

УДК 661.665

Гринь С.О., Кузнецов П.В., Казаков В.В.

РОЗРОБКИ ВЧЕНИХ ПРО ФІКСАЦІЮ АТМОСФЕРНОГО АЗОТУ В 20-ТІ РОКИ ХХ СТОЛІТТЯ

Дано оцінку стану пошуків учених перших шляхів фіксації атмосферного азоту: способу добування сполук нітрогену в полум'ї електричної дуги, ціанамідного та синтезу аміаку. Показано, що економічність синтезу аміаку дозволила на початку 20-их років ХХ ст. посісти провідне місце в азотній промисловості й одержувати хімічні речовини, які містять нітроген.

Вступ

Основною складовою живого на Землі – від бактерій до людини – є білок, який має близько 13–16 % азоту. Він також складова частина атмосферного повітря, в якому об'ємна частка його складає 78,16 %. Над кожним гектаром земної поверхні знаходиться 80 тис. т молекулярного азоту. Але тварини й рослини не можуть засвоювати безпосередньо азот із повітря, виняток складають бактерії, які розвиваються на коренях бобових рослин. Безжиттєвим називається цей газ, котрий найбільш поширений у природі, молекула якого має два атоми нітрогену. Основна маса рослин отримують сполуки нітрогену з ґрунту, який поступово втрачає його і запаси якого поповнюються внесенням добрив. Д.І. Менделєєв у своїй праці “Основы химии” писав “Так как азотистые вещества играют весьма важную роль в жизни, то вопрос о способах превращения азота воздуха в почвенные азотистые соединения представляют великий теоретический и практический интерес” [1–3]. Знайдення шляхів фіксації атмосферного повітря, спроба скопіювати в природі одержання нітрогену знаходило втілення в пошуках учених ще на початку ХХ століття. Тому так необхідно, розглядаючи історію науки про технологію зв'язаного азоту, оцінити діяльність науковців, важливих їх відкриттів, внесок кожного фахівця починаючи з цього часу. Робились певні спроби різними авторами у цьому напрямку, але детальна історія даної науки ще не написана, а є окремі аналітичні роботи щодо історичного розвитку окремих хімічних сполук, а саме NH_3 , NO , HNO_3 , HCN та ін. Слід відзначити, що більш-менш ґрунтовні праці щодо проблеми зв'язаного азоту з'явилися у 50–60-ті роки ХХ ст. Тільки у цей історичний час науковці змогли дати аналіз історії розвитку виробництва окремих речовин. Фахівці показали, що проблема одержання хімічних сполук азоту є дуже важливою для розвитку людства, тому що люди навчались використовувати азотні сполуки з дуже далеких часів.

Мета й завдання дослідження

Метою досліджень є вивчення джерел для історіографічного аналізу, які розглядають праці про технологію зв'язаного азоту в історичному аспекті. Як і будь-яка інша галузь, технологія зв'язаного азоту, має свій початок, коли у 1901 р. норвезьким теоретиком К. Біркеландом у співробітництві з інженером С. Ейде було здійснено одержання оксидів азоту при сполученні азоту з киснем за допомогою електричної дуги. Надалі розробка методів фіксації азоту продовжувалась іншими способами і тому так важливо здійснити аналіз науково-обґрунтованих праць відомих фахівців у даній галузі.

Викладення основної частини дослідження

У 1772 р. англієць Данієл Резерфорд виявив, що повітря, яке залишилось після життєдіяльності тварин, не підтримує горіння та дихання. Цей газ він назвав отруйним або зіпсованим повітрям, а Антуан Лоран Лавуаз'є запропонував назвати цю частину повітря азотом (від грецького слова "а" – заперечення та "зоє" – життя). Але всупереч своїй назві азот необхідний для життя організмів. Установлено, що нітроген є складовою частиною кожної молекули, кожної клітини організму, незалежно від того, чи це є невагома бактерія, чи багатотонний синій кит. Сполуки азоту відіграють важливу роль у житті живих організмів.

Проблемою зв'язаного азоту є те, що природних запасів сполук азоту майже не має, тому що усі азотнокислотні солі добре розчиняються у воді, легко вимиваються опадами і виносяться в океан. Значні природні запаси натрієвої селітри NaNO_3 у Чилі і калійної – в Індії дуже інтенсивно розроблялись і повинні були до кінця XIX ст. повністю вичерпатись. Англійські вчені Т. Гекелі у 1887 р. і В. Крукс у 1898 р. прогнозували близьку небезпеку всесвітнього голоду, який повинен розпочатися після 1930 р., коли, за їх підрахунками, вичерпаються запаси селітри в Чилі [1,2]. Учені К.А. Тімірязєв, М.М. Жаворонков [1–3] довели неспроможність прогнозів англійських учених та, відзначаючи велике значення мінеральних добрив та прогрес їх виробництва в промисловості, показали, що при використанні досягнень науки й техніки життєві ресурси людства практично невичерпні.

З життєдіяльністю бактерій, які знаходяться в ґрунті, пов'язана біологічна фіксація атмосферного азоту. Ці організми перетворюють молекулярний азот у хімічні сполуки з високим умістом азоту. Ще в 1865 р., досліджуючи бобові рослини, М.С. Воронін виявив такі мікроорганізми, які за рік можуть збагачувати ґрунт зв'язаним азотом до 150 кг на 1 га. На початку XX ст. М.В. Байериком знайдено азотобактерії, які можуть дати до 50 кг зв'язаного азоту на 1 га ґрунту за рік. С.І. Виноградський виділив із ґрунту бактерії, які окислюють NH_3 і його солі в нітрати. Початок науковому розвитку біологічного методу зв'язування азоту покладено вченими К.А. Тімірязєвим, Д.М. Прянишниковим, М.В. Федоровим та іншими дослідниками [1,4,5]. У подальших дослідженнях М.І. Вольським, О.М. Несмеяновим, О.О. Ничипоровичем, С.І. Вольфовичем встановлено властивість вищих рослин засвоювати азот повітря, загальну кількість зв'язаного азоту, одержаного біологічним методом (1–2 млн. т за рік), недоліки цього методу. Основними недоліками біологічного методу фіксації атмосферного азоту є дуже мала швидкість утворення хімічних сполук азоту, мала їх кількість, неможливість виділити сполуки в чистому вигляді із ґрунту та ін.

Технічний метод фіксації атмосферного азоту усуває ці недоліки, характеризується бурхливими темпами розвитку, одержанням мінеральних добрив із високим умістом азоту, має цікаву історію зародження та розвитку. Цей метод має важливе значення для розвитку хімічної промисловості, підвищення обороноздатності країни й задоволення побутових і харчових потреб населення. Основними продуктами азотної промисловості є NH_3 , HNO_3 , NO_2 , N_2O_4 , мінеральні добрива NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , KNO_3 , CaCN_2 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та ін. Використовують HNO_3 для одержання вибухових речовин тротил, мелініт, гексоген, ксиліл, тетрил, нітрогліцерин, нітроцелюлозу тощо. Майже всі азотні добрива є похідними NH_3 або HNO_3 та оксидів азоту. Слаборозчинне азотне добриво оксамід $(\text{CONH}_2)_2$ одержують із синильної кислоти HCN або ціану C_2N_2 . Концентрована азотна кислота і рідкі оксиди азоту використовують у ракетній техніці як окислювач палива. Синильна кислота застосовується для одержання нітроакрилу і його похідних, виробництва штучного волокна типу "Нітрон" [1,2,6].

Швидкий розвиток технічного методу фіксації азоту повітря неможливий без глибоких наукових досліджень фізичних і хімічних властивостей азоту і його сполук. У хімічному відношенні азот при звичайних умовах – інертний двоатомний газ. Для того щоб N_2 вступив у реакцію з іншими речовинами, необхідно прикласти велику кількість енергії (941,4 кДж/моль). Дослідження багатьох учених було спрямовано на руйнування потрійного зв'язку в молекулі азоту з утворенням атомарного азоту N , який легко вступає в реакцію з іншими сполуками.

Історія розвитку азотної промисловості бере свій початок у 1781 р., коли Г. Кавендіш відкрив явище утворення NO , NO_2 при пропусканні електричних розрядів через повітря. Після цього французька дослідниця Лефевр отримала перший патент на одержання оксидів азоту цим способом і виробництво з них нітратів і нітритів. Практичне впровадження для технічної реалізації цього методу з'явилося тільки наприкінці XIX ст. з появою можливості одержання дешевої електричної енергії з використанням гідравлічних станцій. Це були разючі результати наукової творчості вчених, коли з повітря та енергії отримували азотну кислоту, оксиди азоту, мінеральні добрива. За допомогою розробок науковців Бредлея, Ловджоя, К. Біркелянда, С. Ейде, О.І. Горбова, В.Ф. Міткевича та ін. у 1902–1909 рр. було розроблено промисловий дуговий метод фіксації атмосферного азоту. Головною проблемою цієї технології була конструкція печі, де під дією електричної дуги азот і кисень повітря перетворювались в NO при високій температурі близько 2500 К. Ці проблеми частково вирішили О.І. Горбов і В.Ф. Міткевич, які запропонували оригінальну конструкцію апарату з використанням воронкоподібної форми полум'я електричної дуги та швидке охолодження продуктів реакції у холодильнику, що дозволило одержати в газі після синтезу найбільшу концентрацію оксидів азоту – до 2,5 % [1–3, 7]. Теоретично при витраті 1 кВт·г енергії повинно одержуватись 2,5 кг HNO_3 , але фактичний вихід HNO_3 складав лише 55–80 г. Загальні витрати енергії на 1 т зв'язаного азоту за дуговим методом сягають 70 тис. кВт·г (252000 МДж) або при перерахунку на умовне паливо 64 т. Еквівалентні витрати енергії при зв'язуванні атмосферного азоту в NH_3 у 5–10 разів менше. Загальна кількість виробництва азотних добрив, одержаних із використанням електричної дуги у 1925 р., досягла майже 35 тис. т/рік у перерахунку на чистий азот і у зв'язку з появою більш екологічних технологій почала зменшуватись [156]. Дуговий спосіб у промисловому виробництві застосовувався до 1932 р., коли його замінив більш економічний спосіб – фіксація зв'язаного азоту через ціанамід кальцію $CaCN_2$ [1,7,9].

У 60–80-ті роки XX ст. учені Радянського Союзу провели всебічні, глибокі і цікаві дослідження з одержання оксидів азоту в електричних розрядах та низькотемпературній плазмі прямим окисненням азоту: М.І. Кобозев, Є.М. Єрьомін, С.С. Васильєв, К.М. Мочалов, Т.В. Заболоцький, М.І. Некрасов, Л.С. Полак, В.Д. Пархоменко, В.С. Щипачов, С.Н. Ганз, П.Г. Сорока, П.М. Цибульов та ін. [5,10,11]. Проведені наукові пошуки та екологічний аналіз показує, що при певних умовах економічного розвитку ці технології можуть бути конкурентоспроможними аміачному способу.

Разом із розробкою дугового методу фіксації атмосферного азоту проводились дослідження з фіксації зв'язаного азоту через ціанамід кальцію $CaCN_2$, який був відкритий Г. Майєром ще в 1878 р. [1]. У 1895–1988 рр. А. Франк і Н. Каро досліджували нові способи одержання ціанідів для використання їх при вилученні золота й срібла з руди. При цьому вони встановили, що при високій температурі карбід барію поглинає азот з утворенням спочатку ціаніду, а потім ціанаміду барію. При цьому дослідники з'ясували, що технічний карбід кальцію також поглинає азот при 1300–1400 К з утворенням $CaCN_2$ [1,8]. А. Франк з'ясував, що при взаємодії ціанаміду кальцію з перегрі-

тою парою утворюється аміак, а у 1910 р. запропонував застосовувати CaCN_2 як азотне добриво (хімічно чистий CaCN_2 має 34,98, а технічний продукт – 18,6–22,8 % азоту) [1,6,8]. У 1905 р. перша промислова установка була побудована в Італії й метод фіксації атмосферного азоту через CaCN_2 почав швидко поширюватись у всіх країнах. Уже в 1910 р. ціанамід кальцію за цією технологією був реалізований у промисловості в Німеччині, Італії, Канаді, Франції, Норвегії, Японії і загальна потужність складала 20 тис. т CaCN_2 у рік, а через три роки виросла до 100 тис. т/рік і збільшилась кількість країн, котрі випускали ціанід кальцію (Швеція, Югославія, Швейцарія) [8,12]. Стрімкий розвиток виробництва CaCN_2 пояснювався двома причинами: використання продукту для одержання NH_3 і безпосереднє використання його в якості азотного добрива. Динаміка світового виробництва CaCN_2 характеризується нерівномірністю його зростання. Так, якщо світове виробництво у 1932 р. становило всього 118 тис. т, то в наступні роки у зв'язку з розширенням його застосування в сільському господарстві виробництво CaCN_2 знову збільшується й уже в 1938–1939 рр. потужності сягали 443 тис. т/рік (у перерахунку на азот) [12]. Метод фіксації атмосферного азоту через CaCN_2 виявився в 3–4 рази більш економічним, ніж дуговий метод.

У СРСР виробництво CaCN_2 почалось у роки першої п'ятирічки. У 1928–1932 рр. на Чернореченському й Караклиському хімічних заводах було побудовано більше 300 ціанамідних печей системи Франко-Каро. Але ці печі мали невелику потужність, працювали періодично, низький коефіцієнт використання початкової сировини та малу концентрацію зв'язаного азоту в кінцевому продукті. Тому в 1950–1952 рр. були створені нові конструкції печей на Кіровокаанському хімічному заводі, які відрізнялись геометричними й технологічними параметрами, мали високу потужність і кращі техніко-економічні показники [8,13]. На заводі було побудовано 110 печей нової конструкції, що дозволило повністю забезпечити потреби в CaCN_2 .

Незважаючи на те, що класичний спосіб одержання CaCN_2 на протязі майже століття залишався без змін, цей процес у теперішній час фізично й морально застарів. Створення нових виробництв на базі існуючого методу недоцільно як з економічних, так і технічних міркувань. У зв'язку з цим в останні десятиріччя йдуть пошуки більш економічних шляхів і методів одержання CaCN_2 і його похідних. Так, цілком перспективним є комбінований метод виробництва аміаку, ціанаміду кальцію і вільного ціанаміду, а також способи з використанням низькотемпературної плазми. Тільки при розробці нової технології одержання CaCN_2 та значному зменшенню енергетичних витрат, а також більш високим умістом зв'язаного азоту, його виробництво може розвиватися. При цьому CaCN_2 може використовуватись в якості високоефективного азотного добрива для кислих ґрунтів [1,8].

Одними з найскладніших і найважливіших досліджень з історії розвитку прикладної хімії були дослідження з одержання NH_3 з елементів N_2 і H_2 та його окиснення до оксидів азоту і HNO_3 . Аміак на початку XIX ст. одержували в обмеженій кількості з різних сполук. З розвитком металургійного виробництва зростала потреба коксу, а при коксуванні вугілля під час обробки його високою температурою (1173–1373 К) у відсутності повітря утворювались кокс, рідкі продукти та коксовий газ, який уміщує до 4,0–4,3 кг NH_3 на тону коксу [1,3,8]. Вилучення аміаку з коксового газу розпочалось у другій половині XIX ст. Абсолютна кількість NH_3 , що одержували при коксуванні вугілля, зростала щорічно в залежності від розвитку чорної металургії. Наприклад, виробництво коксу в усьому світі становило біля 310 млн. т, при цьому було отримано 1,33 млн. т коксохімічного аміаку [8]. Але, незважаючи на стрімке зростання коксового виробництва, кількість отриманого NH_3 разом із чилійською селітрою була дуже незначною для

задоволення потреб промисловості і сільського господарства азотними сполуками. У Росії лише з 1910 р. почали установлювати печі рекуперації продуктів коксування. У 1913 р. працювало 848 таких печей, котрі виробляли 1,273 млн. т коксу та 16,2 тис. т 25 %-ного розчину аміачної води, із якої було одержано 13,5 тис. т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і 1267 т NH_4OH [8,14]. Коксохімічний аміак і сьогодні використовують у промисловості, оскільки він має низьку собівартість, але його кількість у загальному об'ємі незначна і залежить від роботи металургійної промисловості.

З кінця XIX ст. розпочинаються пошуки шляхів одержання аміаку безпосередньо з азоту й водню. На протязі XIX ст. було проведено безліч досліджень у цьому напрямку, які виявились невдалими. Так, ще в 1839 р. Ф. Кюльман безуспішно намагався синтезувати NH_3 з елементів методом пропускання N_2 і H_2 через розжарену губчасту платину. Багато вчених спостерігали утворення слідів NH_3 при пропусканні електричного струму через суміш азоту й водню. Англійські хіміки В. Рамзай і С. Юнг у 1884–1886 рр. дослідили дисоціацію NH_3 при високих температурах і атмосферному тиску і з'ясували, що при цих умовах і будь-якому часі перебування в реакційній зоні NH_3 не розкладається повністю на елементи, що показувало на зворотність реакції. Вони зробили висновок, що синтез NH_3 практично здійснити неможливо, оскільки при температурі нижче 1273 К взаємодії поміж N_2 і H_2 не спостерігається, а при більш високих температурах NH_3 майже повністю дисоціює на елементи [1,8]. Наступні дослідження вчених А. Ле Шательє, Ф. Габера і В. Нернста доказали помилковість і неспроможність доказів попередників.

А. Ле Шательє першим звернув увагу на зворотність реакції синтезу NH_3 і сприятливий вплив тиску на зміщення рівноваги реакції у бік підвищення концентрації NH_3 . У 1901 р. він зробив спробу експериментально підтвердити перевірку свого принципу, але досліди було зупинено через вибух установки. Базуючись на проведених дослідах, А. Ле Шательє одержав патент на спосіб одержання NH_3 методом вибуху суміші H_2 і N_2 повітря під тиском 10,1 МПа [8].

У 1903 р. розпочав дослідження реакції синтезу NH_3 німецький учений Ф. Габер, виконуючи завдання промисловості. У 1904 р. він надрукував перше повідомлення щодо рівноваги синтезу NH_3 при атмосферному тиску й температурах 973–1293 К [15]. Дещо пізніше В. Нернст розрахував за термодинамічними даними константи рівноваги цієї реакції [16], які суттєво відрізнялись від констант Ф. Габера. Тоді знову були проведені експериментальні дослідження рівноваги реакції В. Нернстом і Г. Юстом при 5,1–7,1 МПа і температурі 958–1313 К [17], а Ф. Габером і Р. Ле-Россіньолом – при 3,0 МПа і 834–1247 К, результати яких було опубліковано в 1908–1910 рр. [17]. Ф. Габер і В. Нернст у ці роки встановили точніші константи рівноваги реакції синтезу NH_3 .

Ураховуючи принцип Ле Шательє про зміщення рівноваги під дією зовнішнього середовища, правило фаз Гіббса, яке вказує на необхідність врахування трьох ступенів свободи реакції синтезу NH_3 , учені прийшли до висновку про необхідність проведення синтезу NH_3 під високим тиском. Застосування високого тиску мало вирішальний вплив на рівновагу реакції й підвищення продуктивності установок. Спираючись на результати дослідження Ф. Габера, К. Боша, А. Мітташа та їх співробітників були з'ясовані оптимальні умови синтезу NH_3 під тиском 20,2 МПа і температурі біля 823 К, запропонована замкнута циркуляційна система синтезу, відкрито активні каталізатори процесу, розроблено дослідний реактор, на якому в 1910 р. була доказана принципова ймовірність промислового виробництва синтезованого NH_3 . У 1912 р. у Людвінгсгафені (Німеччина) була побудована і введена в дію дослідна промислова установка потужністю біля 1 т NH_3 на добу. Перша промислова установка синтезу аміаку за методом Габе-

ра й Боша була запущена в 1913 р. в Оппау потужністю 25 т NH_3 на добу. У кінці 20-х років виробництво було доведено до 400 т/добу. Другий великий завод синтезу NH_3 був побудований у Мерзебурзі (1916 р.) потужністю 400 т/добу, а до кінця 20-х років була збільшена до 800–1000 т/добу [8].

До кінця Першої світової війни Німеччина залишалась єдиною країною, яка здійснила промислове виробництво синтезованого NH_3 з елементів. Але широкі наукові пошуки вирішення цієї проблеми здійснювались у багатьох країнах із залученням відомих учених. Після закінчення війни ще більше розгорнулись дослідження з фіксації атмосферного азоту, у тому числі і в Росії. Але громадянська війна, інтервенція іноземних держав та зруйнована економіка затримали розвиток наукових досліджень і створення промислового виробництва аміаку.

Висновок

Промисловий метод фіксації атмосферного азоту характеризується бурхливими темпами розвитку, одержанням мінеральних добрив із високим умістом азоту. Цей метод має важливе значення для розвитку хімічної промисловості, підвищення обороноздатності країни, задоволення побутових і харчових потреб населення. Промислове виробництво продуктів зв'язаного азоту безпосередньо залежало від участі держав світу у військових діях та війнах, тому що головним використанням сполук азоту було їх застосування для виробництва вибухівки, пороху, боєприпасів. Вирішення проблеми зв'язаного азоту для людства також вирішувало б проблему харчування, оскільки азотні добрива сприяють підвищенню урожайності сільськогосподарських рослин. Аналізуючи велику кількість публікацій та праць учених про розвиток виробництва сполук азоту, необхідно відзначити, що в 20-ті роки ХХ ст. ще не було системної та повної історії створення, становлення та розвитку технології зв'язаного азоту. Робились певні спроби різними авторами в цьому напрямку і тільки в теперішній час науковці мають можливість дати історичний аналіз технології окремих речовин.

Аналіз літературних джерел дозволяє дійти висновку, що не було обґрунтованої періодизації, яка б ураховувала всі можливі взаємозв'язки і детальної історії технології зв'язаного азоту.

Література

1. Атрощенко В.І. Проблема зв'язаного азоту. – К.: Знання, 1969.– 47 с.
2. Курс технологии связанного азота / Под ред. В.И. Атрощенко. – Химия. – 1969. – 384 с.
3. Жаворонков Н.М. Азот в природе и технике. Источники технического связанного азота. – М.: Правда, 1951. – 120 с.
4. Прянишников Д.Н. Азот в жизни растений и в земледелии СССР. – М.: Изд-во АН СССР, 1945.
5. Федоров М.В. Биологическая фиксация азота атмосферы. – М.: Сельхозиздат, 1948.
6. Ададуров И.Е. К теории Андруссова о каталитическом получении цианистой кислоты // Укр. хим. журнал.– 1936.– Т. 11, № 3.– С 237 – 249 с.
7. Лукьянов П.М. К истории фиксации атмосферного азота в России // Труды института истории естествознания и техники АН СССР. – 1958. – Т. 18. – С. 385.
8. Развитие химической промышленности в СССР (1917 – 1980). Т.2. Развитие отдельных отраслей химической промышленности. – М.: Наука, 1984. – 400 с.

9. Технология связанного азота / В.И.Атрощенко, А.М.Алексеев, А.П.Засорин, И.П.Кирилов, В.И.Конвисар, А.Р.Ястребенецкий. – Х.: Изд-во ХГУ. – 1962. – 322 с.
10. Краснокутский Ю.И., Ганз С.Н., Пархоменко В.Д. // ЖПХ. 1973. – 46, № 11. – С. 4425–4428.
11. Ганз С.Н., Пархоменко В.Д. Получение связанного азота в плазме. – К.: Вища школа. – 1976. – 192 с.
12. Кредов А.Е. Кальцийцианамид и продукты его переработки. – М.: ОНТИ, 1943. – 80 с.
13. Казарян П.Е. Исследование процесса получения цианамид кальция в печах системы Франка-Каро / Промышленность Армении, 1961, № 8. – С. 43–47.
14. Тер-Газарян Г.Г. Фиксация атмосферного азота. Тифлис: Госплан ЗСФСР, 1926. – 155 с.
15. Haber F. // Ztschr. anorg. Chem., 1904, Bd. 43, S.111; 1905, Bd. 44, S. 341.
16. Nernst W. // Ztschr. Electrochem., 1907, Bd. 13, S. 521.
17. Haber F., Le-Rossignal R. // Ztschr. Electrochem., 1908, Bd. 14, S. 181, 513; Ber., 1910, Bd. 40, S. 2144; Ztschr. Electrochem., 1913, Bd. 19, S. 53.

УДК 661.665

Гринь С.А., Кузнецов П.В., Казаков В.В.

РАЗРАБОТКИ УЧЕНЫХ О ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА В 20-е ГОДЫ XX ВЕКА

Сделана оценка поиска ученых первых путей фиксации атмосферного азота. Показано, что экономичность способа синтеза аммиака из элементов позволила в начале 20-ых годов XX века занять основное место в азотной промышленности и получать в необходимом количестве химические азотные вещества.