходы по производству.

Гальворсен предложил способ обработки газов, содержащих окислы азота, состоящий в пропускании их через сухую

известь при обыкновенной температуре. Шлезинг получил еще лучшие результаты следующим образом: он приготовлял из гашенной извести брикеты (кирпичи), которые затем обжигались; после этого выходящие из печи газы пропускались при температуре 300—350° Ц. через железные сосуды, набитые этими брикетами. Известь реагирует с двуокисью азота, и, как конечный продукт, образуется азотнокислый кальций, содержащий небольшое количество свободной окиси кальция и очень немного азотистокислого кальция.

Кроме печей Биркеланда и Эйде большое практическое значение получили дуговые печи для сжигания азота, изобретенные еще в 1905 г. инженерами Шенгер и Гессбергер и работающие по сие время на норвежских заводах, построенных в 1908 г. известным Акц. О - вом „Баденская Анилиновая и Содовая фабрика“ близ Кристианзанда в Норвегии. По способу Шенгера получается дуга в длинной узкой железной трубе, через которую пропускается ток воздуха. В отличие от способа Биркеланда и Эйде в образовании дуги магнитное поле не участвует совершенно; она загорается между электродом, помещенным в центре нижней части внутренней трубы и изолированным от последней, и стержнями Z и G, которые расположены на расстоянии всего нескольких миллиметров от упомянутого электрода и соединены металлически с внутренней трубкой (см. рис. 10). Образовавшаяся здесь дуга сдувается тотчас вверх входящей снизу под давлением струей воздуха, образуя огненный столб, заполняющий центральную трубу и заканчивающийся на верхнем крае трубки, или на особом электроде, расположенном в верхней части печи. В последнем случае труба может быть и из непроводящего материала, если только распространение дуги обезпечено каким-нибудь способом, напр. расположенной по внутренней поверхности трубки спиральной проволокой.

Воздух входит через боковое отверстие в нижней части наружной трубы и движется по направлению, указанному в чертеже стрелкой, охлаждая раскаленные дугой стенки внутренней трубы и предохраняя их тем самым от быстрого изнашивания; воздух в то же время нагревается до 500°

и выше, чем соответственно уменьшается расход электрической энергии на повышение его температуры. В нижнюю часть внутренней трубы подогретый воздух поступает через ряд отверстий, распределяющих его тангенциально и дающих ему движение по спирали с наклоном вверх. Таким образом, получается весьма устойчивая, горящая по оси трубки очень яркая дуга, которую можно наблюдать через особое слюдяное оконце. Образующаяся в дуге окись азота быстро охлаждается от соприкосновения со стенками трубы, чем предотвращается ее распадение на элементы. Для понижения температуры верхняя часть трубы охлаждается водою. Концентрация окиси азота в этом способе получается в $1\frac{1}{2}$ или два раза больше, чем в способе Биркеланда и Эйде.

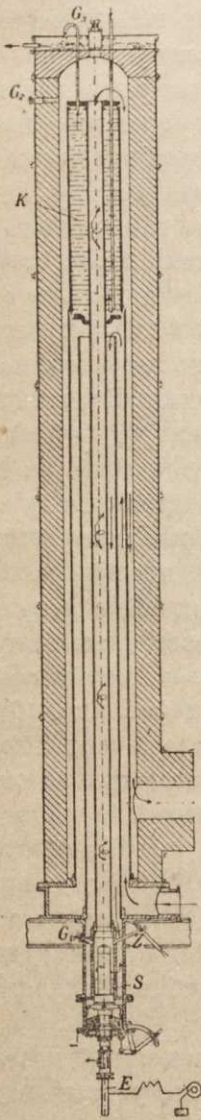


Рис 10.

Печь Шенгера.

□ Способ Шенгера дает возможность питать одну дугу необычайно большим количеством электрической энергии. Опытные печи в Кристианзанде потребляли 600 лощ. сил при напряжении в 4200 вольт и уже были испробованы печи, потреблявшие до 2000 лощ. сил. Дуга в такой печи имеет длину в 7 мт., а проходящее через нее количество воздуха может быть доведено 1100 кб. мт. в час. □

Лишь около 3% электрической энергии, расходуемой на питание печи, превращается в энергию химическую; большая часть энергии идет на нагревание. В интересах возможно лучшего использования затраченной энергии, тепло горячих газов, выходящих из печи, утилизируется для разнообразных целей. Около 40% ее могут быть регенерированы в электрическую энергию посредством паровых

котлов, нагреваемых горячими газами и питающих турбогенераторы. Около 30% тепловой энергии обычно утилизируется для концентрации азотной кислоты или выпарку азотнокислых солей, которые таким образом совершаются без затраты топлива, 10% теряются на искусственное охлаждение, а остальные 17%—на излучение.

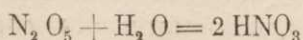
До сих пор мы рассматривали способы, в которых электрическим разрядом пользуются лишь как средством для получения нужных для сжигания азота высоких температур; но оказалось, что электрический разряд и сам по себе может вызывать соединение азота с кислородом.

Еще в восьмидесятых годах прошлого столетия знаменитый французский ученый М. Бертелло показал, что и такие электрические разряды, температура коих весьма невысока, могут служить для окисления азота. В 1906 г. вопрос этот подробнее был изучен берлинским профессором физики Варбургом.

Если переменный ток высокого напряжения или прерывистый постоянный пропускается через два электрода с большими поверхностями, между которыми находится непроводящее тело (диэлектрик), то получается так называемый тихий или темный разряд, который, как известно, применяется для получения озона. Такой озонатор состоит из двух концентрически расположенных стеклянных трубок, из которых наружная покрыта металлической фольгой снаружи, внутренняя — изнутри. При разряде между этими обкладками пространство между трубками заполняется красивым фиолетовым светом. Если через промежуток между трубками продувать воздух, то в зависимости от скорости его продувания и некоторых других условий кислород превращается в озон или же азот воздуха соединяется с кислородом в окислы. При больших скоростях образуется только озон, при малых же наблюдается, главным образом, окисление азота.

Особенно интересно отметить, что при этом окислении азота образуется не окись азота (NO), а высшие окислы, т. е.

N_2O_5 , азотный ангидрид, который с водою дает непосредственно азотную кислоту:



Однако выход азотной кислоты весьма мал; но может быть будут найдены средства его повысить настолько, что можно будет думать о техническом использовании этого способа. В таком случае отпадет упомянутая выше сложная и дорогая установка для конденсации и абсорбции нисших окислов азота.

Интересные и принципиально весьма важные исследования известного немецкого ученого проф. *Габер* и его сотрудника *Кениг* в Карлсруэ показали, что и в дуге наблюдается образование окислов азота под влиянием электрических разрядов. Они нашли, что в трубках, весь просвет которых был заполнен дугою, получался газ, содержащий до 10% окиси азота, если воздух в них разрежался до 100 мм. ртутного столба, а сами трубки охлаждались. Концентрация в 10% соответствует температуре в 4200° , в опытах же *Габера* и *Кенига* температура дуги не превышала 3000° , таким образом здесь действуют не одна высокая температура, а и электрические причины.

■ Опыты *Варбурга* и *Габера* указывают путь, по которому могут быть достигнуты более высокие выходы окислов азота при низких температурах, т.-е. при меньшей затрате электрической энергии. Интересные опыты над образованием окислов азота под действием электрических разрядов в настоящее время производятся профессорами *А. И. Горбовым* и *В. Ф. Миткевичем* в Петрограде.

С другой стороны, были произведены опыты сжигания азота при помощи одного повышения температуры, не прибегая к электрической энергии. Исходя из правильного соображения, что применение дуги есть собственно косвенный путь для получения высокой температуры, и поэтому неэкономичный, *Гейссер* предложил, использовать для сжигания азота высокие температуры, получающиеся при взрыве горючих газов, смешанных с воздухом. Выше уже было

упомянуто, что *Кавендиш* и *Бунзен* наблюдали образование окиси азота при взрыве смеси водорода с воздухом. Так как за взрывом следует весьма быстрое охлаждение, то можно ожидать, что образовавшаяся при взрыве окись азота не будет успевать разлагаться. Правда, получаемые этим спо-

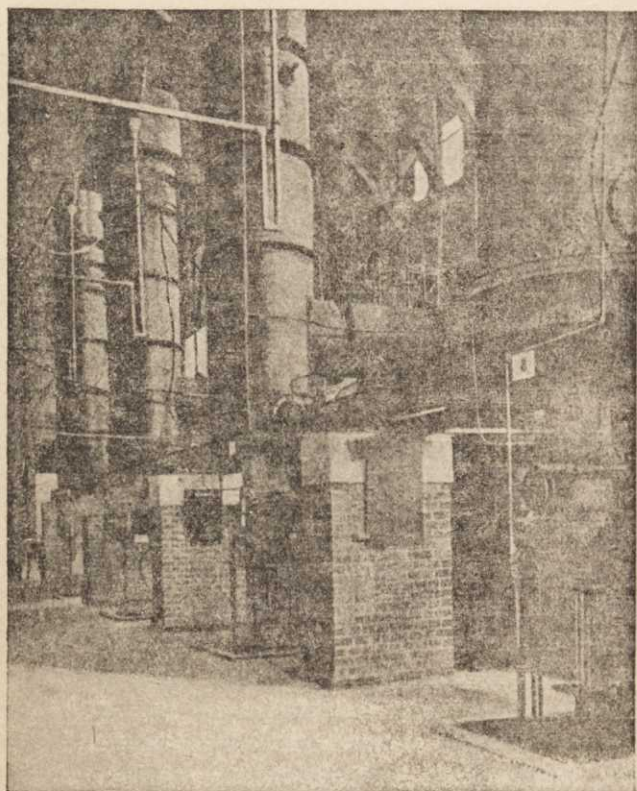


Рис. 11.

Общий вид печей Бад. Анил. и Сод. Фабрики.

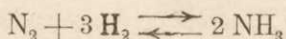
собом высокие температуры лишь немного превосходят 2000°C , так что концентрация окиси азота должна оказаться небольшой, $-0,27-0,35\%$. Тем не менее по предложению Гейссера таким путем возможно было бы достигнуть вполне удовлетворительных в экономическом отношении

результатов, если для этой цели были бы использованы двигатели внутреннего сгорания с тем, чтобы окись азота получалась в них, как побочный продукт. Как не интересна и заманчива мысль Гейссера, техническое применение ее весьма мало вероятно, вследствие большой громоздкости и стоимости абсорбционных установок при малой концентрации окиси азота. Так как фабричные тепловые двигатели в редких случаях имеют мощность, превышающие несколько тысяч лошадиных сил, то нет смысла затрачивать большие средства, чтобы получить несколько тонн азотной кислоты. Предложение Гейссера увеличить выход повышением сжатия взрывной смеси, потребовало бы приобретения специальных тепловых двигателей. Хотя этим способом и была бы повышена концентрация окиси азота, но примесь продуктов взрыва затруднила бы ее абсорбирование. Мысль Гейссера разрабатывалась и другими, но без успеха.

2. Соединение азота с водородом. Синтез аммиака.

□ Проблема синтеза аммиака из элементов уже давно интересовала химиков, так как необходимые для этой цели азот и водород легко доступны в качестве составных частей воздуха и воды. В прошлом столетии вопрос этот всесторонне изучался, но все попытки получить аммиак из элементов или из азота и воды не дали положительных результатов. Знаменитый английский химик *Рамзай* в 1884 г. мог получить лишь ничтожные следы аммиака и пришел к выводу, что практически синтез аммиака не осуществим, так как при сравнительно низких температурах (до 1000°) никакого взаимодействия между азотом и водородом не наблюдается, при более же высоких температурах напротив аммиак разлагается почти нацело на свои составные части, откуда естественно вытекает, что при этих условиях аммиак получен быть не может. Поэтому, например, синтез аммиака из элементов в вольтовой дуге, аналогично только что рассмотренному нами образованию окиси азота из азота и кислорода, невозможно.

Осуществить синтез аммиака удавалось только действием тихих электрических разрядов (ср. стр. 83), причем, как показал *М. Бертелло* еще в 1873 г., наступает равновесие согласно уравнению



Под влиянием тихих разрядов главная часть аммиака разлагается на свои элементы. При обыкновенном давлении распадаются до 97% аммиака, в виду чего обратно из 1 объема азота и 3 объемов водорода может получиться газовая смесь содержащая не более 3% NH_3 . В присутствии водного раствора серной кислоты, энергично поглощающей образовавшийся аммиак и выводящей его из сферы действия тихих разрядов, процесс продолжается до полного соединения азота с водородом.

Заслуга разрешения проблемы синтеза аммиака принадлежит профессору *Ф. Габер*. Несмотря на отрицательные результаты, к которым пришли его предшественники, Габер в 1904 году снова принялся за изучение вопроса о синтезе аммиака, пользуясь для этой цели новейшими методами физической химии и руководствуясь принципами термодинамики. Лишь весьма тщательное и строго научное изучение аммиачного равновесия дали ему возможность выяснить условия синтеза аммиака и указать пути к техническому его осуществлению.

Прежде всего необходимо было принять во внимание, что в противоположность к рассмотренной нами в предыдущей главе реакции образования окиси азота, соединение азота с водородом в аммиак, как еще было установлено работами *Бертелло*, есть процесс *экзотермический*, т. е. реакция протекает с выделением тепла.

Согласно основным учениям о химическом равновесии, с которыми мы в общих чертах уже ознакомились выше (ср. стр. 54), при экзотермических процессах повышение температуры ведет к распаду соединения на его составные части, понижение же температуры, напротив, передвигает равновесие в сторону образования продукта реакции, т. е., в данном случае, аммиака.

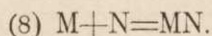
Согласно упомянутым выше исследованиям Рамзая, при 1000° аммиак почти нацело распадается и, обратно, из элементов образуются лишь ничтожные следы аммиака. Образование аммиака следовательно возможно только при температуре ниже 1000° . Но здесь мы встречаемся с другим затруднением. При изучении образования и распада окиси азота мы узнали (ср. стр. 56), что скорость химических процессов с понижением температуры быстро уменьшается. Понижая температуру мы, следовательно, с одной стороны увеличиваем равновесную концентрацию аммиака, т. е. возможное его процентное содержание в газовой смеси, но вместе с тем настолько понижаем скорость образования аммиака из элементов, что синтез не происходит, или, точнее, происходит так медленно, что в промежутки обычные для лабораторных исследований или приемлемые для технических целей, получаются лишь ничтожные количества аммиака.

К счастью, химик имеет в своем распоряжении, кроме повышения температуры, еще другое средство, чтобы увеличить скорость химических процессов. Еще со времен Берцелиуса, т. е. с 40-х годов прошлого столетия, известно, что многие химические реакции протекают лишь в присутствии посторонних веществ, называемых *катализаторами*, которые вызывают реакцию или вернее говоря, ускоряют ее¹⁾.

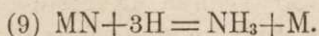
1) Считаем полезным пояснить, что катализатор может только ускорить самопроизвольно протекающий процесс, как напр. соединение водорода с кислородом в воду, но ни в коем случае не вызвать реакцию, требующую для своего осуществления затраты энергии, напр. разложение воды на элементы. В нашем случае катализатор может вызвать образование заметных количеств аммиака только при сравнительно низкой температуре и при том не может увеличить содержание аммиака в газовой смеси сверх того предела, который определяется равновесием при данной температуре. От катализатора зависит лишь время, которое требуется для того, чтобы реакция могла совершиться до предела, который определяется равновесием системы при данной температуре. Количество аммиака или, вернее говоря, его концентрация в газовой смеси зависит, как мы видели, только от положения равновесия, которое в свою очередь определяется температурой и давлением, при которых протекает процесс. А. М.

Задача синтеза аммиака таким образом сводилась, по мнению Габера, к подысканию подходящих катализаторов, которые могли бы ускорить процесс уже при сравнительно низких температурах, при которых на основании вышеуказанных теоретических соображений вообще возможно было ожидать образование аммиака. Катализатора для этой реакции можно было искать среди металлов, которые, как было установлено еще в конце прошлого столетия исследованиями Муассана, Гунца и др. химиков, способны давать соединения с азотом, так называемые *нитриды*.

Для трехвалентного металла, каким является напр. железо, хром и алюминий, такой нитрид будет иметь формулу MN и образование его протекает по уравнению:



Нитриды в свою очередь при подходящих условиях реагируют с водородом, давая аммиак и обратно металл, согласно формуле:



Подходящим катализатором для синтеза аммиака металл будет в том случае, если образование нитрида и дальнейшее взаимодействие его с водородом по реакции (9) будет совершаться достаточно быстро при температуре в 500—700°.

Первоначальные опыты для определения равновесия аммиака Габер проделал с железом, никкелем и марганцем. Для определения равновесных концентраций аммиака Габер пропускал смесь азота с водородом или же аммиак через железные трубки, наполненные мелко раздробленным катализатором и нагреваемые в электрических печах до определенной, измеряемой помощью термоэлемента, температуры. В выходящей из трубки газовой смеси определялось содержание аммиака; в случае достижения равновесия концентрации аммиака, полученные как при синтезе из элементов,

так и при распаде аммиака, совпадали, как можно усмотреть из сравнения следующих данных:

КАТАЛИЗАТОР.	Темпера- тура.	Скорость течения га- зов в метрах в час.	Аммиак в % всей газо- вой смеси.	
			После распада.	После обра- зования.
Железо. . . .	1000°	7	0,0048	0,0047
„	800°	1,5	0,0093	0,0092
Марганец. . .	750°	1,1	0,0160	0,0160
„	700°	0,4	0,0350	0,0210

Мы видим, что содержание аммиака полученного при распаде или при синтезе в пределах от 750° до 100° близко совпадают.

С понижением температуры количество аммиака возрастает, но и при 750° весьма ничтожно и составляет всего 0,016%. При 700° реакция в присутствии марганца повидимому протекает уже слишком медленно, и несмотря на понижение скорости течения газов до 0,4 литров в час, не успевает дойти до конца, чем и объясняется большая разница в концентрации аммиака, полученной при синтезе из элементов и при нагревании.

Попытки найти катализатор, который вызвал бы реакцию при значительно более низкой температуре, были безуспешны. При температурах же, лежащих выше 700°, соединение водорода с азотом протекает в слишком незначительной степени, как мы видим это из предыдущей таблицы, так что техническое получение аммиака из элементов казалось безнадежным.

Но и здесь теория показала путь, по которому можно было искать практического осуществления задачи. Из формулы следует, что в противоположность к реакции образования окиси азота синтез аммиака совершается с сокраще-

нием объема так как 1 объем азота и 3 объема водорода дают всего 2 объема аммиака.

Согласно учению о равновесии, которого мы уже коснулись выше (стр. 52), в таких процессах *повышение давления* вызывает образование продуктов реакции.

Основываясь на результатах своих экспериментов Габер рассчитал равновесные концентрации для разных температур и давлений и получил при этом следующие величины:

Температура.	% аммиака в равновесии при давлении в		
	1 атмосф.	100 атмосф.	200 атмосф.
800°	0,011	1,1	2,0
700°	0,021	2,1	4,0
600°	0,048	4,5	8,4
500°	0,13	10,8	16,1
400°	0,48	24,9	31,0

Мы видим, что при 700° и 200 атмосферах должно получиться уже 4% NH_3 , при 500° и 100 атмосферах даже 10,8% NH_3 , т.-е. концентрация вполне достаточная для технических целей.

Проверка этих теоретических данных на опыте представляла значительные экспериментальные затруднения, которые были преодолены талантливым сотрудником Габера англичанином *Ле-Россиньолю*. В 1908 г. Габеру и Ле-Россиньолю удалось найти еще более активные катализаторы, которые давали возможность получить достаточную для практических целей скорость образования аммиака уже при 500°. В нижеследующей таблице для иллюстрации при-

водятся некоторые из многочисленных данных, полученных Габером и Ле-Россиньодем.

КАТАЛИЗАТОР.	Темпера- тура.	Скорость газов в час.	Давление.	Аммиак в газовой смеси.
Уран	500°	9,5 литр.	125 атм.	9,1%
Уран	500°	2 „	125 „	11,5%
Уран	580°	120 „	125 „	7,0%
Осмий	550°	1,5 „	175 „	7,9%
Вольфрам . .	600°	2 „	150 „	2,3%
Марганец . . .	650°	2 „	150 „	3,5%

Наивысший каталитический эффект проявили осмий, и в особенности уран, который еще при температуре в 500° дал почти теоретически возможное количество аммиака. Даже при огромной скорости течения газовой смеси в 120 литров в час в присутствии урана при 580° и 125 атмосферах получалось 7% аммиака, соответствующих равновесной его концентрации при этих условиях. При еще более низкой температуре и том же давлении, равновесие повышается до 12,1%, которое при помощи уранового катализатора почти достигается, при скорости в 2 литра в час. При более быстром пропускании газа, напр., в 9,5 литр. в час, реакция не доходит до конца и получается всего 9,1% NH_3 .

Наиболее слабое действие из указанных металлов проявил вольфрам, в присутствии которого при более высокой температуре в 600° и медленном токе газов (всего 2 литра в час), вместо соответствующих равновесию 6,5%, образовалось лишь 2,3%.

Таким образом, давление в 150—200 атм. и активный катализатор дают возможность получить при температуре

в 550—600° до 10% аммиака, что вполне достаточно для технических целей. По выходе из контактной печи газовая смесь охлаждается, причем содержащийся в ней аммиак выделяется в жидком виде или же поглощается водою. Остаток газа состоит из смеси азота и водорода, которая возвращается в печь с добавкой свежей смеси исходных газов, дополняющей ее до первоначального количества.

Осуществление необходимых для синтеза условий в технике представляло огромные затруднения. Нужно было сконструировать аппаратуру, выдерживающую давление до 200 атм. при температуре белого каления, к тому же непроницаемую для водорода, легко диффундирующего при означенной температуре через все металлы. К тому же необходимо было предохранить установку от опасности взрыва, который при столь большом давлении наступает уже от случайной примеси 1—2% кислорода. Из многочисленных других затруднений следует здесь упомянуть еще необходимость весьма тщательной очистки газов от малейших примесей серы, фосфора, мышьяка, окиси углерода и прочих обычных их загрязнений, отравляющих катализатор, т.-е. быстро уменьшающих его активность. Все эти затруднения были преодолены упорной двухлетней работой наиболее выдающихся техников акц. о-ва „Баденская Анилиновая и Содовая фабрика“ и машиностроительного завода Сульцера и в особенности инженеров Бош и Штейнер.

В 1913 году был пущен в ход первый завод синтетического аммиака с производительностью в 4.000 тн. безводного аммиака, соответствующих 900.000 пудов сернокислого аммония. Завод этот, расположенный в местечке Оппау близ Франкфурта-на-Майне, быстро расширялся и в настоящее время годовая производительность его доведена до 120.000 тн. NH_3 .

Остается еще коснуться вопроса о технических методах получения азота и водорода. Источником для получения азота обычно служит воздух, который может быть освобожден от кислорода различными способами. Широкое применение получил (физический) способ Линде или Клода, основанный на сжижении воздуха помощью компрессоров высокого да-

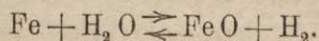
вления (до 250 атмосфер); полученный жидкий воздух путем фракционировки разделяется на свои составные части на подобие разгонки бензина и керосина или водноспиртовой смеси, причем сперва отгоняется более летучий азот, содержащий не более 0,4% кислорода.

Другой способ основан на поглощении кислорода медью. Для этой цели воздух пропускается через раскаленную реторту с медными стружками; когда вся медь окислилась и перестает дальше действовать, то она вновь восстанавливается генераторным газом, который, как выше уже было упомянуто (ср. стр. 42) легко получается пропусканием воздуха через слой раскаленного кокса.

Третий способ, применяемый на цианамидных фабриках, основан на пропускании продуктов сгорания генераторного газа через смесь меди и окиси меди, поглощающих находящиеся в этих продуктах небольшие количества кислорода и окиси углерода, в результате чего получается газ, состоящий только из смеси азота и углекислоты. После поглощения углекислоты, напр., известковым молоком, получается чистый азот.

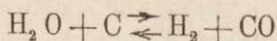
Источником для получения *водорода* служит вода, которая при наличии дешевой энергии может быть разложена на свои составные части путем электролиза, дающем наиболее чистый водород, не нуждающийся в очистке.

На заводе синтетического аммиака в Оппау первоначально применялся водород, получавшийся в качестве побочного продукта при электролитическом производстве каустической соды. В настоящее время водород в широком масштабе получается химическим путем действием водяного пара на металлическое железо при температуре светлокрасного каления (600—700°), по реакции:



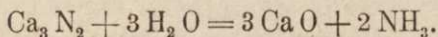
Полученная окись железа, аналогично упомянутой выше окиси меди при получении азота, восстанавливается генераторным газом.

Другой технический способ получения водорода основан на пропускании водяных паров через раскаленный уголь. При этом получается, согласно уравнению:



водяной газ, состоящий главным образом из водорода и окиси углерода, с небольшой примесью углекислоты и азота, из коего водород уже получается по способу Линде сжижением окиси углерода и других примесей. Получающаяся в качестве побочного продукта окись углерода применяется в двигателях внутреннего сгорания для получения энергии, необходимой для компрессоров установки Линде.¹⁾ □

Синтез аммиака пытались получить и другим, косвенным путем. Целый ряд металлов, как уже было упомянуто, соединяется при высокой температуре с азотом образуя нитриды. Сюда относятся напр. литий, кальций, барий, магний, марганец, титан и два неметалла—бор и углерод. Литий образует нитрид при низкой, даже при комнатной температуре, магний—при слабом накаливании до-красна. Для кальция и марганца процесс несколько сложнее, но все же протекает без больших затруднений. При растворении в воде все нитриды, за исключением азотистого титана, распадаются, образуя окиси металла и аммиак. Нитрид кальция, напр., дает при действии воды гладко аммиак и окись кальция, согласно реакции:

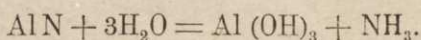


Казалось весьма заманчивым использовать это свойство нитридов для получения аммиака, но, к сожалению, обратное восстановление металлов из их окислов является слишком сложным и дорогим процессом, в виду чего промышленное получение аммиака при помощи нитридов с последующим их разложением водой является неосуществимым.

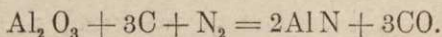
¹⁾ Все три указанные способы получения водорода применяются в России на заводах для гидрогенизации жиров, превращающих жидкие (в летнее время) растительные масла в более ценные твердые жиры (салолин и саломаз) необходимые для мыловарения. А. М.

Для получения аммиака пытались применять также и бор. Для этой цели борную кислоту с соответствующим количеством угля накаливали в атмосфере азота в электрической печи. При этом получается азотистый бор (BN), разлагающийся при обработке водой и щелочью при 200° на борную кислоту и аммиак. Но и здесь, как и во многих других теоретически возможных способах, аммиак обходится слишком дорого вследствие чрезмерного расхода электрической энергии, материалов, и топлива.

■ Значительно большего внимания заслуживает *нитрид алюминия*. По исследованиям Фихтера порошкообразный алюминий при 700—780° энергично поглощает азот, давая нитрид содержащий 33,3—33,6% азота и отвечающий формуле AlN. Действием воды или раствора щелочи нитрид легко разлагается на аммиак и гидрат окиси алюминия, согласно формуле:



По способу разработанному в 1909 г. французским инженером *Серпек* относительно дорогой металлический алюминий можно заменить смесью окиси алюминия и угля. При нагревании этой смеси в электрической печи до температуры 1800—2000° в присутствии азота окись алюминия восстанавливается углем в металлический алюминий, который сейчас-же соединяется с азотом в нитрид. Процесс совершается согласно следующему уравнению:



Наиболее подходящим исходным материалом для получения нитрида является минерал боксит, встречающийся в виде мощных залежей во Франции, Австрии и Северной Америки. Небольшие месторождения его найдены и в России, на Кавказе и в Тихвинском уезде Новгородской губернии. Боксит содержит обычно 30—35% окиси алюминия, 35—40% окиси железа, 3—7% кремнекислоты и 20—30% воды. Полученный после сплавления в электрической печи про-

дукт измельчается и обрабатывается горячим раствором щелочи, разлагающей нитрид с выделением аммиака согласно вышеприведенной формуле, причем весь алюминий в форме гидрата окиси переходит в раствор, тогда как все примеси исходного материала, т.-е. окись железа и проч., остаются в осадке. Действием уголекислоты гидрат окиси осаждается из раствора, являясь ценным побочным продуктом, необходимым в качестве исходного материала для производства металлического алюминия. Таким образом способ Серпека тесно связан с производством алюминия.

На образование 1 кгр. нитрида алюминия теоретически необходимо затратить 2590 кал. или 3,0 квт. час., т.-е. 9 квт. час. на 1 кгр. связанного азота, на практике же расходуется не менее 18—20 квт. час. на 1 кгр. связанного азота. По данным Серпека на 1 квт. год (т.-е. 8000 квт. час.) получаются 2 тонны окиси алюминия и 500 кгр. связанного азота, что соответствует 16 квт. час. на 1 кгр. азота. Способ Серпека эксплуатируется О-вом „Société Generale des Nitrures“ в Париже, построившей в 1918 г. установку с производительностью в 40.000 тн. сернокислого аммония около Арендаля в Норвегии. По последним сведениям в настоящее время строится по способу Серпека завод в Северной Каролине (Соед Штаты) с мощностью в 85.000 л. с., достаточных на 25.000 тн связанного азота или 125.000 тн. сульфата аммония.

3. Соединение азота с углем и карбидами. Кальций-цианамид.

Еще несколько лет тому назад циан, соединение углерода с азотом, имел в химической индустрии небольшое значение. Циан — ядовитый газ, в соединении с водородом дающий синильную кислоту, — сильный, быстро действующий яд. При соединении синильной кислоты с железом образуются краски (берлинская лазурь, открытая Дисбахом в Берлине в 1704 г.), применявшиеся раньше в текстильном деле, в настоящее время вытесненные более красивыми анилиновыми красками. Соединения циана с калием и натрием применялись как фиксирующие вещества в фотогра-

фии. Употребление ядовитых цианистых калия и натрия прекратилось по открытии гипосульфита натрия, безвредного вещества, растворяющего хлористое и бромистое серебро. Поэтому интерес химической промышленности к *цианидам* (так называются цианистые соединения металлов) постепенно падал. Когда же в 1887 г. Мак Артур и Форрест и почти одновременно Сименс и Гальске открыли и разработали способ для добывания золота из руды с помощью цианистых калия и натрия, химики снова занялись получением цианидов. Попытки найти дешевый способ изготовления цианистых соединений из атмосферного азота привели к открытию новых способов связывания азота воздуха, к рассмотрению которых мы теперь и переходим.

Еще в 1813 г. *Цинкен* заметил, что в плавильной печи образуются содержащие углерод соли, а в 1835 г. *Дэви* выяснил, что здесь имеет место образование цианистого калия. Позднее *Дефосс* показал, что при очень высокой температуре в присутствии щелочей азот поглощается древесным углем с образованием цианистых металлов. В 1845 г. *Бунзен* и *Плейфер*, работавшие с совершенно чистыми, не содержащими азота веществами, твердо установили участие именно *атмосферного азота* в этом процессе. Своими опытами с печью, дававшей до 100 кг. цианистых соединений в течение 24 часов, они доказали возможность применения этого способа для промышленного добывания *цианистых продуктов*.

При нагревании смеси основных соединений металлов, как сода, поташ, барит, известь, с углем в струе азота образуются цианиды, если температура этой смеси достаточно высока для восстановления металлов углем. Только в последнее время была выяснена сущность происходящих при этом химических реакций. Раньше полагали, что часть восстановленного металла образует с азотом карбид, напр., карбид бария— BaC_2 , который присоединением азота непосредственно переходит в цианид— BaC_2N_2 или $Ba(CN)_2$. Другие химики считали более вероятным, что первоначально восстановленный металл соединяется с азотом в нитрид ¹⁾,

¹⁾ Ср. предыдущую главу.

который уже путем дальнейшего присоединения угля дает в качестве конечного продукта цианид. Но оказалось, что сперва образуются промежуточные соединения, именно *цианамиды* металлов, из которых уже потом могут образоваться цианиды.

Цианамид состоит из циана (CN) и амида, водородистого соединения азота (NH_2), существующего лишь в соединении с другими веществами. Химическая формула цианамид¹⁾ CN_2H_2 . При замене водорода в цианамидах каким-либо металлом образуются соответственные цианамиды металлов, цианамид натрия $[\text{CN}_2\text{Na}]_2$, цианамид кальция CN_2Ca и т. д.

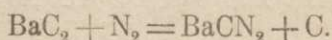
В 1894 г. известный французский химик *Муассан* нашел простой способ приготовления *карбидов кальция* и бария сплавлением в электрической печи их окисей (извести и барита) с коксом. Производство карбида кальция этим способом получило широкое развитие в промышленности, так как он нашел обширное применение как источник ацетилена, потребляемого для освещения и для автогенной обработки металлов. Уже *Муассан* подвергал полученный им чистый карбид действию азота, но при температуре в 1200° не мог добиться реакции между азотом и карбидом.

Адольф Франк, знаменитый основатель немецкой калийной промышленности, и *Н. Каро* в 1895 г. изучали вопрос, при каких условиях могут связывать азот щелочные и щелочно-земельные металлы. Они нагревали измельченный карбид бария в шамотовых ретортах, имевших вид трубок, до темно-красного каления и пропускали азот, содержащий еще небольшую примесь кислорода и предварительно пропущенный через воду, с целью добавления к смеси небольшого количества водяных паров, предполагая, что водяной пар ускоряет реакцию. Каждая реторта вмещала 10—20 кг. карбида и поглощала 2—2½ куб. мт. азота в течение 2 часов; охлажденный продукт выщелачивался водой, при чем цианид растворялся в воде, а карбид образовывал с водой

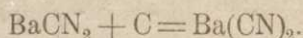
¹⁾ Цианамид обычно рассматривают как амид синильной кислоты — HCN.

ацетилен. Акционерное общество „Динамит“, основанное Альфредом Нобелем и К^о, пыталось технически разработать этот способ, но опыты не привели к технически пригодным результатам.

Дальнейшие работы Каро и Франка и их сотрудника Рота показали, что в цианид переходит лишь часть карбида бария, взятого для реакции, а около 70% его превращается в цианамид бария, причем половина содержавшегося в карбиде углерода выделяется в форме чрезвычайно мелкого графитного порошка. Реакция протекает согласно формуле:



Лишь при вторичном сплавлении с содой или поваренной солью углерод опять присоединяется, и цианамид бария переходит в цианид бария:



При употреблении карбида кальция получается исключительно цианамид, причем его образование требует более высокой температуры (900—1000°), тогда как для бария достаточно нагревание до 700—800°.

Франк и Каро совместно с известной фирмой Сименс и Гальске в Берлине образовали „Цианидное общество“ для использования этого способа. Опыты производились с более доступным карбидом кальция, имеющимся в больших количествах в продаже. Измельченный и накаливаемый до 1000° карбид обрабатывали азотом и полученный продукт сплавливали с поваренной солью. Из образовавшегося при этом цианида действием минеральных кислот перегонкой выделялась синильная кислота, которая абсорбировалась в щелочных растворах для получения цианистого калия или натрия. За короткое время метод настолько усовершенствовали, что 85—90% теоретически возможного количества азота поглощались карбидом. Цианамид кальция представляет черную массу с примесью угля и извести, содержащую 20—23,5% азота.

Технически цианамид добывается следующим образом: закрытые железные реторты с приспособлениями для наполнения и опорожнения, вмазанные в печи, наполняются мелко размельченным карбидом лучшего качества. Затем вводят азот и нагревают реторты до 1000° . По достижении температуры, необходимой для реакции, азот поглощается с сильным выделением тепла, вызывающим накаливание массы; как только прекратится поглощение азота, вынутой из печи массе дают охладиться без доступа воздуха и измельчают ее. Необходимый для реакции азот должен быть по возможности свободен от кислорода и совершенно сух, что очень важно, в виду того, что карбид разлагается водой.

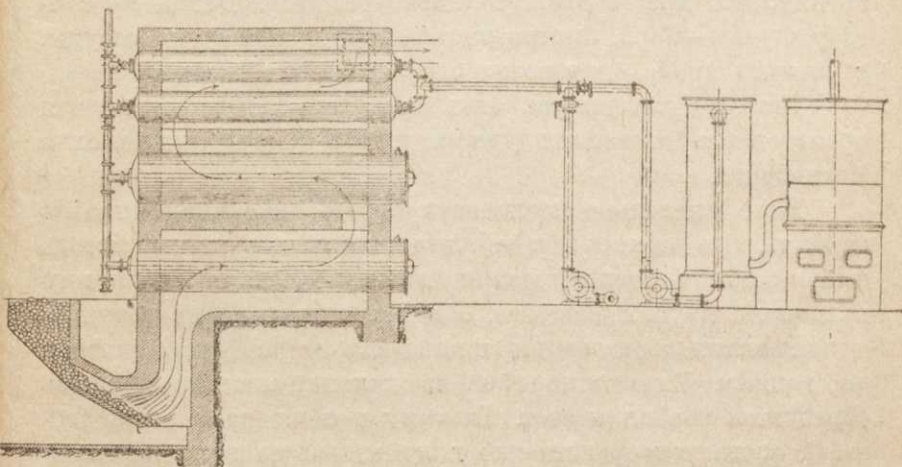


Рис. 12. Схема цианамидной установки.

□ Схема цианамидной установки изображена в рис. 12: две верхние реторты, заполненные медными стружками, служат для добывания азота по второму из указанных выше (см. стр. 94) способов, причем попеременно через них пропускается воздух и генераторный газ, получаемый в обозначенном с правой стороны рисунка генераторе и служащий для восстановления окислов меди, образовавшихся при предшествовавшем пропускании воздуха. В нижних двух ретортах, заполненных измельченным карбидом и нагретых до $500-1000^{\circ}$, поглощается азот, образуя цианамид. □

Оказалось, что только продажный карбид, содержащий различные примеси, а не химически чистый, может присоединять азот, что побудило отыскивать вещества, добавка коих к карбиду облегчила бы его переход в цианамид. По-таш, окиси металлов и чистое железо оказались непригодными. В 1901 г. *Польцениусу* удалось найти такое вещество в хлористом кальции. В течении 2-х часов при температуре в $650-700^{\circ}$ и при наличии примеси к карбиду 10% хлористого кальция, получилось вещество, содержащее азота больше, чем в количестве 23%. Это открытие важно не только потому, что более низкая температура реакции дает возможность сократить расход топлива, но главным образом потому, что при высокой температуре, необходимой по способу Франк—Каро, быстро изнашиваются железные сосуды, в которых происходит воздействие азота на карбид.

Патент Польцениуса был приобретен „Обществом для производства азотистых удобрений“ в Вестергегельне близ Магдебурга.

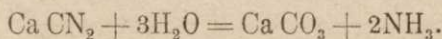
Каро тщательно исследовал образование цианамида из карбида, что привело к значительному изменению метода фабрикации и сделало излишним прибавление хлористого кальция и других веществ, облегчающих течение реакции.

Реакция образования цианамида из карбида обратима; по данным Каро при 1350° из кальций-цианамида вновь образуется карбид и азот. Поэтому нельзя подвергать действию азота непосредственно полученный из печи раскаленный карбид, а необходимо его предварительно охладить. Поглощение азота карбидом—процесс экзотермический, т. е. протекает с выделением тепла. Поэтому при действии азота на раскаленный карбид температура реакции поднимается настолько, что наступает обратная реакция; это ведет к перегреванию стенок реторт, нагреваемых извне, и обуславливает быстрое их изнашивание. С другой стороны при обыкновенных условиях теплоты реакции недостаточно, чтобы вызвать самостоятельное течение процесса. Для использования тепла самой экзотермической реакции Каро помещает мелко измельченный карбид в защищенный от потери тепла сосуд, нагревание которого происходит с помощью поме-

щенного в середину массы угольного стержня, накаливаемого электрическим током. При этом вокруг угольного стержня начинает образовываться цианамид и электрическое нагревание прерывают, как только количество нагретого карбида будет достаточно велико, чтобы обеспечить дальнейший самостоятельный ход реакции, которая идет до конца, т.-е. до превращения всего карбида в цианамид. Этот способ имеет многие преимущества: помимо малой затраты электрического тока для начала реакции и минимального изнашивания реакционных сосудов, которые не приходят в соприкосновение с накаливаемой массой, существенное значение имеет также и более быстрое течение реакции. В виду того, что собственная теплота реакции в этом способе употребляется для ее же развития, исключается возможность местного перегрева реакционной зоны до обращения реакции, так что реакция протекает только в полезном направлении от карбида и азота к цианамиду, а не наоборот.

По данным Каро при таком способе работы сильно сокращается расход энергии, потребной для изготовления цианамидов кальция. Для связывания 1000 кгр. азота в форме цианамидов кальция требуется всего 3 лощ. силы в год, включая сюда образование карбида в электрической печи и измельчение сырых материалов и продукта. Для фабрикации азотистой извести (продажное название цианамидов кальция) можно пользоваться не только дешевой водяной силой, но и более дорогими источниками энергии, как напр. бурый уголь.

■ Первый цианамидный завод был построен в 1905 году в Piano d'Orta в Италии. Первоначально цианамид предназначался, как выше было указано, для дальнейшей переработки в цианистые соединения. Но при изучении его свойств оказалось, что он может получить значительно более ценное и широкое применение. Действием *водяных паров* при 110—115° он быстро и гладко *разлагается с выделением аммиака* по реакции:



Полученный таким образом аммиак может быть легко превращен в сернокислый аммоний или другие аммиачные соли, необходимые в сельском хозяйстве и технике. Но оказалось, что и сам по себе цианамид является *хорошим удобрением*. Содержащийся в нем азот (18—20%) согласно предыдущей формуле в почве постепенно переходит в аммиак, и таким образом делается легко доступным растениям. В связи с огромной потребностью в азотных продуктах, и в особенности азотистых туках, и доступной ценой цианамиды производство его ежегодно возрастает, как мы подробнее узнаем во второй части книги. ■

Часть вторая

Проф. А. Э. МОЗЕР

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ,
ЕЕ РАЗВИТИЕ и СОВРЕМЕННОЕ
ПОЛОЖЕНИЕ.

ИСТОЧНИКИ СВЯЗАННОГО АЗОТА
В РОССИИ и ПУТИ К ИХ ИСПОЛЬ-
ЗОВАНИЮ.

Выяснив роль азота в природе, его значение, как источника белкового питания и основы способов получения азотных соединений, мы переходим теперь к рассмотрению главных результатов, достигнутых по сие время в отдельных странах, как в области производства азотных продуктов, так и в области их применения в сельском хозяйстве и промышленности. Последнее десятилетие дает нам особенно богатый материал не только для оценки отдельных способов фиксации атмосферного азота, получивших очень быстрое и широкое развитие в связи с небывалой потребностью в азотных продуктах во время мировой войны, но также и для иллюстрации значения азотистых удобрений. Огромный расход связанного азота для военных нужд и затруднения в подвозе селитры сократили во многих странах в годы войны применение минеральных азотистых туков, что имело неминуемым последствием резкое падение урожайности. Особенно острый азотный голод испытывала Германия, которая до войны главную потребность в связанном азоте для своего земледелия и химической промышленности покрывала привозной чилийской селитрой и к тому же, за недостатком собственного производства сельскохозяйственных продуктов, ввозила значительное количество продовольствия и кормовых средств. С открытием военных действий германская техника с необычайной энергией приступила к расширению производства азотных продуктов и особенно поразительных успехов достигла в фиксации атмосферного азота, что и дало Германии возможность на первое время предотвратить надвигающуюся катастрофу и в течение четырех лет выдержать жестокую блокаду. Но не смотря на быстрое развитие азотной промышленности Германия смогла удо-

влетворить лишь одну треть своей огромной потребности в связанном азоте, что неизбежно привело к недостатку в взрывчатых веществах и в продовольствии, являвшемуся одной из главных причин ее поражения. Острый азотный голод испытывали также Франция и Австро-Венгрия, а за последнее время им страдает и Россия. Таким образом по обстоятельствам военного времени уже во втором десятке двадцатого столетия некоторые страны испытали последствия азотного голода, который по расчетам знаменитого английского химика *Вильяма Крукса* должен был бы наступить к середине текущего столетия для всего человечества. Обратив еще двадцать пять лет тому назад внимание ученых и техников на значение азотной проблемы и на грозящую нашим потомкам опасность вследствие истощения запасов чилийской селитры, Крукс уже тогда указал на возможность ее предотвращения путем фиксации атмосферного азота. Мировая война ускорила события и уже вызвала к жизни мощную промышленность фиксации атмосферного азота, которая с прекращением военных действий обслуживает различные культурные потребности человечества и в первую очередь нужды сельского хозяйства.

Переходя к более детальному выяснению положения азотной промышленности в отдельных странах и в частности в России, прежде всего интересно будет ознакомиться с современным состоянием техники производства азотных продуктов и в особенности с успехами в технике фиксации атмосферного азота.

Г Л А В А I.

Успехи техники в производстве азотных продуктов за последнее десятилетие.

Возрастающая потребность в азотных продуктах для военных нужд и для целей удобрения с одной стороны, и с другой стороны серьезная конкуренция быстро развиваю-

щейся промышленности фиксации атмосферного азота с существовавшей до того азотной промышленностью побудили технику направить все свои силы на развитие и усовершенствование разнообразных способов производства азотных продуктов.

Среди успехов, достигнутых в этой области за последнее десятилетие особенно следует отметить промышленное развитие способа получения азотной кислоты путем контактного окисления аммиака, давшего возможность отдельным странам удовлетворить свою потребность в этом столь важном для промышленности и обороны продукте собственным производством, освобождаясь тем самым от необходимости ввоза чилийской селитры. Большое значение приобретают также и новые методы переработки аммиака в ценные удобри- тельные туки, заменяющие сернокислый аммоний. Остановимся теперь несколько подробнее на результатах, достигнутых за последнее время в отдельных отраслях азотной промышленности.

Следует еще отметить, что за последнее время и элементарный азот непосредственно нашел себе широкое применение в технике.

1. Получение элементарного азота и его использование.

Широкое применение элементарного азота для производства кальций-цианамиды и для синтеза аммиака вызвало в жизнь ряд новых методов получения азота из воздуха и топочных газов. Из многочисленных предложений особое внимание заслуживают способы, основанные на утилизации дымовых газов, получающихся в качестве отбросов при сжигании топлива. Очистка дымовых газов от содержащейся в них углекислоты легче всего достигается поглощением ее водою под давлением в 25 атмосфер. Основы способов получения азота из воздуха уже упомянуты в первой части книги ¹⁾. Для удаления кислорода вместо меди в настоящее время по предложению Торселя применяется губчатое (пористое) железо, быстро его поглощающее и гладко регене-

¹⁾ Стр. 93—94.

рируемое генераторным газом ¹⁾. Затруднения, вызываемые при этом выделением углерода, загрязняющего металл, устраняются добавкой к генераторному газу углекислоты, препятствующей отщеплению углерода вследствие обратной реакции: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$. Большой интерес представляет также способ получения азота непосредственно из *генераторного газа*, получающегося, как известно, пропусканием воздуха через раскаленный слой кокса. Помощью сжатия и охлаждения по способу Линде или Клода генераторный газ разделяется на свои составные части, азот и окись углерода, причем последняя утилизируется в двигателях внутреннего сгорания для получения энергии, необходимой для компрессоров.

Остается еще упомянуть, что за последнее время элементарный азот широко применяется *непосредственно* в технике при производстве полуваттных электрических ламп. Работами „Всеобщей Компании Электричества“ было установлено, что в атмосфере азота, освобожденного от следов кислорода, углекислоты, водяных паров и других, содержащих кислород газов, вольфрамовые нити могут быть накалины продолжительное время до 2800°, в вакууме же, применяемом в обыкновенных лампах накаливания, уже при 2500° наступает заметное распыление металла, ведущее к быстрому изнашиванию (перегоранию) нити. Более высокая температура значительно повышает коэффициент световой отдачи, уменьшая расход энергии до 0,5 ват на свечу против 1 ват, обычно затрачиваемого в эвакуированных лампах с металлической нитью. Тщательная очистка азота от мельчайших примесей свободного и связанного кислорода (до 0,0001 %) представляла значительные затруднения ²⁾. В западной Европе и особенно в Сев. Америке полуваттные лампы получили за последнее время большое распространение, в России же они по сие время не производятся.

¹⁾ Стр. 101.

²⁾ Еще более подходящим материалом для наполнения электрических ламп оказался аргон, который в технике получается в качестве побочного продукта дианамидного производства в газовом остатке после поглощения азота карбидом, ср. стр. 100.

Опыты по очистке азота и фабрикации полуваттных ламп произведенные в 1917—18 г. в Москве на фабрике „Русская Электрическая Лампа“ инж. Л. М. Вейнштоком совместно со мной, дали вполне благоприятные результаты.

2. Утилизация азота топлива.

В первой части уже было упомянуто, что при обычных условиях коксования и газификации топлива удается использовать в форме аммиака лишь 15—20% содержащегося в топливе азота, остальное же его количество теряется в коксе или в газах в виде элементарного азота. Поэтому понятно, что в этой области внимание техники было главным образом направлено на увеличение выходов аммиака. Уже давно известно, что добавкой извести можно увеличить выходы аммиака в 2—3 раза, но практического значения такой способ работы не получил, так как расходы на известь и измельчение топлива, необходимое для его смешения с известью, не окупались полученным аммиаком. Значительно больший интерес представляет способ Монда, по которому, как уже было упомянуто в первой части книги, повышение выходов аммиака при газификации каменного угля достигается добавкой к воздуху *содяного пара*. Генераторы типа Монда получили большое распространение в Англии, Германии, Австрии, Франции и Соед. Штатах Сев. Америки, и в настоящее время работают около 100 установок с пропускной способностью до 4000 тн. каменного угля в сутки или 75 милл. пудов в год, давая ежегодно свыше 2 милл. пд. сернокислого аммония.

Попытки Франка и Каро, применить способ Монда для торфа, до сих пор не дали положительных результатов ¹⁾. В 1913 году была построена большая силовая электрическая станция в Швегерморе (Германия), оборудованная генераторами Франка-Каро для газификации торфа. По данным Тренклера утилизация аммиака достигала 60—80%,

¹⁾ Ср. стр. 44.

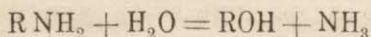
но тем не менее работа генераторов вскоре была приостановлена. Неудача была обусловлена с одной стороны высокой стоимостью торфа, который благодаря несовершенным способам его добычи обходился дороже, чем предполагалось, и не мог конкурировать с местным каменным углем, а главным образом чрезмерным расходом пара, который применялся в количестве до 2 кгр. на 1 кгр. безводной органической массы газифицированного торфа. Получение такого количества пара требовало значительного расхода топлива (свыше 50% от веса газифицируемого), который не окупался получаемым излишком аммиака.

Вопрос о характере азотистых соединений торфа и условиях выделения аммиака при его коксовании и газификации за истекшее десятилетие служил предметом многочисленных исследований. *Вольтерек*, *Ейрланд* и *Сугден* предполагали на основании своих опытов, что при газификации торфа смесью воздуха и водяного пара можно увеличить выходы аммиака за счет образования его из азота воздуха, что однако было опровергнуто *Габером* и *Каро*. На основании работ *Терреса* можно считать весьма вероятным, что азотистые соединения торфа имеют преимущественно амидный характер, и что при сухой перегонке азот выделяется первоначально в форме аммиака, который распадается в большей или меньшей степени [в зависимости от температуры и других условий].

В виду большого значения, которое приобретает торфяное топливо у нас в центральном промышленном районе и высокого содержания азота в русских торфах (1,5—2% N в безводной массе торфа, против 0,8—1,2% в каменном угле) вопрос о влиянии водяного пара на выходы аммиака при коксовании и газификации торфа был особенно детально изучен в Химическом Институте Московского Научного Института и в лаборатории Цуторфа ¹⁾. Исследования эти показали, что при подходящих температурных и прочих условиях уже добавка незначительных количеств водяного

¹⁾ А. Мозер и Л. Кобленц, Изв. Научн. Экспер. Торф. Инст., Москва, 1922 г., № 1.

пара может увеличить выходы аммиака в три раза и больше. Определение содержания азота в коксе и газе дали возможность выяснить механизм действия пара в этом процессе. Оказалось, что при относительно низких температурах добавка водяного пара заметно ускоряет выделение аммиака, разлагая, напр., содержащиеся в торфе амидные соединения на соответствующие спирты или фенолы и аммиак, согласно реакции:



При температурах выше 900° роль водяных паров сводится главным образом к предохранению выделившегося аммиака от разложения (ср. стр. 87), что достигается более быстрым его удалением из сферы действия высоких температур. В какой степени повышается выход аммиака от добавки водяного пара и как меняется содержание азота в коксе и газе можно усмотреть из следующей таблицы, в которой приводятся выходы аммиака, а также потери азота в коксе и газе, выраженные в % всего азота, содержащегося в торфе. При этом в таблице приняты следующие обозначения:

- б—данные опытов по коксованию воздушно-сухого торфа без водяного пара,
с—данные, полученные при прочих равных условиях, но с добавкой 0.44 кгр. водяного пара на 1 кгр. воздушно-сухого торфа,
р—разница выходов аммиака с—б, т. е. повышение степени использования аммиака от добавки водяного пара или же разница в содержании азота в коксе и газе б—с, т. е. уменьшение потерь в коксе и газе от добавки водяного пара.

Температура.	Выход аммиака в %.			Потери азота в % всего азота:					
				в коксе.			в газе.		
	б	с	р	б	с	р	б	с	р
560° Ц.	6,5	24,5	18,0	53,9	39,8	14,1	39,6	35,7	3,9
750 "	16,5	41,4	24,9	24,8	22,8	2,0	58,7	35,8	22,9
930 "	13,5	32,9	19,4	8,4	7,5	0,9	78,1	59,1	19,0

Из приведенных данных следует, что наиболее выгодной температурой является 750° , при которой небольшой добавкой водяного пара выход аммиака может быть повышен с 16,5 до 41,4%, т.е. в $2\frac{1}{2}$ раза. Сравнение величин ρ показывает, что при 560° от добавки водяного пара выходы аммиака повышаются на 18%, причем это увеличение совершается главным образом за счет выделения аммиака из кокса, в котором содержание азота уменьшается на 14,1%. При 930° , напротив, повышение выходов на 19,4% обусловлено почти исключительно сокращением потерь азота в газе на 19%, обусловленные, как уже выше было упомянуто, предохранением аммиака от распада на элементы путем быстрого его удаления из раскаленной зоны кокса.

3. Фиксация атмосферного азота.

Из многочисленных методов, предложенных для связывания атмосферного азота, до войны промышленное значение получили только сжигание воздуха в вольтовой дуге, производство цианамида и синтез аммиака из элементов. Основы этих трех способов были уже выяснены в первой части книги, а поэтому здесь остается только указать на их усовершенствования и развитие за последнее время.

При **дугевом способе** стремление техники направлено прежде всего на сокращение расхода электрической энергии, которым определяется себестоимость продукта. Достигается такое сокращение с одной стороны регенерацией тепла выходящих из печи горячих газов (ср. стр. 83), с другой стороны возможно энергичным охлаждением в целях сохранения образовавшейся окиси азота (ср. стр. 56). Не смотря на все меры, принятые в этом направлении, расход энергии весьма велик. В современных печах *Биркеланда* и *Эйде* или *Шенгера* на 1 квт. час. в среднем получается 65—70 гр. безводной азотной кислоты ¹⁾, что соответствует расходу в 64—69 квт. час. на 1 кгр. связанного азота.

¹⁾ По произведенному на стр. 63 теоретическому подсчету 1 квт. час. даже без регенерации тепла должен дать 131 гр. безводной азотной

Лучшие результаты были получены за последнее время в печах Акц. О-ва „Нитрум“, ¹⁾ в которой воздух быстро просасывается через вольтову дугу в металлическую двустенную капиллярную трубу, охлаждаемую током воды; ²⁾ выходящие из печи горячие газы проходят капиллярную трубку со скоростью в несколько сот мт. в секунду и с температурой около 900° поступают в трубчатый паровой котел, в котором утилизируется оставшееся в них тепло.

Дальнейшая переработка окислов азота существенно отличается от принятой до сих пор для этой цели системы (ср. стр.78—79). По новому способу газы по выходе из трубчатого котла поступают в окислительные камеры, в которых окись азота NO окисляется за счет кислорода воздуха в двуокись NO₂, которая при комнатной температуре уплотняется в четырехокись азота N₂O₄ и затем путем охлаждения помощью холодильных машин до—70° количественно выделяется из газа в форме твердой порошкообразной массы (на подобие снега). По удалении из конденсаторов и нагревании до комнатной температуры четырехокись азота переходит в жидкое состояние, и в таком виде может сохраняться под небольшим давлением в железных сосудах. Превращение ее действием воды в крепкую азотную кислоту (70—80% HNO₃) совершается весьма легко. По настоящее время (1921 г.), способ „Нитрум“ осуществлен на 3 заводах в Южной Германии, Швейцарии и Австрии с мощностью в 9.000, 13.000 и 33.000 квт. Средний выход доведен до 90 гр. HNO₃ на 1 квт. час., что соответствует расходу в 50 квт. час. на 1 кгр. связанного азота.

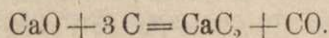
кислоты, но так как фактически в современных печах регенерируется около 40% затраченной энергии (ср. стр. 83), то выход должен был бы соответственно подняться до 222 гр. HNO₃ на 1 квт. час., вместо достигаемых в технике 65—70 гр. Разница в теоретических и практических выходах обуславливается главным образом потерями окиси азота, которая несмотря на энергичные меры к быстрому охлаждению газов все же частично распадается на элементы.

1) Основанном Всеобщей Комп. Электр. и Электрохимическими заводами в Битерфельде (Германия).

2) Ср. опыты Броде стр. 50 и опыты Нериста стр. 58.

Значительное уменьшение расхода энергии можно ожидать при синтезе окислов азота при низких температурах (ср. стр. 83). Образование 1 граммолекулы (30 гр. NO) окиси азота совершается с поглощением 21,6 кл. и по этой величине не трудно рассчитать ¹⁾, что теоретически на фиксацию 1 кгр. азота в форме NO требуется всего 1,8 квт. час. Синтез окислов азота из воздуха при комнатной температуре может быть осуществлен действием тихих разрядов в аппаратах, применяемых для получения азота (ср. стр. 83), но количество фиксированного в единицу времени азота ничтожно, вследствие относительно малой нагрузки аппаратов, а расход энергии весьма велик. По исследованиям *А. Мозера и Н. Изгарышева* только 3—5% пропускаемой через озонатор электрической энергии утилизируются для химических целей, остальная часть теряется в форме тепловых и отчасти световых лучей. По опытам, произведенным за последнее время проф. *Горбовым и Миткевичем* в Петрограде и в других странах с разрядами иного типа могут быть достигнуты лучшие результаты.

Кальций-цианамид. В цианамидном способе, основанном на фиксации азота помощью кальций-карбида, наибольшие успехи были достигнуты в первой части производства, т.е. в выплавке карбида, который, как известно, получается сплавлением смеси извести с антрацитом, коксом или древесным углем в электрических печах при 2.200°—2.500°, согласно реакции:



Стоимость связанного азота в цианамидном способе прежде всего определяется расходом электрической энергии, извести и угля на плавку карбида, в виду чего внимание техники в первую очередь было направлено на усовершенствование карбидного производства. Изменение конструкции карбидных печей и переход от небольших единиц периодического действия к непрерывно действующим большой мощности дали возможность достигнуть значительной экономии

¹⁾ ср. прим. стр. 64.

в электрической энергии и сырых материалах, как можно усмотреть из сравнения следующих данных, отнесенных к 1 тонне выплавленного карбида:

Печь. Мощность.	Периодическая 200—300 квт.	Непрерывная 2000—3000 квт.
Антрацит	800—1050 кгр.	600—700 кгр.
Известь	1000—1200 „	920—1050 „
Электроды	40—70 „	10—40 „
Электрическая энергия .	5—7 т. квт.	3,8—4,4 т. квт.

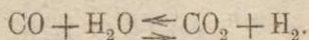
За последнее время удалось разрешить задачу конструкции закрытых карбидных печей, представлявшую большие затруднения за отсутствием огнеупорных материалов, пригодных для постройки сводов. В закрытых печах достигается дальнейшая экономия материалов вследствие предохранения электродов и антрацита (или кокса) от выгорания; расход энергии также сокращается на 6—8% вследствие уменьшения потерь тепла от лучеиспускания. К тому же закрытые печи дают возможность собрать выделяющуюся при карбидной плавке окись углерода (см. предыдущую формулу), и использовать ее, напр., для обжига известняка или в двигателях внутреннего сгорания для получения электрической энергии.

Значительно усовершенствованы также и печи, в которых происходит азотация карбида. Особого внимания заслуживают непрерывно-действующие цианамидные печи *Карльсона*, дающие большую экономию в рабочей силе и успешно применяющиеся с 1914 года на шведских заводах.

Синтез аммиака из элементов. Синтез аммиака по *Габеру* впервые осуществленный в промышленном масштабе только в 1913 году, т.-е. на 8 лет позднее дугового и цианамидного

способов, по количеству связываемого азота в Германии в настоящее время стоит на первом месте, значительно опередив не только цианамидный способ, но также получение аммиака из топлива. Столь поразительное развитие обусловлено с одной стороны высоким состоянием германской машино-строительной техники, быстро разрешившей весьма сложные конструктивные задачи, с другой стороны успехами в добыче необходимого сырья, т.-е. азота и водорода, от стоимости коих главным образом зависит себестоимость аммиака и его производных, а тем самым возможность нового метода производства азотных продуктов конкурировать со старыми.

Наряду с усовершенствованием старых способов получения азота и водорода, были разработаны и новые, среди которых особое значение получил метод *Боша*, основанный на получении водорода из окиси углерода и водяных паров, согласно реакции:



Процесс этот обратимый и совершается при температуре в $800-1000^\circ$ преимущественно справа налево, т.-е. в сторону образования окиси углерода, тогда как при 400° в присутствии катализаторов ¹⁾, из окиси железа и хрома он почти нацело протекает в обратном направлении, т.-е. с образованием водорода и углекислоты за счет окиси углерода и водяных паров. Реакцией этой в настоящее время пользуются для непосредственного получения необходимой для синтеза смеси газов, которая соответственно составу аммиака должна состоять из 1 об'ема N_2 и 3 об'емов H_2 (ср. форм. стр. 87). Для этой цели действием воздуха и водяных паров на раскаленный кокс в генераторах предварительно получают смешанный газ, состоящий главным образом из окиси углерода, водяных паров, азота и водорода. При пропускании этой смеси через контактную печь с окисью хрома и железа окись углерода взаимодействует с водяными парами по указанной выше реакции, в результате чего со-

¹⁾ Ср. стр. 88.

держание водорода в газе возрастает за счет окиси углерода до необходимого отношения 1 объема N_2 на 3 объема H_2 . Выходящий из контактной печи газ кроме азота и водорода содержит углекислоту и другие примеси. Углекислота удаляется пропусканием газа через промывные башни с водой под давлением в 25 атмосфер, при котором CO_2 достаточно сильно растворяется в воде. От примесей окиси и других вредных примесей газ очищается охлаждением и вымораживанием помощью компрессоров, или же пропусканием через крепкий раствор едкого натра под давлением в 25 атмосфер, поглощающий окись азота с образованием муравьинокислого натра.

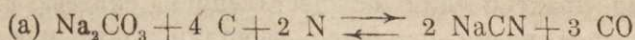
Большие успехи достигнуты также в изготовлении активных катализаторов, дающих возможность понизить температуру и давление. По имеющимся сведениям для этой цели за последнее время применяются смешанные катализаторы из различных металлов и их окислов, которые дают больший эффект, чем алгебраическая сумма действия каждого из них по отдельности; особенные успехи были достигнуты при помощи *рутения*, в присутствии которого удалось получить 11—12% NH_3 при 100° и 450 атмосферах. Применение рутения однако затрудняется его малой доступностью, так как он реже встречается в природе, чем, напр. золото или платина.

Над практическим осуществлением синтеза аммиака за последнее время усиленно работали также и в других странах. Французский инженер *Клод* сконструировал аппарат, выдерживающий давление в 1000 атмосфер, чем достигается значительное повышение выходов аммиака и увеличение производительности установки, но вместе с тем еще больше осложняется оборудование и работа, чем по способу Забера. Акц. О-во „General Chemical Company“ в Соединенных Штатах Сев. Америки, напротив работало главным образом над увеличением активности катализаторов с целью понижения давления и температуры, а тем самым и упрощением аппаратуры. По имеющимся в литературе данным удалось понизить температуру до 400° и давление до 25 атмо-

сфер. Сведений о промышленном осуществлении синтеза аммиака в других странах пока не имеется.

В России весьма интересные исследования по синтезу аммиака за последнее время производились акад. В. Н. Ипатьевым.¹⁾ Изучая действия различных катализаторов и способы их активирования, проф. В. Н. Ипатьев выяснил, что наилучшие выходы аммиака могут быть достигнуты помощью катализаторов из смеси восстановленной молибденовой кислоты с глиноземом, дающие уже при 450° и относительно малом давлении в 60 атмосфер газ с содержанием 6,55% NH_3 . Опыты над синтезом аммиака при обыкновенном давлении производятся в Технологическом Институте в Петрограде, под руководством проф. Л. Н. Фокина, и в Московском Высшем Техническом Училище.

Цианистый способ. За последнее десятилетие было разработано несколько новых способов фиксации атмосферного азота. Из них наибольший интерес представляет цианистый способ *Бухнера* и *Торселя*, ведущий к синтезу аммиака и осуществимый, подобно процессу Габера, без затраты электрической энергии. Оба способа основаны на сплавлении соды (или углекислого бария) с углем в присутствии азота, при котором образуется цианистый натр (или барий) согласно реакции:



В присутствии солей марганца или железа процесс протекает быстро уже при 930°, т. е. при сравнительно низкой температуре, не требующей применения электрических печей. *Торсель* показал что для получения удовлетворительных выходов цианистого натра необходимо применять азот в количествах значительно больших, чем следует из уравнения. Из нижеследующей таблицы можно усмотреть повышение содержания цианистого натра в продукте с увели-

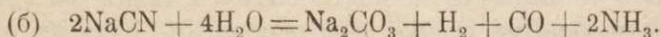
¹⁾ Материалы к производству аммиака из элементов „Труды Комиссии по связанному азоту“, Науч. Хим. Техн. Изд. Н. Т. О. ВСНХ Пг. 1920 г.

чением количества пропускаемого над реакционной смесью азота:

Избыток азота в	Содержание цианистого натра.
2 раза	10%
4 "	20 "
8 "	43 "
16 "	68 "
24 "	78 "

Избыток азота удаляет из сферы реакции окись углерода, т. е. один из ее продуктов, чем согласно общим законам химической динамики и кинетики облегчается процесс. Необходимый для образования цианистого натра азот получается действием воздуха на раскаленные медные или железные стружки ¹⁾, полученные же при этом окислы металлов регенерируются выходящим из цианистой печи газом, состоящим согласно вышеуказанным данным из азота и окиси углерода; восстанавливая окислы металлов газ одновременно освобождается от окиси углерода, получающийся же при этом азот вновь может быть использован в качестве избытка, необходимого в цианистой печи.

Полученный цианистый натр действием водяных паров разлагается на аммиак, соду, водород и окись углерода, согласно реакции:



Образовавшаяся сода вновь возвращается в цианистую печь, газообразные же продукты могут быть использованы в качестве топлива для нагревания печей. В конечном итоге на производство затрачиваются только уголь, азот и вода, т. е. те же материалы, которые требуются и для Габеровского процесса, но в значительно более простой аппаратуре. Цианистый способ подкупает своей простотой, но проведение его в жизнь осложняется побочными процессами,

¹⁾ Ср. стр. 94 и 101.

нарушающими круговорот материалов и уменьшающими выходы. Цианистый способ был осуществлен в 1919 году на опытных заводах в Сев. Америке (по Бухнеру) и в Норвегии (по Торселю), но данных о результатах работы не имеется и поэтому судить о промышленном его значении еще не возможно.—Для трех же основных уже рассмотренных методов мы имеем достаточно материала, чтобы произвести их оценку и сравнить их между собою.

Сравнение отдельных способов фиксации атмосферного азота. Каждый из методов фиксации атмосферного азота имеет свои преимущества и недостатки. *Дуговой метод* выгодно отличается от других даровым исходным материалом, но за то требует сложного оборудования и наибольшего расхода энергии, колеблющегося в зависимости от его модификаций и размеров печи в пределах 50—75 квт. час. на 1 кгр. связанного азота, а посему, как уже было упомянуто, осуществим лишь при наличии дешевой гидроэлектрической энергии. При производстве цианамиды на то же количество фиксированного азота расходуется всего 15—20 квт. час., т. е. примерно в четыре раза меньше энергии, чем при сжигании воздуха, но вместе с тем на 1 кгр. связанного азота необходимо затрачивать около 4 кгр. негашенной извести, 2,2 кгр. антрацита или кокса и 1,2 куб. мт. азота. Поэтому цианамидный способ не зависит от водной силы, и вполне жизнеспособен на паровой энергии при условии дешевого топлива и местного сырья. *Синтез аммиака по Габеру* вообще не требует электрической энергии и кроме воды и воздуха питается исключительно топливом, являющимся источником механической энергии и необходимым для производства азота и водорода. На 1 кгр. связанного азота по Габеру требуется 6—7 кгр. каменного угля, тогда как на то же количество азота по цианамидному методу расходуется, смотря по способу работы и производительности установки, всего 20—25 кгр. каменного угля, из коих около одной четверти идет на заготовку кокса и извести, а остальные три четверти на получение электрической энергии.

Таким образом в отношении расхода материалов и топлива синтезу аммиака нужно отдать предпочтение перед остальными методами фиксации атмосферного азота, но осуществление этого метода весьма затрудняется большой стоимостью и сложностью его оборудования и обслуживания, требующего огромного штата высококвалифицированных работников. Достаточно указать, что постройка завода в Опнау близь Франкфурта на Майне с годовой производительностью в 60.000 тн. синтетического аммиака, обошелся в 300 миллионов золотых марок и что по данным английской технической литературе завод располагает персоналом в 1500 рабочих, 3000 механиков, 350 химиков и 350 служащих.

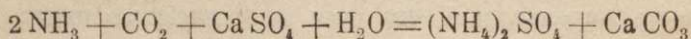
4. Переработка аммиака в азотистые удобрения и азотную кислоту.

До войны главная часть аммиака получаемого из топлива, или разложением цианамида (ср. стр. 103) и синтезом из элементов, перерабатывалась в сернокислый аммоний для целей удобрения. и лишь небольшие его количества превращались в нашатырный спирт, хлористый аммоний (нашатырь), углекислый аммоний, азотнокислый аммоний и другие производные аммиака, потребные для технических целей. За последние десять лет в вопросе о переработке аммиака достигнуты значительные успехи, давшие возможность использовать его для производства новых, более ценных туков, а также для получения азотной кислоты.

Новые азотистые туки. До мировой войны единственным искусственным аммиачным удобрением, применившимся в сельском хозяйстве, являлся сернокислый аммоний. Желая по возможности удешевить этот продукт, техника уже с начала текущего столетия стремилась использовать для его получения на коксовальных и газовых заводах одновременно и *серу*, содержащуюся обычно в топливе в количествах, вполне достаточных для этой цели. При сухой перегонке каменного угля большая часть серы выделяется в виде сероводорода, который и пытались использовать для

производства сернокислого аммония. Из предложенных для этой цели за последнее время способов наибольшее внимание заслуживает способ *Буркгейзера*, основанный на применении очистительной массы, служащей для очистки газов от вредных примесей, и в частности от сероводорода. Очистительная масса состоит главным образом из окиси железа (болотной руды), которая поглощает сероводород с образованием двусернистого железа. По способу *Буркгейзера* отработанная очистительная масса окисляется при нагревании действием воздуха, причем двусернистое железо вновь переходит в окись железа, возвращаемую в процессе, а сера сгорает в сернистый газ, который поглощается аммиачной водой. Через образовавшийся таким путем водный раствор сернисто-кислого аммония пропускают воздух с целью его окисления в сернокислый аммоний, что облегчается добавкой подходящих катализаторов. Способ *Буркгейзера* применяется на нескольких заводах в Германии, Бельгии и Франции.

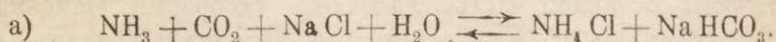
Большое значение получила замена серной кислоты более дешевым и легко доступным *гипсом*. Способ этот разработанный „Баденской Анилиновой и Содовой Фабрикой“ и получивший большое развитие в Германии во время войны вследствие острого недостатка в серной кислоте, основан на пропускании аммиака и углекислоты через воду, в которой размешивается гипс, причем совершается реакция:



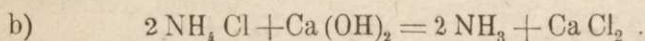
Повидимому этот процесс применяется только для чистого аммиака, получаемого синтезом по Габеру или разложением цианамида водой, аммиак же из топлива даже после возможно полного отделения смолы все еще настолько загрязнен, что затрудняет реакцию между трудно растворимым гипсом и пропускаемыми через раствор газами.

Особый интерес приобретает переработка аммиачной воды в *хлористый аммоний*, после того, как выяснилось, что эта соль является ценным удобрительным туком; она содержит 25% легко усваиваемого большинством растений

азота против 20⁰/₀ в сернокислом аммонии, что облегчает его транспорт. Хлористый аммоний легко получается при действии аммиака и углекислоты на водный раствор поваренной соли по известной реакции Сольве, положенной в основу производства соды по аммиачному способу. Процесс совершается согласно следующему уравнению:



Вследствие ограниченного сбыта хлористого аммония, применявшегося до последнего времени лишь для технических целей (напр. для пайки металлов), из него на содовых заводах действием извести обратно выделяют аммиак согласно реакции:



Регенерированный аммиак вновь поступает в производство по реакции (а), получающийся же в качестве побочного продукта хлористый кальций, находивший себе лишь незначительное применение, в главной своей части спускался с сточными водами.

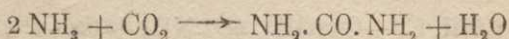
При большом спросе на хлористый аммоний в качестве удобрения и наличии достаточных количеств аммиачной воды надобность в реакции (b) естественно отпадает. Возможность замены серной кислоты, необходимой при производстве сульфата аммония в количестве около 80 пд. на 100 пд. продукта, более дешевой поваренной солью ¹⁾ не только удешевляет азотный тук, делая его более доступным сельскому хозяину, но вместе с тем дает в качестве ценного побочного продукта соду. В настоящее время таким путем получается уже огромное количество хлористого аммония в Германии, Англии, а по последним сведениям и во Франции.

Следует еще упомянуть, что по предложению Вальтера Оствальда непосредственно можно получить хлористый

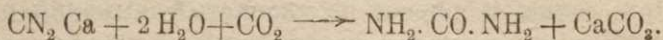
¹⁾ В России напр., 1 пуд купоросного масла до войны стоил около 80 коп., 1 пуд соли не более 5 коп., а в форме рассола еще дешевле.

аммоний при сухой перегонке содержащего азот топлива с добавкой небольшого количества поваренной соли. Такой способ работы представляется весьма заманчивым, но он требует еще проверки.

Большое значение приобретает за последнее время переработка аммиака в *мочевину*, являющуюся наиболее активной составной частью навозного удобрения. Мочевина представляет собою кристаллическое вещество, содержащее 48,5% азота, легко усваиваемого растениями, и весьма удобное для транспорта. В современной технике синтез мочевины осуществляется двояким путем. По способу, разработанному *Фихтером*, аммиак непосредственно соединяется под давлением с углекислотой согласно реакции:



Другой способ получения мочевины, предложенный *Каро*, основан на переработке кальций-цианамиды, который при подходящих условиях при действии углекислоты непосредственно присоединяет воду по уравнению:



Оба способа получения мочевины сопровождаются побочными реакциями, уменьшающими выходы и удорожающими продукт, в виду чего искусственная мочевина еще не доступна для целей удобрения и получается лишь в ограниченных количествах в качестве промежуточного продукта для производства фармацевтических препаратов (напр. верональ, бромураль и др.) по новейшим данным „Баденская Анилиновая и Содовая Фабрика“ приступила к массовому производству мочевины из синтетического аммиака.

Весьма существенное значение получило во время войны

Контактное окисление аммиака в азотную кислоту. До 1913 г. азотная кислота в технике получалась главным образом действием серной кислоты на чилийскую селитру, а с

1905 г. также сжиганием воздуха в вольтовой дуге. В виду огромной потребности в азотной кислоте для изготовления взрывчатых веществ во время мировой войны и затруднений в получении селитры, вследствие блокады и подводной войны, в воюющих странах для производства азотной кислоты широко стали применять контактное окисление аммиака. Возможность сжигания аммиака воздухом в азотную кислоту в присутствии губчатой платины была установлена еще в 1839 г. французским химиком *Кульман*, но лишь точные физико-химические исследования, произведенные известным германским ученым *Вильгельмом Оствальдом* в начале текущего столетия, выяснили условия, необходимые для полного и гладкого осуществления этого процесса.

Сущность контактного окисления аммиака сводится к пропусканию его смеси с воздухом через трубки, заполненные контактным веществом (катализатором)¹⁾ и нагретые до 400—600°. Аммиак при этом окисляется в окись и двуокись азота, которые поглощением водою переводятся в азотную кислоту. Окисление аммиака обычно сопровождается его распадом на элементы, ведущим к потерям окислов азота в элементарном виде. Подробности способа Оствальда, как имеющего большое военное значение, держались в секрете, вследствие чего с начала войны в отдельных странах вновь приступили к изучению процесса окисления аммиака. В России этот вопрос детально был изучен в 1915 году по инициативе и под руководством акад. *В. Н. Ипатьева* его талантливым, ныне покойным, сотрудником *И. И. Андреевым*²⁾. Путем систематического выяснения влияния отдельных факторов, как материала и способа приготовления контактного вещества, отношение аммиака к воздуху в начальной смеси, температуры, скорости прохождения газов через трубки и др. *И. И. Андрееву* скоро удалось довести выходы азотной кислоты до 95% теоретически возможного. Способ *И. И. Андреева* был проверен на опытной установке при коксо-

¹⁾ Ср. стр. 88.

²⁾ *И. И. Андреев. "Исследования в области азотистых соединений"* Труды Комиссии по Связанному Азоту В.С.Н.Х. Научн. Хим. Техн. Изд. Н.Т.О ВСНХ. Прр. 1922 г.

вальном заводе в Макеевке, вполне подтвердившей лабораторные данные, а в 1916 г. был построен первый русский завод контактной азотной кислоты в Юзовке в Донецком Бассейне, успешно работавший с начала 1917 г. до прекращения деятельности донецких заводов вследствие оккупации в 1918 г.

Проблема контактного окисления аммиака успешно была разрешена также и в других странах. Принцип отдельных методов работы везде одинаковый, и отличаются они только деталями в конструкции контактных печей, в способах приготовления катализаторов, системах поглощения и переработке окислов азота. В качестве материала для катализатора обычно служит платина, но за последнее время удалось получить вполне удовлетворительные выходы азотной кислоты также и с другими контактными веществами, напр. с окисью железа.

Исходным материалом для контактного производства азотной кислоты служит аммиачная вода коксовальных заводов или кальций-цианамид ¹⁾, который, как уже упомянуто, действием воды легко отщепляет аммиак. В Германии кроме того для этой цели широко применяется также и синтетический аммиак, добываемый из воздуха по способу Габера.

Полученная азотная кислота легко может быть дальше переведена в нитраты. При нейтрализации ее аммиаком получается *азотнокислый аммоний*, применяющийся в качестве составной части взрывчатых веществ (напр. аммональ, шнейдерит и др.). Несмотря на высокое содержание азота (35% N) аммиачная селитра не пригодна для целей удобрения, вследствие своей гигроскопичности и опасности ввиду ее взрывчатых свойств. Предполагая, что добавкой сернокислого аммония можно устранить эти недостатки, Баденская Анилиновая и Содовая Фабрика производила

¹⁾ На цинамидных заводах для окисления аммиака целесообразно может быть использован кислород, получающийся в качестве побочного продукта при производстве азота из воздуха путем его сжижения. Добавка кислорода к воздуху при окислении аммиака значительно увеличивает производительности контактных аппаратов.

двойную соль, называемую *аммиачно-сульфатной селитрой* (26% N), широко применявшуюся в качестве азотистого тука. Большой взрыв, происшедший в сентябре 1921 г. на складах при заводе в Опшау (близь Франкфурта на Майне), повлек за собой около 600 человеческих жертв и показал, что к сожалению такое предположение было ошибочным. Из других нитратов, получаемых в больших количествах на Баденской Анилиновой и Содовой Фабрике, следует еще упомянуть натровую или *искусственную чилийскую селитру*. Необходимая для ее производства сода получается, как мы выше видели, в качестве побочного продукта при производстве хлористого аммония. Значительная часть азотной кислоты нейтрализацией известью переводится в *кальциевую селитру*, называемую обычно *норвежской*, так как она до последнего времени получалась, как выше уже было упомянуто, преимущественно в Норвегии на заводах синтетической азотной кислоты из воздуха. Окисление аммиака дает таким образом новый путь к получению *нитратных удобрений*.

О развитии отдельных способов производства азотных продуктов и о том значении, которое они приобрели в настоящее время, легче всего можно судить по статистическим данным, с которыми мы ознакомимся в следующей главе.

Г Л А В А II.

Азотная промышленность, ее значение и положение в иностранных государствах.

Наилучшую проверку научного вывода и оценку жизнеспособности технической мысли дает, понятно, сама жизнь. Значение искусственных удобрений и в частности азотистых, впервые выясненное классическими работами Либиха, Буссенго и других гениальных ученых еще в середине прошлого столетия, находят себе наиболее блестящее

подтверждение в быстро возрастающем их потреблении и увеличении урожайности, вызванном в отдельных странах введением искусственных удобрений, а еще более в резком падении урожаев во время мировой войны вследствие недостатка в азоте.

Война со своими специфическими потребностями внесла коренные изменения, как в производство, так и в потребление азотных продуктов. Особенные требования она предъявила к молодой еще промышленности фиксации атмосферного азота, которая блестяще выдержала испытание, выйдя из него окрепшей и вполне способной к дальнейшей плодотворной работе на пользу человечеству.

1. Состояние азотной промышленности до европейской войны.

Производство азотных продуктов. До 1914 г. главными источниками азотных продуктов являлись залежи чилийской селитры и азот топлива. В связи с расширением применения азотистых удобрений и с развитием химической промышленности добыча *селитры* и *сернокислого аммония* быстро возрастала, как можно усмотреть из следующих данных об их производстве за последнее десятилетие до мировой войны:

Г о д ы:	Чилийской селитры	Сернокислый аммоний	В них связан- ного азота ¹⁾
	В т о н н а х.		
1903	1.428.000	597.000	334.000
1913	2.774.000	1.419.000	698.000

Мы видим, что в течение десяти лет производство азотных продуктов возросло в 2,1 раза.

¹⁾ При расчете среднего содержания азота в селитре принято в 15%, в сернокислом аммонии — в 20%.

Так как большая часть сернокислого аммония получается в качестве побочного продукта при добыче кокса, то понятно, что главными его производителями были страны с сильно развитой металлургической, а тем самым и коксостроительной промышленностью, т.е. Германия и Англия. В Соед. Штатах Северной Америки лишь около 25% всех коксовых печей были снабжены аппаратурой для улавливания аммиака. В 1913 г. добыча сернокислого аммония распределялась следующим образом:

Страны	Тонны
Германия	549.000
Англия	439.540
Соед. Шт. Сев. Америки .	176.900
Франция	74.500
Россия	14.000

Фиксация атмосферного азота до 1914 г. в мировой добыче азотных продуктов играла относительно второстепенную роль. Производства кальцийцианамид и азотной кислоты из воздуха возникли одновременно в 1905 году и быстро развивались, как видно из следующих данных их мировой добычи:

Годы	Цианамид	Азотная кислота ¹⁾
	В тоннах.	
1907	1.700	950
1909	11.550	7.070
1911	54.500	7.780
1913	157.000	43.200

¹⁾ При пересчете на безводную кислоту. Главная ее часть перерабатывалась в известковую (норвежскую) селитру.

Синтетическая азотная кислота, требующая для своего производства, как выше было указано, исключительно дешевой электрической энергии, производилась главным образом в Норвегии, цианамидный же способ, как более универсальный, успешно развивался во всех культурных странах. В 1913 г. в отдельных странах были выработаны следующие количества цианалида:

С т р а н ы	Т о н н ы
Канада	48.000
Германия	24.000
Норвегия	22.100
Швеция	18.400
Италия	15.000
Франция	7.500
Австро-Венгрия	7.500
Прочие страны	14.500

Синтез аммиака из элементов в заводском масштабе был осуществлен, как мы уже выше узнали, лишь в 1913 г., в котором на заводе в Оппау (Германия) было получено всего 20.000 тн. сернокислого аммония.

Таким образом к 1913 г. фиксация атмосферного азота достигла следующих размеров:

	Мировое про- изводство	В них связан- ного азота
	В т о н н а х	
Кальцийцианамид	157.000	28.500
Синтетическая азотная ки- слота	43.200	9.500
Синтетический сернокислый аммоний	20.000	4.000
Всего азотных продуктов из воздуха	220.200	42.000

Мировая добыча связанного азота в форме чилийской селитры, сернокислого аммония из топлива и синтетических азотных продуктов из воздуха в 1913 году достигла 740.000 тн., из коих на долю фиксации атмосферного азота приходится, как следует из предыдущей таблицы, всего 42.000 или 5,7%.

Потребление азотных продуктов. До мировой войны главная часть азотных продуктов расходовалась на удобрение. Химическая и военная промышленность потребляла всего 20 — 25% чилийской селитры, которая являлась главным источником азотной кислоты, необходимой для производства органических красок, фармацевтических препаратов и взрывчатых веществ. Небольшая часть чилийской селитры расходовалась на сернокислотных заводах при производстве серной кислоты по камерному способу, а также на выработку калиевой селитры, необходимой для изготовления черного пороха и для солки мяса. Сернокислый аммоний почти исключительно применялся в качестве азотистого тука и

лишь 5—10% его шли на технические цели, преимущественно на производство нашатырного спирта, хлористого аммония, азотнокислого аммония, углекислого аммония, никкелево-аммиачной соли, аммиачных квасцов и других аммиачных солей, а также на производство соды по аммиачному способу ¹⁾.

Интересно теперь сравнить между собой расход главных азотных продуктов в отдельных странах. Потребление селитры, сернокислого аммония и кальций-цианамид в некоторых государствах можно усмотреть из нижеследующей таблицы, в которой приводятся данные за 1913 г. в тоннах в округленных цифрах:

	Чилийская селитра	Сульфат аммония	Кальций- цианамид	В них азота
Германия	870.000	500.000	40.000	240.000
С. Шт. Сев. Америки . .	589.200	266.850	24.000	187.000
Франция	327.200	97.000	21.000	58.000
Бельгия	318.000	45.700	16.000	49.800
Англия	128.600	98.575	18.000	43.600
Япония	21.700	115.000	5.000	27.300
Россия	46.000	1.600	1.000	6.400

На первом месте по расходу азотных продуктов стоит Германия, затратившая на 70 миллионов жителей почти в 40 раз больше связанного азота, чем Россия на население

¹⁾ Для вышеуказанных целей применялась обычно непосредственно аммиачная вода, а не сернокислый аммоний.

вдвое большее. Но еще интереснее сравнить расход азотных туков на единицу засевной площади с полученными с нее урожаями.

Азотистые удобрения и урожайность. Германия в 1913 году израсходовала на сельское хозяйство 746.810 тн. чилийской селитры, 460.000 тн. сульфата аммония из топлива, 20.000 сульфата из синтетического аммиака, 30.000 тн. цианмида и 35.000 тн. норвежской селитры, с общим содержанием 215.000 тн. связанного азота. На последнем месте среди всех стран по потреблению азотных продуктов стоит Россия; при огромной засевной площади¹⁾ в 60 милл. десятин, против 15 милл. в Германии, русское сельское хозяйство на удобрение израсходовало в 1913 г. всего 2 милл. пд., т. е. 32.000 тн. чилийской селитры или около 5.000 тн. связанного азота. Известно, что наша почва, и в особенности почва нечерноземной полосы, испытывает хронический недостаток в азоте. Вследствие слабого развития скотоводства крестьянские земли слабо унаваживались и поэтому уже до войны были сильно истощены. *Недостаток в азоте и ограниченное применение азотистых туков* в русском сельском хозяйстве, обусловленное, как мы ниже узнаем подробнее, главным образом относительно высокой ценой привозных удобрений, и является одной из наиболее существенных причин наших убогих урожаев, составлявших в довоенный период для зерновых хлебов в среднем на всю Россию (включая черноземные губернии) около 50 пд. на десятину против 115 пд. в Германии.

Невольно возникает вопрос, не объясняется ли большая разница в урожаях в России и Западно-европейских странах климатическими или почвенными условиями. Более умеренный климат в Германии несколько способствует произрастанию растений, но в почвенном отношении условия в Германии несомненно менее благоприятны, чем у нас, обладающих 45 миллионнами десятин чернозема. В 1880 г. Германия еще при минимальном расходе искусственных удобрений имела средние урожаи для зерновых хлебов

¹⁾ На пшеницу, рожь, ячмень и овес.

в 61 пд., т.е. на 20% выше наших довоенных ¹⁾. Но с переходом Германии к интенсификации сельского хозяйства помощью минеральных удобрений и в особенности азотистых, плодородие почвы сильно возросло, как можно усмотреть из сравнения следующих данных о расходе азотистых туков в Германии и полученных в тоже время урожаях:

Годы	Затрачено в тоннах:			Азота в кгр. на десятину ²⁾	Урожай в пуд. на десятину.	
	Селитры	Серно-кислого аммония	Всего азота		Рожь	Пшеница
1880 . .	40	5	7	1,0	53	69
1890 . .	228	60	49	6,0	66	83
1900 . .	353	117	76	10,0	80	103
1910 . .	512	340	155	21,5	95	111
1913 . .	687	510	215	30,0	106	133

Такую же параллель между урожайностью и расходом минеральных удобрений мы находим и для других стран, как показывают следующие данные за 1913 год ³⁾: (см. стр. 137)

¹⁾ На уровне нашего сельского хозяйства в начале 20-го века Германия находилась во времена Фридриха Великого, т. е. в 18-м столетии. Повышение урожаев в течении 19-го века достигалось главным образом улучшением обработки почвы.

²⁾ При расчете мною принято, что минеральное удобрение применялось главным образом для интенсификации культур пшеницы и ржи, посевная площадь коих за указанный в таблице период времени увеличилась лишь в незначительной степени и принята в среднем за 8 милл. гектар или 7,2 милл. десятин.

³⁾ Таблица составлена по официальным статистическим данным, взятым мною главным образом из Stat. Jahrb. d. Deutsch. Reich. за 1914 г. и книг K. Jurisch, Salpeter und sein Ersatz, Leipzig 1908 и W. Eucken, Die Stickstoffversorgung der Welt, Berlin 1921. За исключением данных о расходе азотистых удобрений в Бельгии и Франции принято, что на сельско-

Страны	Расход связ. азота в тоннах	Посевная площадь в милл. дес.	Кгр. азота на десят.	Урожай в пудах на десятину	Народона- селение на 1 кв. клм.
Бельгия . . .	43.000	0,5	81,5	126	250
Германия . .	215.000	7,2	30,0	110	120
Англия . . .	20.500	1,2	16,6	102	144
Франция . . .	55.000	7,1	7,0	71	73
С.Ш.Сев. Амер.	109.000	30,5	3,2	60	12
Россия	4.500	43,0	0,1	53	20

Сравнивая данные таблицы мы видим, что расход связанного азота находится в прямой зависимости от густоты населения. Чем выше населенность, тем больше, понятно, относительная потребнось в сельско-хозяйственных продуктах, а тем самым и в искусственных удобрениях.

При просмотре последней таблицы особенно поражает относительно ограниченное применение азотистых удобрений и соответственно низкая урожайность в такой передовой стране, как Соед. Штаты Северн. Америки. Как мы подробнее узнаем ниже, и здесь, подобно России, применение удобрений в довоенный период затруднялось их относительно высокой ценой.

Теперь интересно выяснить, насколько результаты, достигнутые в мировом масштабе, совпадают с данными лабораторий или агрономических станций.

хозяйственные нужды затрачено 70% всего количества селитры, 90% сернокислого аммония и 50% цианамида, указанных на стр. 134. Приведенные в таблице посевные площади относятся к двум важнейшим хлебам. При пересчете урожаев в двойных центнерах (т. е. 100 кгр.) на гектар в пуды на десятину принят переводный коэффициент в 5,55.

Согласно многочисленным исследованиям и наблюдениям, произведенным на опытных полях в Западной Европе и у нас, 1 кгр. связанного азота дает в среднем прирост в 15 кгр. хлебного зерна. Исходя из этой величины мы, напр. для Германии, в которой за период с 1880—1913 год средний расход связанного азота, согласно данным предпоследней таблицы, возрос на 29 кгр. на десятину, могли бы ожидать за тот же период повышения урожайности на $29 \times 15 = 435$ кгр. хлеба или 26,5 пд. на десятину. На самом же деле урожайность за это время возросла на 53 пуда для ржи и на 64 пуда для пшеницы, т.е. в среднем на 58 пудов т.е. слишком в два раза более, чем соответствует повышению от применения азотистых удобрений. Повышенный прирост объясняется одновременным введением других мер к увеличению плодородия почвы, как, напр., улучшение обработки земли, усиление навозного удобрения в связи с расширением скотоводства, обогащение почвы азотом путем введения более целесообразных севооборотов и в частности расширением культур бобовых и др.¹⁾

2. Развитие азотной промышленности во время мировой войны.

С начала мировой войны положение производства и потребления азотных продуктов резко изменилось. Вследствие затруднений в транспорте, вызванных сокращением тоннажа и блокадой Германии, вывоз чилийской селитры сильно понизился и с 2.774.000 тн. в 1913 году упал до 2.031.000 тн. в 1915 году. Потребность же в селитре для производства взрывчатых веществ достигла небывалых размеров. Тогда как в довоенный период мировой расход селитры и других

¹⁾ Видные немецкие и русские агрономы оценивают участие минеральных удобрений в общем поднятии урожайности в 50%, ср. напр. Д. Н. Прянишников. „Наши урожаи и минеральное удобрение“. Изд. Петр. Сельск. Хоз. Акад. Опытное поле, Бюл. № 21, 1920.

азотных продуктов на заготовку взрывчатых веществ не превышал 200.000 тн. с содержанием 30.000 тн. связанного азота, потребление их для военных нужд на нее в воюющих странах в 1915 г. возросло до 1.500.000 тн. или 225.000 тн. связанного азота.

В особенно критическом положении оказалась *Германия*, которая с вступлением Англии в войну лишилась чилийской селитры, служившей ей единственным источником азотной кислоты и главным азотистым удобрением. Так как уже до войны в Германии весь аммиак на коксо-валовых и газовых заводах улавливался и превращался в сернокислый аммоний, то на значительное расширение добычи сернокислого аммония рассчитывать не приходилось и все усилия были направлены на развитие фиксации атмосферного азота. За недостатком доступной к эксплуатации водной энергии производство азотной кислоты по дуговому способу отпадало, и все внимание было сосредоточено на расширении производства кальцийцианамида и синтетического аммиака. Поразительные успехи, достигнутые в этом направлении германской техникой, наглядно иллюстрируются следующей таблицей, в которой указаны производства (в округленных цифрах) кальцийцианамида, сернокислого аммония из топлива и синтетического аммиака по Габеру:

Г О Д Ы:	Сернокисл. аммоний из топлива	Кальций- цианамид	Синтетиче- ский аммиак	В них азота
	В т о н н а х			
1915	450.000	100.000	120.000	134.000
1916	500.000	290.000	320.000	221.000
1917	520.000	330.000	525.000	271.000

Особенно поражает быстрый рост синтеза аммиака. Если вспомнить, что в 1906 г. производили лишь лабораторные опыты и принять во внимание большие технические затруднения, которые необходимо было преодолеть при осуществлении способа Габера¹⁾, то необходимо признать, что промышленное развитие производства синтетического аммиака является одним из величайших достижений современной науки и техники.

Значительная часть аммиака, полученного тем или иным способом, превращалась путем контактного окисления в азотную кислоту, необходимую для выработки взрывчатых веществ, расход коих достиг необычайных размеров. В 1915 году на военные нужды было израсходовано около 100.000 тн. связанного азота. По программе Гинденбурга необходимо было бы в 1917 г. затрачивать даже до 20.000 тн. азота в месяц, т.-е. около 240.000 тн. в год, которые однако не могли быть предоставлены военному ведомству.

Понятно, что при столь большом расходе азота для военных целей, сельскому хозяйству могли быть отпущены лишь далеко недостаточные количества азотистых удобрений. Вместо 215.000 тн. связанного азота, израсходованных германским сельским хозяйством в 1913 г., в военные годы были затрачены всего следующие количества:

	1915 г.	1916 г.	1917 г.	1918 г.
Израсходовано на земледелие	79.000	90.000	92.000	115.000

Недостаток в искусственных удобрениях, который еще значительно усугублялся сокращением навозного удобрения вследствие резкого уменьшения количества скота, весьма

¹⁾ ср. стр. 93.

сильно понизил урожай, что наглядно иллюстрируется сравнением следующих данных:

Было затрачено азота в тоннах:	1913 г. ¹⁾	1919 г.
В форме навоза	450.000	190.000
Искусст. удобрений	185.000	115.000
Всего	635.000	305.000
Собрано в среднем с десятины в пудах:		
Ржи и пшеницы	120	84
Картофеля	920	605

В какой степени в свою очередь понижение урожаев сократило сборы сельско-хозяйственных продуктов, можно усмотреть на следующих данных:

Собрано в Германии (без Эльзас-Лотарингии) в миллионах тонн:

	1913 г.	1914 г.	1915 г.	1916 г.	1917 г.	1918 г.
Рожь	12,5	10,2	9,1	9,0	7,0	8,0
Пшеница	4,4	3,8	3,7	3,0	2,2	2,4
Ячмень	3,5	3,0	2,5	2,3	2,0	2,2
Картофель	52,8	44,7	32,3	24,6	34,4	29,4
Сахарная свекло- вица	20,6	16,8	10,9	10,1	9,9	9,8

¹⁾ На сокращенную по Версальскому договору территорию Германии.

Мы видим, что в течение пяти лет сборы сельскохозяйственных продуктов с той же засеваемой площади сократились в 1,5 до 2 раза.

Недостаток в азоте ощущался и у союзников, но далеко не в такой степени, как в Германии. Были приняты энергичные меры к усилению вывоза чилийской селитры, к расширению утилизации азота топлива и в особенности к развитию фиксации атмосферного азота. Мировая добыча азотных продуктов, выраженная в тоннах связанного азота ¹⁾, возросла следующим образом:

Г о д ы	Чилийская селитра	Азот топлива	Азот воздуха	Всего азота
1913 . . .	420.000	322.000	42.000	784.000
1918 . . .	490.000	350.000	389.000	1.229.000
1919 . . .	520.000	360.000	467.000	1.347.000

Общее мировое производство связанного азота за 6 лет возросло более, чем на 70%.

Особенно поражают успехи в фиксации атмосферного азота, возросшей с 42.000 тн. связанного азота в 1913 г. до 467.000 тн. в 1919 г., т.-е. в 11 раз. В то время, как в 1913 г. азот воздуха покрывал, как мы выше узнали, всего 5,7% мирового производства связанного азота, участие его в выработке азотных продуктов в 1918 г. возросло до 31,4%, а в 1919 г. до 34,7%, опередив добычу сернокислого аммония более чем на 100.000 тн. связанного азота.

По отдельным трем способам фиксации атмосферного азота указанное за 1918 г. количество 389.000 тн. связанного азота распределялось следующим образом:

В форме цианамиды 244.000 тн.
 По дуговому способу 40.000 „
 Синтез аммиака по Габеру . . 105.000 „

¹⁾ По данным Сельскохозяйственного Института в Риме.

Наибольшее развитие получило производство *цианамид*, которое с 52.000 тн. (около 9.400 тн. азота) в 1911 г. возросло до 1.300.000 тн. (244.000 тн. азота) в 1918 г., т.е. за сравнительно короткий семилетний срок увеличилось более чем в 25 раз. Особенно быстро расширялось производство *цианамид* в Германии, Франции, Скандинавии и Соед. Шт. Сев. Америки, как можно усмотреть из следующей таблицы:

	1911 г.	1918 г.
	В тоннах	
Германия	30.000	500.000
Франция	7.000	300.000
Скандинавия	7.000	220.000
Соед. Шт. Сев. Америки	—	220.000
Другие страны	8.000	60.000
Всего	52.000	1.300.000

Значительное расширение получил также и *дуговой способ*, который однако развивался преимущественно в Норвегии, не имеющей, вследствие малой населенности и слабо развитой промышленности, другого применения своим легко доступным для эксплуатации водным силам. Главная часть азотной кислоты перерабатывалась в *кальциевую селитру*, производство коей с 14.000 тн. в 1914 г., возросло до 182.400 тн. в 1918 г. Кроме того, за этот же год в Норвегии было выработано около 50.000 тн. азотнокислого аммония и несколько тысяч тн. азотистокислого натра и азотной кислоты. В других странах *дуговой способ* получил лишь ограниченное распространение.

Синтез аммиака из элементов в промышленном масштабе производится по сие время только в Германии, где он, как уже было выше указано, стоит на первом месте.

Интересно еще отметить, что наряду с интенсивным развитием фиксации атмосферного азота заметно возросла также и добыча *селитры и сернокислого аммония*, как следует из предыдущей таблицы.

Несмотря на прекращение ввоза чилийской селитры в Германию, дошедшего в 1913 г. до 870.000 тн. с содержанием 130.000 тн. азота, т.-е. одной трети всего производства, мировое ее потребление все же заметно возросло.

Утилизация *азота топлива* особенно расширилась в Соед. Шт. Сев. Америки, в которой производство аммиачной воды возросло с 176.900 тн. в 1913 г. до 335.700 тн. в 1917 г., из коих главная часть окислялась в азотную кислоту. За время войны *контактное окисление аммиака* получило сильное развитие также и в других странах, и в Англии, напр., в 1917 г. было окислено 150.000 тн. аммиачной воды (25% NH_3).

Несмотря на значительный расход связанного азота для военных целей, нужды сельских хозяйств союзных держав могли быть удовлетворены в достаточной степени благодаря усиленной выработке цианамида и подвозу чилийской селитры.

3. Современное положение азотной промышленности.

Можно было бы ожидать, что с прекращением расхода селитры и аммиака для военных целей, должно было наступить перепроизводство азотных продуктов. На самом же деле спрос на азотистые туки настолько возрос, что для полного его удовлетворения необходимо было еще дальше расширять их производство. Увеличение потребности в удобрениях в значительной степени было вызвано прекращением вывоза сельскохозяйственных продуктов из России, стоявшей в качестве поставщика хлеба на мировом рынке на первом месте. *Германия*, до войны ввозившая, главным образом из России, продовольственные и кормовые средства

с содержанием около 200.000 тн. азота, в настоящее время благодаря увеличению применения минеральных азотистых удобрений с 215.000 тн. связанного азота в 1913 году, до 350.000 тн. в 1921 году и другим целесообразным мероприятиям скоро уже будет иметь возможность почти полностью прокормить свое население и скот, сократив импорт продовольствия до минимума, что особенно существенно при остром валютном голоде. В настоящее время Германия расширяет производство азотных продуктов до 510.000 тн., вполне достаточных для полного покрытия нужд своего земледелия и химической промышленности. По отдельным отраслям производства указанное количество распределяется следующим образом:

	Тн. связ. азота	% общего количества
Коксовальные и газовые заводы. .	100.000	19,2
Синтетический аммиак	120.000	23,1
Кальцийцианамид	300.000	57,7
Всего	520.000	100,0

Интересно отметить, что на первом месте стоит способ Габера и что свыше 80% всего количества будет получаться путем фиксации атмосферного азота.

К усиленному удобрению по окончании войны перешли также *Соед. Шт. Сев. Америки*, которая до 1913 г. расходовала, как мы выше видели (ср. стр. 137), относительно небольшое количество минеральных азотистых туков. Применение их ограничивалось большой стоимостью провоза, удорожавшего азотистые туки настолько, что расходы на удобрения в Центральном Штатах не окупались приростом

сельскохозяйственных продуктов. Поэтому, напр., средний расход селитры составлял в 1913 г. в Южных Штатах 10,4 кгр. на гектар, в Центральных же всего 0,3 кгр. Во время войны американское правительство отпустило до 100 миллионов долларов на постройку нескольких новых цианамидных заводов, производительность коих к 1920 г. была доведена до 300.000 тн. Главнейшие заводы построены внутри страны, в центрах хлопководства и земледелия, близ залежей фосфоритов, и по окончании войны вырабатывают преимущественно смешанные удобрения. Добыча сернокислого аммония также дальше расширяется путем установки аппаратуры для улавливания побочных продуктов при сухой перегонке каменного угля. К 1920 г. годовое производство сульфата аммония дошло до 450.000 тн., при полной же утилизации аммиака на коксовальных и газовых заводах оно может быть доведено до 700.000 тн. О количестве азотистых удобрений, расходованных за последние годы в Соед. Шт. Сев. Америки, данных пока не имеется, но в связи с ростом производства азотных продуктов увеличение их расхода на удобрение представляется весьма вероятным. В пользу такого предположения говорит с одной стороны повышение средних урожаев зерновых хлебов, дошедших по последним сведениям с 68 пуд. на десятину до 85 пуд., а также сильный рост экспорта, который по данным Центр. Стат. Упр. для хлебных продуктов составлял:

Г о д ы	В среднем за 1 год в милл. пуд
1909—1913	160,5
1914—1918	381,1
1919—1920	533,0

Таким образом Соед. Штаты занимают в настоящее время в качестве поставщика хлеба на мировом рынке место России, которая за десятилетие с 1902—1912 г. в среднем вывозила 583 милл. пуд. хлебных продуктов в год.

В Англии расход связанного азота в минеральных удобрениях возрос с 20.200 тн. в 1913 г. до 85.000 тн. в 1920 г.,

а в *Норвегии* с 5.500 тн. до войны до 20.000 тн. в настоящее время.

Каково же положение азотного вопроса в *России*?

Г Л А В А III.

Азотный вопрос в России.

Прежде всего интересно ознакомиться с потреблением и производством азотных продуктов в России, а затем уже перейти к выяснению потребности в связанном азоте и к возможностям ее удовлетворения.

1. Производство и потребление азотных продуктов в стране.

Как уже выше было упомянуто, Россия по сравнению с другими странами расходовала лишь незначительные количества азотных продуктов. До 1911 года почти единственными их потребителями были заводы взрывчатых веществ и сернокислотные заводы (по камерному способу), которые в течение первого десятилетия текущего века расходовали ежегодно около 900.000 пудов привозной чилийской селитры. Собственного производства азотных продуктов у нас до 1910 года не было, если не считать несколько тысяч пудов аммиака (нашатырного спирта), получавшихся в качестве побочного продукта на газовых заводах в больших центрах и несколько десятков тысяч пудов желтого синькалия, который перерабатывался преимущественно на берлинскую лазурь.

Лишь с 1910 года началось улавливание аммиака и каменноугольной смолы на коксовых заводах в Донском бассейне, которое быстро развивалось и особенное расширение получило во время мировой войны в связи с острой потребностью в бензоле и толуоле, необходимых для производства взрывчатых веществ. Главная часть аммиачной воды перерабатывалась на сернокислый аммоний, который почти

целиком вывозился за границу. Быстрый рост добычи сульфата аммония иллюстрируется следующей таблицей ¹⁾:

Г О Д Ы:	В пудах
1910	59.903
1911	60.936
1912	245.000
1913	842.990
1914	1.139.000
1915	1.889.000

К 1917 году уже около 75% всех коксовых печей были снабжены аппаратурой для улавливания побочных продуктов, с общей производительностью до 3 миллионов пудов аммиачной воды (с содержанием 20—22% NH_3) или 3,2 миллиона пудов сульфата аммония.

С того же 1910 г. началось широкое применение *чилийской селитры* для удобрения, что сильно увеличило ее ввоз, до того колебавшийся, как уже было упомянуто, около 900.000 пудов ежегодно. О быстром росте применения селитры для сельского хозяйства можно судить по следующим данным ее ввоза:

Г О Д Ы:	В пудах
1910	1.745.559
1911	1.937.106
1912	3.151.000
1913	2.647.000
1914	3 290 000

¹⁾ Л. Ф. Фокин, Обзор Химической Промышленности в России, Науч. Хим. Техн. Изд. Н. Т. О. ВСНХ часть I, Пгр. 1921.

В 1913 году на удобрение было израсходовано около 1.500.000 пд. селитры, около 200.000 пд. было потреблено на производство серной кислоты и остальные 1.100.000 пд. на производство взрывчатых веществ, выработка коих с 1910 года увеличилась постройкой трех новых артиллерийских заводов.

Во время мировой войны расход, а соответственно и подвоз селитры, увеличился до 4 милл. пд. в год. По количеству доставленных нам к тому же союзниками взрывчатых веществ, общая потребность в селитре за 1916 г. исчислялась в 10.000.000 пудов.

В 1916 г. по инициативе акад. *В. Н. Ипатьева* и по поручению Главного Артиллерийского Управления инж. *Кулепетовым* близ Юзовки в Донецком Бассейне был построен завод *контактной азотной кислоты* по упомянутому выше способу *Андреева*¹⁾. Исходным материалом служила аммиачная вода с донецких коксовальных заводов, конечным же продуктом являлась аммиачная селитра. Завод был спроектирован на годовую производительность в 600.000 пд. аммиачной селитры, предназначавшейся для нужд Военного Ведомства.

Остается еще упомянуть, что с начала войны вывоз сульфата аммония прекратился. Так как вся чилийская селитра была реквизирована военным ведомством, на нужды сельского хозяйства стали применять сульфат аммония, которым до того пренебрегали. Как и следовало ожидать на основании практики западно-европейского земледелия и наших опытных станций, он дал вполне удовлетворительные результаты, особенно при культуре сахарной свекловицы, и существовавшее против него до того предубеждение постепенно исчезало. Вскоре все запасы азотистых туков были истощены, подвоз из заграницы совсем прекратился и напр. в 1921 году на удобрение могло быть отпущено всего 40.000 пд. минеральных азотистых туков.

¹⁾ См. статью инж. *А. К. Колосова*. Первый русский завод контактной азотной кислоты. Техн. Экон. Вестн. Изд. Н. Т. О. ВСНХ 1921 г. № 1.

2. Потребность в азотных удобрениях.

Определить настоящую потребность русского сельского хозяйства в азотистых удобрениях по расходу их в довоенное время совершенно невозможно. Из сравнения с их потреблением в Западно-Европейских сельских хозяйствах мы можем усмотреть, что даже максимальный расход русского земледелия в 1.500.000 пудов селитры (в 1913 г.) является относительно ничтожным. Попытаемся теперь выяснить причину столь ограниченного применения азотистых удобрений в России. Обычно это положение объясняется невежеством и косностью нашего земледельца и его недоверием ко всяким новшествам. Такой взгляд имеет конечно некоторое основание, и подтверждение его мы между прочим находим в упомянутом выше упорном отказе применять вместо привозной селитры отечественный сульфат аммония, более дешевый и ценный по содержанию в нем азота.

Нередко приходилось также встречаться с мнением, что при нашем обилии земли мы не нуждаемся в искусственных удобрениях. В настоящее время вряд ли можно сомневаться в пользе применения искусственных удобрений, лишь бы они имелись в достаточном количестве. Известно, что при практикуемой у нас с испокон веков посевной системе земледелия нечерноземные губернии ни в коем случае не могут себя прокормить. Неудобства, которые отсюда проистекают при плохом состоянии транспорта, мы в достаточной мере испытали на горьком опыте последних лет. Но и после полного восстановления железнодорожного сообщения несомненно будет рациональнее поднять урожайность центральных губерний до нормы, необходимой хотя бы для собственного прокормления, чтобы тем самым разгрузить транспорт и избежать лишних расходов по провозу. С другой стороны нужно иметь в виду, что интенсификация земледелия дает большую экономию в посевном материале и сельскохозяйственном труде. При удвоенном урожае, напр., на каждую десятину затрачивается тоже количество семян и тот же труд по обработке почвы, как в

экстенсивном хозяйстве на две десятины. Вместе с тем применение искусственных удобрений значительно сокращает также и работу по перевозке и разброске удобрений; для того чтобы, напр., заменить 500 пудов навоза достаточно применить около 3 пуд. сернокислого аммония.

Все эти преимущества азотистых удобрений в достаточной степени известны были нашим агрономам и передовым сельским хозяевам. И все-же они не применяли искусственных удобрений. Главную причину такого воздержания нужно прежде всего искать в *экономической стороне вопроса*.

Оказывается, что селитра почти исключительно расходовалась в Прибалтийском и Привислянском крае и в небольших количествах для культур сахарной свекловицы в Киевской губернии. Повидимому мы здесь встречаемся с тем же соотношением, которым, как выше было упомянуто, определяется применение минеральных удобрений в Соединенных Штатах Северной Америки. Провоз в центральные губернии настолько удорожал селитру, что расходы по ее применению не окупались стоимостью прироста сельскохозяйственных продуктов, которые, к тому же внутри страны были дешевле, чем на окраинах. более близких к иностранным потребителям. По практике западно-европейского земледелия и наших опытных полей 1 пуд связанного азота в среднем дает прирост в 15 пуд. хлебного зерна, что при стоимости его в 80 коп. за пуд составляет всего 12 рубл. Таким образом *стоимость 1 пудопроцента азота ни в коем случае не должна превышать 12 коп.*, что соответствует 1 р. 80 коп. за пуд селитры с содержанием 15% азота. На самом же деле 1 пуд селитры с доставкой в центральные губернии обходилась в 2 р. — 2 р. 20 коп., что исключало возможность ее применения. Поэтому в изыскании источников азота и способов производства азотистых туков прежде всего нужно обратить внимание на себестоимость продукта, от которой зависит возможность его успешного применения.

При наличии достаточного количества *дешевых* азотистых удобрений и энергичной пропаганде, применение их могло бы развиваться до весьма широких пределов, так как нужда в них обострилась до крайней степени.

До войны почти единственным источником азота, пополнявшим убыль его из почвы, было *навозное удобрение*. Вследствие убыли скота в среднем до половины, а в некоторых местностях даже до одной трети довоенного его наличия, количество навоза сократилось в том же соотношении и даже больше, вследствие плохого корма скота. Вместо обычных 600 пуд. навоза на десятину в год ¹⁾, в настоящее время в среднем приходится не более 300 пуд., что при нормальном содержании в нем 0,5% N соответствует недостатку в 1,5 пд. связанного азота. Так как согласно земледельческой практике 100 пд. навоза дают в среднем прирост в 5 пд. зерна, ущерб, нанесенный нашему сельскому хозяйству от сокращения навозного удобрения можно оценить в среднем в 15 пд. хлеба на десятину. Фактически же падение урожаев за последние годы по имеющимся статистическим данным выражается в следующих цифрах ²⁾:

	1913 г.	1918 г.	1919 г.	1920 г.
	В п у д а х.			
Рожь	59	45	39	36
Овес	55	42	40	37

т.е. по сравнению с довоенной урожайность в среднем упала на 20 пд. на десятину. Из сравнения фактического падения урожайности с вычисленной по убыли навоза величиной в 15 пд. мы можем усмотреть, что в *понижении плодородия земли недостаток в азоте играет решающую роль.*

Для пополнения недостатка в азоте, вызванного сокращением навозного удобрения азотистыми туками, на 15 милл.

¹⁾ Или же 2400 пд. навоза на 4 года.

²⁾ Н. Осинский, „Восстановление крестьянского хозяйства в России и наши задачи“. Изд. НКЗ. Новая Деревня, Москва, 1922 г. Ср. также, П. А. Месяцев, О сельском хозяйстве в России, в том же изд. 1922 г.

десятин одной нечерноземной полосы, особенно страдающей азотным голодом, пришлось бы затратить около 9.000.000 пд. связанного азота или 54.000.000 пд. селитры, что в лучшем случае дало бы возможность восстановить плодородие земли до уровня 1913 года. Интенсификация же сельскохозяйственных культур до западно-европейских норм потребовала бы еще добавочного расхода в количестве не менее 1 пуда связанного азота на десятину, т.-е. на один нечерноземный район 15.000.000 пд. связанного азота или 90.000.000 пд. селитры. Что эти огромные количества нисколько не преувеличены и вполне достижимы, мы ясно видим на примере Германии, которая в течение нескольких лет развила свою азотную промышленность до производительности в 310.000 тн. связанного азота и в самом близком будущем расширит его до удовлетворения полной своей потребности в 500.000 тн., т.-е. 30.000.000 пд. связанного азота или 180.000.000 пд. чилийской селитры.

Теперь естественно возникает вопрос, каким же способом возможно будет в ближайшем будущем хотя бы частично утолить наш азотный голод.

3. Отечественные источники связанного азота и пути к их использованию ¹⁾.

Природными залежами селитры, доступными для промышленной эксплуатации, мы не располагаем. Обнаруженные несколько лет тому назад месторождения калийной селитры в Туркестане и на Кавказе не имеют практического значения в виду незначительной их мощности и малого содержания селитры, не превышающего 2—3%.

Неисчерпаемый запас связанного азота скрыт в недрах земли в форме разнообразных видов топлива, возможность же его использования всецело зависит от общего развития нашей промышленности. Мы уже выше видели, что донецкие коксовальные заводы по восстановлению их работы смо-

¹⁾ Подробнее в моей статье „Ближайшие задачи в области производства азотных продуктов в России“, Техн. Экон. Вести., 1922 г. № 6—7.

гут дать всего 3.000.000 пудов аммиачной воды или примерно такое же количество *сульфата аммония*. По оборудовании всех коксовальных печей аппаратурой для улавливания побочных продуктов и полной их нагрузке количество аммиачной воды сможет быть доведено до 5 милл. пудов, достаточных для удовлетворения только самых острых нужд нашего земледелия и промышленности. По мере развития коксования каменного угля в Кузнецком бассейне с течением времени соответственно будет возрастать и добыча аммиака и прочих побочных продуктов.

Большой интерес в качестве источника азота представляют также и *горючие сланцы*, встречающиеся у нас в виде мощных залежей на Волге близ Самары и около Ямбурга близ Эстонской границы (кукерсит). В Англии сланцепергонные заводы уже с 80-ых годов прошлого столетия являются одним из главных источников сернокислого аммония, давая его свыше 60.000 тн. в год, т.-е. в полтора раза больше максимальной нашей добычи сернокислого аммония в Донбасе. По исследованиям проф. *Н. Д. Зелинского* в Москве и *В. К. Вальгиса* в Петрограде, волжские сланцы дают при содержании 0,8% азота около 10 гр. сернокислого аммония на 1 кгр., т.-е. не менее, чем английские сланцы.

Особое внимание заслуживает *торф*¹⁾, который в наших условиях может получить весьма обширное и разнообразное применение в качестве источника азотистых удобрений. Значение торфа, как источника аммиака при коксовании и газификации, определяется с одной стороны относительно высоким содержанием в нем азота, который, как мы выше видели (ср. стр. 112), легко может быть использован, с другой стороны, большой погребностью в коксе и энергии в Центральном промышленном районе, которая вследствие отдаленности каменноугольных центров и сильного вздорожания дерева будет в значительной степени покрываться торфом. Применение торфяного топлива, вероятно, быстро будет расширяться в связи с механизацией его добычи, по-

¹⁾ Подробнее в моей статье „Торф как источник азотистых удобрений“, Изв. Научн. Эксп. Торф. Инст. Москва, 1922 г., № 3.

лучающей с каждым годом все большее развитие как в Западной Европе, так и у нас в России.

О количествах аммиака или сернокислого аммония, с которыми здесь приходится считаться, может дать некоторое представление следующий пример. В настоящее время на электрических станциях Подмосковного района ¹⁾ расходуется ежегодно около 12 милл. пд. воздушно-сухого торфа. При сжигании торфа в генераторах с получением побочных продуктов ²⁾ означенное количество торфа при среднем содержании в 1,5% N и коэффициенте его использования в 50% могло бы дать 450.000 пд. сернокислого аммония ³⁾ т.-е. количество, достаточное для удобрения 90.000 десятин земли и для повышения урожая на 1.500.000 пд. хлеба. С развитием промышленности и в частности по мере осуществления плана электрофикации, применение торфа будет возрастать, что и даст возможность соответственно расширить добычу сернокислого аммония или других азотистых удобрений, особенно необходимых, как мы выше узнали, в Центральном промышленном районе.

Для использования азота торфа путем его газификации и коксования необходимо сложное оборудование, которое естественно потребует значительных затрат средств и времени. Поэтому естественно возникает вопрос, нельзя ли использовать азот торфа *непосредственно*, применяя его для удобрения вместо навоза. Как уже было упомянуто, воз-

¹⁾ Среди них „Электропередача“ с рабочей мощностью в 5.000 квт., снабжающая Москву энергией, и Шатурская станция на 3.000 квт.

²⁾ За последнее время в конструкции генераторов сделаны большие усовершенствования, давшие возможность удешевить оборудование, повысив вместе с тем коэффициент их теплового использования на 5—10% и выходы продуктов сухой перегонки на 50—100%. Известный завод Ю. Пинч в Верлине выработал тип шахтных генераторов с получением побочных продуктов, легко пристраиваемых к обычным котельным топкам.

³⁾ Кроме того получается еще до 500.000 пд. торфяной смолы, являющейся ценным исходным материалом для производства колесной мази, моторных и смазочных масел, парафина, крезол, дезинфекционных средств и других полезных продуктов. В генераторах нового типа выход смолы еще значительно повышен.

душносухой торф содержит в среднем около 1,5% азота, против 0,5% в навозе и 15% в селитре. Если предположить, что азот торфа будет использован растениями в такой же степени, как азот селитры, то, напр., достаточно было бы употребить на десятину 60 пд. воздушно-сухого торфа вместо применяемых в среднем 6 пд. селитры. В пользу возможности такого непосредственного использования торфа, как азотистого тука, говорят опыты Запольской опытной станции ¹⁾, произведенные еще в 1894 г., согласно которым деланки, удобренные торфом-сырцом дали урожай в 60 пд. на десятину, против 56 пд. при удобрении навозом и 24 пд. — без удобрения. Весьма благоприятные результаты были получены также при опытах Заболотовского сельскохозяйственного общества, как можно усмотреть из сравнения следующих данных об урожаях на десятину:

без удобрения	60 пд.
удобрение с торфом	110 „
полное минер. удобрение.	180 „

Но наряду с столь положительными результатами имеются и отрицательные. По исследованиям, произведенным на Бременской торфяной станции, а также *Д. И. Прянишниковым* и *И. Я. Якушкиным* в Петровской Сельско-Хозяйственной Академии, оказалось, что при обычных почвенных условиях азот торфа лишь весьма медленно и в незначительной своей части усваивается растениями, в виду чего благоприятные результаты опытов выше упомянутых агрономических станций вероятно объясняются не столько действием содержавшегося в торфе азота, как другими его полезными составными частями (фосфор, кали, перегной), а также улучшением физической структуры почвы, вызванным внесением торфа.

Понятно, что при обилии у нас торфяных болот и недостатке в навозе еще мало исследованный вопрос о возможностях непосредственного использования торфа, как

¹⁾ И. И. Вихляев. Значение торфяной подстилки в полевом хозяйстве. Отд. Сельско-хоз. Мелиорации Н. К. З. Гос. Изд. Москва, 1920 г.

удобрения, заслуживает самого серьезного внимания, и дальнейшее всестороннее изучение удобрительного действия различных сортов торфа в разнообразных условиях, как в лаборатории, так и на опытных полях, было бы весьма ценно.

Обширное и полезное применение получил торф в Западно-европейском сельском хозяйстве в качестве *подстилки* на скотных дворах ¹⁾. Перед соломенной подстилкой торфяной имеет большие преимущества, так как сильнее поглощает и удерживает влагу и образующийся из навоза аммиак, уменьшая его потери через вымывание и улетучивание. Потребление торфяной подстилки сберегает в течении года в среднем на одну голову крупного рогатого скота до 1 пуда азота или 6—7 пудов селитры, что особенно важно при остром недостатке в навозе; к тому же содержащиеся в торфе сложные и стойкие азотистые соединения под влиянием бактериальных процессов разлагаются, переходя в более доступные растениям формы и увеличивая тем самым содержание деятельного азота в навозе.

Из других сельскохозяйственных мероприятий, ведущих к обогащению почвы азотом, особое внимание заслуживает *зеленое удобрение*, значение коего было выяснено в первой части книги. Помимо накопления азота в почве культура болот и травосеяние дают прекрасный корм скоту, что в свою очередь ведет к улучшению скотоводства, а тем самым к увеличению количества навоза и содержания в нем азота. Несмотря на обилие искусственных минеральных туков в Западно-европейских странах зеленое удобрение там применяется в широком масштабе. Количество атмосферного азота, ежегодно накапливаемого в настоящее время клубеньковыми растениями в германском сельском хозяйстве, оценивается в 40.000 тн., что соответствует 15.000.000 пд. селитры. У нас зеленым удобрением пользуются по сие время далеко не в достаточном размере. При нашем недо-

¹⁾ В России пока существует всего один завод подстилочного торфа, два завода строятся Наркомземом и один — Цуторфом. В Германии в настоящее время работают 94 завода подстилочного торфа.

статке в навозе и азотистых удобрениях должны быть приняты все меры к усилению травосеяния и расширению культуры болот. Энергичное их введение в крестьянское хозяйство, настоятельно рекомендуемое столь авторитетными агрономами, как проф. Д. И. Прянишников ¹⁾, требует помимо деятельной пропаганды снабжения деревни достаточным количеством семян вики, клевера, люпина, сераделлы и прочих бобовых растений.

Все перечисленные до сих пор источники связанного азота даже при полном их использовании смогут удовлетворить лишь незначительную часть общей потребности в нем отечественного земледелия и промышленности, в виду чего большой недостаток в азотных продуктах сможет быть удовлетворен только путем промышленной *фиксации атмосферного азота*.

¹⁾ Технические мероприятия к поднятию земледелия в так наз. промышленной полосе. Ред. Изд. Отд. ВСНХ, Москва, 1920 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр
Предисловие А. Мозера	3
Предисловие К. Кайзера	5
Условные обозначения и сокращения в тексте	8

Часть первая

Проф. К. Кайзер

Связанный азот, его значение и источники. Основы способов фиксации атмосферного азота.

Введение	9
Глава I. Значение азота в природе и сельском хозяйстве.	
1. Круговорот азота в природе	12
2. Роль бактерий в распаде и синтезе азотистых соединений. Зеленое удобрение	20
Глава II. Природные источники связанного азота.	
1. Чилийская селитра	33
2. Гуано	41
3. Азот топлива	43
Глава III. Фиксация атмосферного азота.	
1. Соединение азота с кислородом. Синтез азотной кислоты.	—
Теория сжигания азота 48. Практика сжигания азота 65.	
2. Соединение азота с водородом. Синтез аммиака.	86
3. Соединение азота с углем и карбидом. Кальций-цианамид	97

Часть вторая

Проф. А. Мозер

Азотная промышленность, ее развитие и современное положение. Источники связанного азота в России и пути к их использованию.

Стр.

Глава I. Успехи техники в производстве азотных продуктов за последнее десятилетие.

1. Получение элементарного азота и его использование 109
2. Утилизация азота топлива 111
3. Фиксация атмосферного азота. 114
Дуговой способ 114. Кальцийцианамид 116. Синтез аммиака 117. Цианистый способ 120. Сравнение отдельных способов 122.
4. Переработка аммиака в азотистые удобрения и азотную кислоту 123
Новые азотистые туки 123. Контактное окисление аммиака в азотную кислоту 126.

Глава II. Азотная промышленность, ее значение и положение в иностранных государствах.

1. Состояние азотной промышленности до Европейской войны 130
Производство азотных продуктов 130. Потребление азотных продуктов 133. Азотистые удобрения и урожайность 135.
2. Развитие азотной промышленности во время войны 138
Рост фиксации атмосферного азота 142.
3. Современное положение азотной промышленности 144

Глава III. Азотный вопрос в России.

1. Производство и потребление азотных продуктов в стране 147
2. Потребность в азотистых удобрениях 150
3. Отечественные источники связанного азота и возможности их использования 153

НАУКА и ТЕХНИКА

Серия научно-популярных книг под редакцией проф.
Н. Н. Андреева и проф. **Л. П. Лебедева**.

Ознакомление широких кругов населения с основами различных отраслей научного знания и в особенности их практическим применением во всех областях техники является самой насущной потребностью еще неустроенной, но уже возрождающейся из огня революции России. Удовлетворение этой потребности есть цель предлагаемой серии книг. Простота изложения, устранение излишних математических формул, наглядность, сообщаемая обилием рисунков и чертежей—вот условия, которые должны открыть серии доступ к любознательности лиц, жаждущих знания. Каждая книга будет представлять законченное целое. Вся серия будет стремиться стоять на уровне современного грандиозного размаха науки и техники, который наблюдается в странах Западной Европы и Америки, и держать русского читателя в курсе новейших достижений в этой области.

В издании принимают участие: проф. **В. И. Пришлецев**, проф. **С. И. Вавилов**, проф. **Г. В. Вульф**, проф. **Н. А. Изгарышев**, проф. **К. А. Леонтьев**, проф. **А. Э. Мозер**, **Б. А. Введенский**, **В. А. Корчагин** и многие другие.

Вышли из печати и находятся в продаже следующие выпуски серии „**Наука и Техника**“.

- 1) Проф. **Н. Н. Андреев**—Энергия и законы ее использования.
- 2) Проф. **К. А. Леонтьев**—Температура и ее измерение.
- 3) Проф. **Г. В. Вульф**—Жизнь кристаллов.

Печатаются и в непродолжительном времени поступят в продажу следующие выпуски серии „**Наука и Техника**“.

- 1) **Б. А. Введенский**—Постоянные магниты и их изготовление.
- 2) Проф. **Н. А. Изгарышев**—Болезни металлов и способы их сохранения.
- 3) Проф. **В. И. Пришлецев**—Учение о погоде и ее предсказании.
- 4) Проф. **П. П. Лебедев**—Популярная химия.
- 5) Проф. **С. И. Вавилов**—Действие света.

Кроме того печатаются следующие книги:

Проф. **А. М. Беркенгейм**—Основы теоретической химии.
Проф. **В. И. Пичета**—Источники и историография русской истории.
Избранные русские народные сказки для детей под ред. **Н. В. Шарова**.



НА СКЛАДЕ
ВЫПУСКОВ
"НАУЧНАЯ КНИГА"
МОСКВА, Моховая 22.

КООПЕРАТИВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ

МОСКВА — 1922.

Спиридоньевская, Георгиевский пер., д. № 19, кв. 11. Тел. 5-23-62.