

Большая советская энциклопедия (БСЭ), первое издание, **1926**, том 1, стр. 736-743 (раздел статьи АЗОТ)

II. Добывание и использование азота.

Несмотря на то, что А. относится к числу самых распространенных в природе элементов, только в последнее время научились использовать свободный А. Еще недавно вся огромная потребность сельского хозяйства и техники в соединениях А. покрывалась прямо или косвенно за счет А. растительных и животных организмов. В развитии индустрии А. можно различать три периода.

Первый период характеризуется добыванием селитры из почвы и гниющих животных или растительных остатков. Образование селитры при процессе гниения происходит след. обр.: А., содержащийся в белковых соединениях в растительных и животных организмах, при гниении, под действием микроорганизмов, переходит в соли аммония, к-рые потом другими микро-организмами окисляются сначала в соли азотистой, а потом азотной кислоты. Применение селитры для изготовления горючих смесей было известно, повидимому, уже в 7 в. Широкое применение селитры получила в 14 в. после того, как всюду научились пользоваться порохом. В это время и позже все растущий спрос на селитру покрывался за счет селитры, к-рую особые сборщики собирали со стен и полов в хлевах, сараях и пр., и выщелачиванием содержащей селитру почвы. В 17 и 18 вв. стали строить т. н. селитреницы, большие сараи, в к-рых складывались и подвергались гниению разнородные содержащие А. отбросы.

Второй период начинается с появления в Европе чилийской селитры. Залежи азотнокислого натрия в Южн. Америке, образовавшиеся, при еще не вполне выясненных условиях, от гниения ранее живших организмов, были открыты в 18 в., но только в 19 в., в особенности после того, как научились переводить чилийскую селитру NaNO_3 взаимодействием с хлористым калием в калийную селитру KNO_3 (чилийская селитра вследствие своей гигроскопичности не может быть непосредственно использована для изготовления пороха), начался массовый ввоз чилийской селитры в Европу. К этому же времени относится начало широкого применения селитры для удобрительных целей, к-рое развилось, в значит. степени, под влиянием работ знаменитого немецкого химика Либиха. В последние годы перед империалистской войной 75 — 80% мировой добычи селитры шло на удобрение. С развитием химической промышленности все более и более возрастал также спрос на азотную кислоту, необходимую для получения серной кислоты, красок и в особенности взрывчатых веществ. Азотная же кислота (HNO_3) до недавнего времени получалась исключительно из селитры действием на нее серной кислоты, по уравнению: $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$.

О быстром росте добывания чилийской селитры дает представление следующая таблица:

Д о б ы т о т о н н			
1825.....	935	1917.....	3.010.000
1870.....	136.000	1920.....	2.535.000
1890.....	1.035.000	1923.....	2.463.000
1910.....	2.645.000		

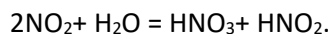
К концу 19 в. возник вопрос о последствиях возможного истощения залежей селитры в Чили. Если первые расчеты в этом смысле и были слишком пессимистическими, все же они сыграли огромную роль, как толчок к поискам новых методов получения соединений А. Другим

важнейшим источником связанного азота является в последние десятилетия коксовое топливо. При процессе сухой перегонки каменного угля, с целью получения светильного газа или кокса, часть содержащегося в каменном угле азота выделяется в виде аммиака, улавливаемого водой. При этом получается т. н. аммиачная вода, из которой аммиак затем отгоняется и поглощается серной кислотой, образуя сернокислый аммоний [сульфат аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]. При этом процессе утилизируется, однако, только ок. 1/6 содержащегося в угле азота, так что одна тонна угля дает 10 — 15 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Более высокие выходы получаются при неполном сгорании угля при возможно низкой температуре и в присутствии избытка водяного пара (способ Монда); при этом из тонны угля получается свыше 30 кг сульфата аммония. Аналогичными способами может быть утилизирован азот торфа, угольных отбросов и горючих сланцев. В 1913 мировая добыча сульфата аммония достигала 1.610.000 т, с содержанием 322.000 т азота, против 2.400.000 т селитры, с содержанием в 392.000 т азота. Почти все это количество тратилось в качестве удобрения. Однако, т. к. сульфат аммония является только побочным продуктом при производстве кокса, светильного и генераторного газов, то производство его не могло расти с той быстротой, с какой возрастал спрос на связанный азот в мировом хозяйстве. Это обстоятельство, вместе с опасениями немецких химиков перед последствиями возможного прекращения подвоза чилийской селитры в Германию в случае войны, и привели к осуществлению, в промышленном масштабе, способов связывания атмосферного азота, которыми и характеризуется третий период.

Важнейшие из этих способов следующие:

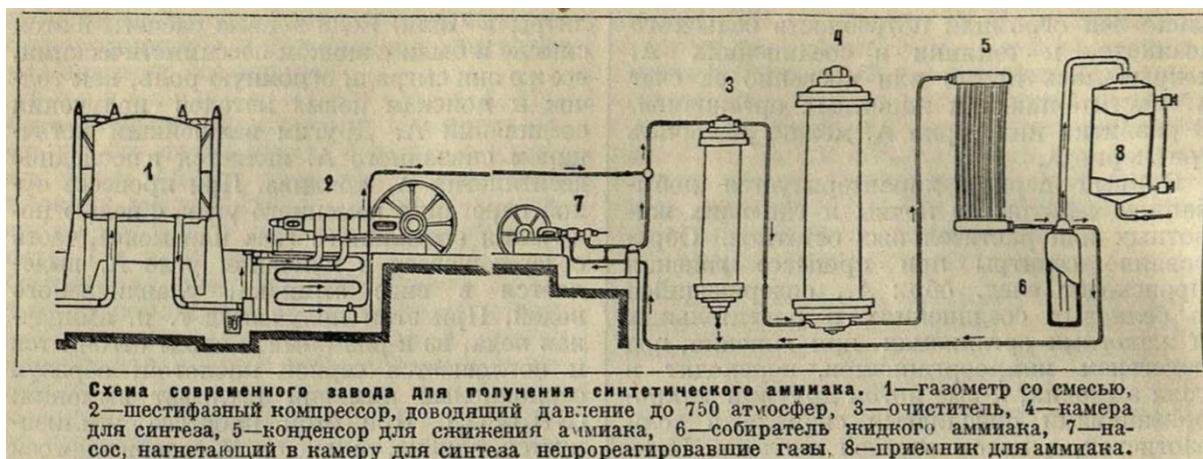
- 1) **Дуговые способы.** При очень высоком нагревании воздуха он сгорает, с образованием окиси азота: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$

При низкой температуре окись азота переходит в двуокись $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, а двуокись с водой дает смесь азотной и азотистой кислот:

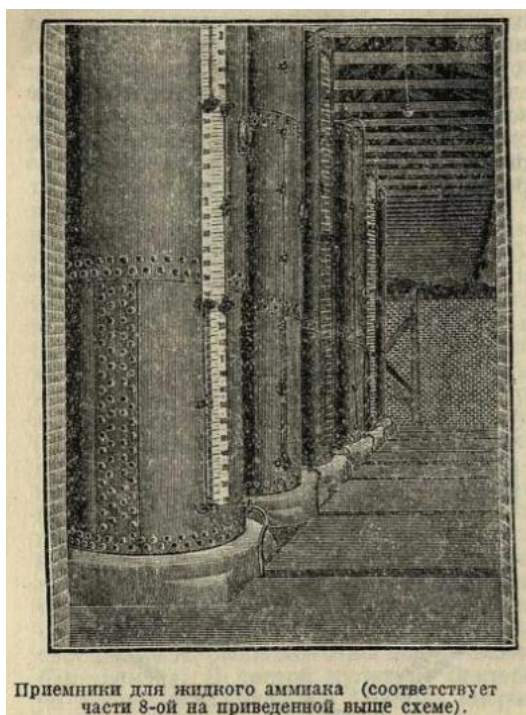


Явление это было открыто еще Кавендишем (1781), который наблюдал, что при проскакивании электрической искры через влажный воздух образуется азотная кислота. Первая из указанных реакций обратима, т. е. может идти как в сторону образования, так и в сторону распада окиси азота; при каждой температуре равновесию будет соответствовать определенная концентрация окиси азота, причем, т. к. образование окиси азота связано с поглощением тепла, то концентрация ее будет тем выше, чем выше температура. Другим важным фактором является скорость реакции. Очевидно, что для получения окиси азота недостаточно нагреть воздух до очень высокой температуры, а нужно еще быстро охладить его потом, чтобы установившееся при высокой температуре равновесие не сместилось бы невыгодным образом, иначе говоря, чтобы образовавшаяся окись азота не успела распасться. На практике это достигается просасыванием воздуха через пламя вольтовой дуги. Из многочисленных предложенных способов опишем только способ Биркеланда-Эйде.

достигает достаточных для практического применения реакции значений только при таких высоких температурах, при к-рых аммиак практически нацело распадается. Габеру удалось найти катализаторы (сначала редкие металлы, как осмий, уран, впоследствии, гл. обр., железо с различными примесями) настолько активные, что в их присутствии реакция идет с доста- точной скоростью уже при $500^{\circ} - 600^{\circ}$; после того как были преодолены затруднения, связанные с сооружением аппаратуры, выдерживающей при таком нагревании давление в 200 атмосфер (в наст. время в способе Клода, к-рый является модификацией способа Габера, давление доведено до 1.000 атмосфер), способ Габера получил в 1913 техническое осуществление.



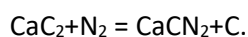
При этом способе после охлаждения прореагировавшей смеси А. с водородом, аммиак может быть выделен в жидком виде или поглощен водой, а оставшиеся несвязанными А. и водород возвращаются снова в производство.



Необходимый А. получается из воздуха или различными методами из генераторного газа и продуктов его сгорания. «Баденская Анилиново-Содовая фабрика» применяет для получения реакционной смеси следующий метод (Боша). Смесь генераторного и водяного газов, состоящая из окиси углерода, А., водорода и водяных паров, пропускается при 500° над катализатором ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$); при этом происходит реакция, по уравне- нию: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Образующаяся углекислота легко удаляется из смеси, так что остаются только А. и водород. Детали способа Габера стали известны только после империалистской войны, когда, на основании Версальского договора, заводы «Баденской Анилиново-Содовой фабрики» были открыты для осмотра особой комиссией союзников. В настоящее время этот способ имеет наибольшее значение из всех синтетических методов; кроме Германии, он применяется во Франции и в Италии; по этому способу в 1918 было добыто 105.000 т, а в 1923 250.000 т связанного А. Осуществление способа Габера является несомненно одной из величайших побед современной науки и техники и прекрасным примером плодотворности применения к техническим проблемам теоретических данных.

3) **Цианамидный способ** (Франк и Каро). При нагревании в атмосфере А. карбида кальция (CaC_2) до 1.000° происходит реакция по формуле:

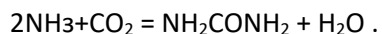


Образующееся соединение CaCN_2 (к-рое можно рассматривать как кальциевую соль амида цианисто-водородной кислоты) называется цианамидом кальция; оно получило широкое практическое применение как в качестве удобрения (т. к. содержащийся в нем А. хорошо усваивается растениями), так и для получения аммиака, по реакции:

$\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$, к-рая легко идет при $110^\circ - 115^\circ$ под действием водяных паров. Получение цианамидов кальция ведется в железных ретортах, к-рые наполняются мелко раздробленным карбидом кальция. При этой реакции выделяется тепло, к-рое в печах современной конструкции используется для поддержания необходимой для хода реакции температуры. Индустрия цианамидов кальция получила чрезвычайно большое развитие как в Зап. Европе (Германия, Норвегия, Италия, Франция), так и в Америке, но в последнее время уступает первенство производству аммиака из элементов. В 1918 по этому способу было добыто 204.000 т связанного А., а в 1924 ок. 140.000 т.

Всеми синтетическими способами в 1918 было добыто 389.000 т связанного А., что составляет 31,6% всей мировой добычи А., в 1923 410.000 т или 42,3% (в 1924 ок. 500.000 т). Несомненно, что в дальнейшем величина этого отношения еще более возрастет. — Нам остается еще коснуться современных методов переработки аммиака, получающегося по одному из синтетических методов, или из аммиачной воды. Наряду с сернокислым аммонием в наст. время применяется хлористый аммоний (NH_4Cl), к-рый может быть получен по реакции Сольвэ, применявшейся уже давно для получения соды: $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$.

Другим продуктом, к-рый может также быть применен в качестве удобрения, является мочевины. Мочевина получается из аммиака действием углекислоты под давлением при темп. ок. 150° :



Производство синтетической мочевины, к-рое возникло в течение последних лет, вероятно сильно возрастет в будущем. Огромное значение имеет получение из аммиака азотной кислоты, процесс, без к-рого Германия во время войны не могла бы производить взрывчатые вещества. Как показал В. Оствальд, при быстром пропускании смеси аммиака с воздухом над платиной, нагретой до 400° , аммиак сгорает, при чем образуется сначала NO (и вода); NO с избытком кислорода дает NO_2 , а из последнего, как при дуговых способах, получается азотная кислота. По этому способу во время войны готовилась азотная кислота и у нас; производство это, прекратившееся в 1918, в наст. время восстановлено. «Баденская Анилиново-Содовая Фабрика» вместо платины в качестве катализатора для окисления аммиака применяет окись железа.

Значительная часть полученной т. о. азотной кислоты идет на приготовление азотнокислого аммония (аммиачной селитры), входящего в состав многих взрывчатых веществ.

Лит.: Сапожников, А., Азотная кислота и селитра из воздуха. Пгр., 1917; К а й з е р, К. и Мозер, А., Азот воздуха и его пспользование, М., 1922; Труды комиссии по связанному азоту, 1—6, Научн. Хим. Техн. Изд. НТО ВСНХ; Мозер, А., К проблеме развития азотной промышленности в России. «Журн. Хим. Пром.», т. 1, 1 925; B. Waeser, Stickstoffindustrie, Dresden and Leipzig, 1924; Eucken, Stickstoffversorgung der Welt. Stuttgart, 1921; Waeser, Luftstickstoffindustrie, Leipzig, 1922.

А. Фрумкин.