

FRITZ HABER

La síntesi d'amoníac a partir dels elements

Josep Lluís Doménech

Doctor en Química

Els vegetals, en formar part de la dieta dels animals, són essencials per a la vida en el planeta, però el creixement de les plantes i la producció de conreus requereix de nutrients. Els nutrients que les plantes necessiten en quantitats considerables són nitrogen, fòsfor i potassi, i si en falta algun, el creixement de la planta és limitat. Les plantes també requereixen zinc, ferro o bor, entre d'altres elements, però en quantitats minúscules. En el sòl hi ha quantitats diferents de tots els nutrients, i les plantes els assimilaven a partir d'aquest medi, però si, collita rere collita, nitrogen, fòsfor i potassi no retornen al sòl, finalment s'exhauriran i no hi haurà producció. El fet que el nitrogen siga el nutrient requerit en major quantitat (en 10 tones de blat hi ha, aproximadament, 150 kg de nitrogen, 40 kg de fòsfor i una quantitat semblant de potassi) fa d'aquest nutrient el problema principal.

En aquest treball, després de mostrar com han satisfet els agricultors les necessitats de nitrogen al llarg de la història, descriurem la manera com **Fritz Haber** va aconseguir obtenir en el laboratori, a xicoteta escala, la síntesi d'amoníac a partir de nitrogen atmosfèric. En un pròxim número de DAUALDEU veurem com **Carl Bosch** féu possible aquest procés a escala industrial.

Aquesta realització, coneguda com a procés Haber-Bosch, és la causa principal que no s'acompliren les pessimistes prediccions de **Malthus** sobre la incapacitat de l'agricultura per a alimentar una població mundial en creixement: sense aquesta síntesi la meitat de la població mundial no podria alimentar-se.

Fonts de nitrogen a principis del s. XX

De nitrogen n'hi ha molt a l'atmosfera (quasi el 78%, del volum), però, llevat de les plantes lleguminoses, la resta de vegetals no el poden assimilar a partir d'aquesta font. L'assimilació per les plantes sols ocorre si el nitrogen està en forma inorgànica (en forma d'amoní o nitrat). En el cas dels adobs orgànics, els microbis del sòl transformen, en un procés lent, el nitrogen present en forma orgànica -urea, per exemple- en una forma inorgànica. És per això que la reposició del nitrogen en el sòl l'han de fer els agricultors.

Fins el s. XIX, les necessitats de nitrogen es cobrien de dues maneres: a partir del reciclatge de matèria orgànica (fermentació d'excrements humans, animals i restes vegetals -fulles, branques, etc.), i alternant el conreu de cereals amb el de plantes lleguminoses (en les arrels d'aquestes plantes hi ha uns bacteris que són capaces de formar amoníac, un fertilitzant, a partir del nitrogen atmosfèric). El fet que el contingut de nitrogen en el fem d'origen animal fóra, aproximadament, el doble que el contingut en les restes vegetals (un 2% contra un 1%) el feia preferible; la laboriositat, però, que suposava l'obtenció del fem era un inconvenient. Pel que fa a l'ús de lleguminoses, l'inconvenient era la interrupció del conreu de cereals. Ras i curt, la producció agrícola estava molt limitada per la poca disponibilitat de nitrogen en el sòl (s'estima que calien 2 ha de blat per a alimentar una persona).

«De nitrogen, n'hi ha molt a l'atmosfera, però, llevat de les plantes lleguminoses, la resta de vegetals no el poden assimilar a partir d'aquesta font»

La millora de la producció agrícola passava per disposar de fonts de nitrogen «assimilable» més riques. Al llarg del s. XIX els agricultors n'utilitzaren tres: el guano, el nitrat de Xile i l'amoníac recuperat en la formació del carbó de coc.

El guano està format pels excrements d'aus marines. Es presenta en grans dipòsits en algunes illes equatorials. En el guano, el nitrogen està present en forma d'urat i de carbonat i fosfat d'amoní. El pes del nitrogen era variable, però el guano de més qualitat, el de les illes Chíncha (situades enfront de la costa peruana), arribava al 15% en pes.

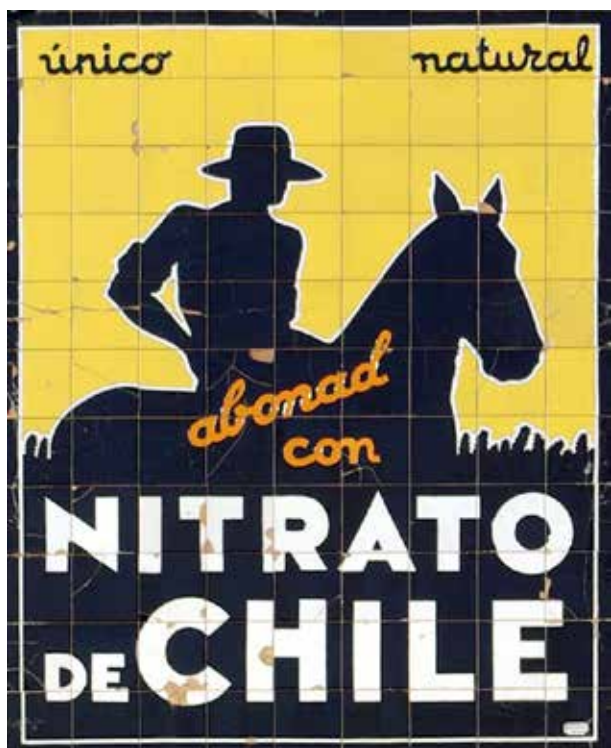
El guano peruà constituí el fertilitzant més important en les dècades centrals del s. XIX, sobretot, s'exportava a Gran Bretanya i als EUA. A partir de 1870, en decaure la qualitat disminuï el seu ús. En la dècada de 1890, continuava exportant-se però no pel contingut en nitrogen sinó pel fòsfor. A finals de la primera dècada del segle XX altres fertilitzants havien substituït el guano.

A partir de 1830 començà l'exportació de nitrat de sodi procedent del calitx, un conglomerat insoluble de materials cimentats, existent al desert d'Atacama. El nitrat s'obtenia afegint aigua al calitx triturat. El producte final contenia un 15% de nitrogen.

L'interès pel negoci del nitrat va desencadenar, el 1879, la guerra entre Xile, Bolívia i Perú. *La guerra del Nitrat*, que és com se la coneix, va durar quatre anys i, com a resultat, Xile es féu amb el control de la totalitat dels dipòsits.

Si durant els primers anys les exportacions d'aquest nitrat foren modestes, a partir de finals de segle creixeran ràpidament. En el moment de major ús del nitrat, a mitjans de la dècada de 1910, s'exportaven de l'ordre de 0,4 Mt de nitrogen. El principal importador de nitrat xilè era Alemanya, seguida de Gran Bretanya i els EUA.

Hem d'advertir que no tot el nitrat exportat es destinava a l'agricultura. La disponibilitat de fonts riques en nitrat estimulà el desenvolupament de la indústria d'explosius. Així, l'any 1900, EUA consumia quasi la meitat de les importacions de nitrat en la fabricació d'explosius.



A finals del s. XIX i primeres dècades del s. XX s'usà el nitrat de Xile per a abonar els camps

La tercera font de nitrogen provenia de la xicoteta quantitat de nitrogen (al voltant de l'1,5%) que acompanya el carbó. Quan el carbó s'escalfa en absència d'aire per a formar coc o gas d'hulla (gas que, en la segona meitat del s. XIX, s'utilitzava en l'enllumenat de les ciutats), es forma amoníac gas.

Si durant dècades aquest amoníac fou un producte no desitjat que contribuïa a fer irrespirable l'aire, a finals de segle passà a ser un gas apreciat. L'amoníac se separava en forma de sulfat d'amoní fent passar els gasos per una dissolució d'àcid sulfúric. A les primeres del s. XX, Alemanya era el major productor mundial de sulfat d'amoní (0,27 Mt de nitrogen en forma de sulfat d'amoní), preocupats com estaven per no dependre de la importació de nitrats. Els nitrats eren un material clau en la indústria d'explosius i els alemanys eren conscients que, en cas de conflicte, un tall del subministre xilè limitaria la seua capacitat militar.

El nitrogen atmosfèric: una font quasi inesgotable per a la formació de fertilitzants

La dependència que tenien a principis del s. XX les grans potències mundials del nitrat de Xile, una font que no controlaven, així com la preocupació per la seua disponibilitat a llarg termini (segons una previsió amplament difosa, i que posteriorment es consideraria errada, s'estimava que, al ritme de consum de principis de segle XX, les reserves del nitrat xilè s'exhauririen a finals de la dècada de 1930), portaren britànics i alemanys, a buscar una font de nitrat duradora i controlada. Uns i altres eren conscients del valor estratègic del nitrogen en cas de conflicte bèl·lic.

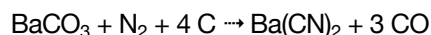
Estimulats per acabar amb esta dependència, britànics i alemanys s'interessaren per cercar procediments que conduïren a la fixació del nitrogen atmosfèric. L'anglès William Crookes, que havia adquirit prestigi pels estudis sobre els raigs catòdics, ressaltava aquest propòsit en la conferència inaugural, l'any 1892, del Congrés de l'Associació Britànica per a l'Avanç de la Ciència: «En els últims anys s'han rea-

litzat diversos intents per a fixar el nitrogen atmosfèric, i alguns processos han tingut un èxit parcial, però crec no equivocar-me si dic que cap procés ha sigut presentat davant els científics o comerciants que es puga considerar pràctic des del punt de vista del cost i de la quantitat del producte ... La fixació del nitrogen atmosfèric és, per tant, un dels grans descobriments que esperen la ingenuïtat dels químics».

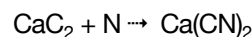
Síntesi de la cianamida

Foren els químics alemanys els primers a desenvolupar una tècnica que permetia fixar el nitrogen atmosfèric. Es tractava d'un procés que coneixien des de 1895, però que sols pogueren utilitzar a escala industrial a partir de 1906. El producte format, la cianamida, H_2CN_2 , podia ser usada com a fertilitzant.

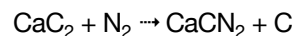
La primera vegada que s'aconseguí en el laboratori fixar el nitrogen atmosfèric fou l'any 1860, quan s'obtingué cianur de bari, $Ba(CN)_2$, en escalfar una mescla de carbonat de bari, $BaCO_3$, nitrogen i carboni. Tanmateix, la preparació d'un fertilitzant a partir del nitrogen atmosfèric hauria d'esperar més temps.



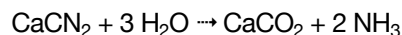
El 1895, els químics alemanys Adolf Frank i Nikodem Caro, s'adonaren que, a temperatures altes, el carbur de calci, CaC_2 , reacciona amb el nitrogen atmosfèric per formar cianur de calci.



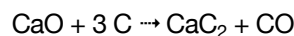
Per a la seua sorpresa, Fritz Rothe, el 1898, demostrà que a temperatures superiors a 1000 °C no era cianur el que es formava, sinó cianamida de calci, $CaCN_2$.



La cianamida càlcica podia ser utilitzada com a fertilitzant ja que la seua hidròlisi origina amoníac (com que la hidròlisi ocorre espontàniament en el sòl, l'adobat s'aconseguix afegint la cianamida directament al terreny).



L'elevat consum d'energia que requeria la formació, a partir de l'òxid de calci i de coc, del carbur de calci en un forn elèctric limitava la difusió comercial d'aquest procés.



Tot i això, el 1914 la producció mundial de nitrogen en forma de cianamida fou de 0,04 Mt (la quarta part, fabricada a Alemanya).

Fixació de nitrogen a alta temperatura

En el camí per a aconseguir fixar el nitrogen atmosfèric, els científics pensaren de combinar-lo amb l'oxigen. És així que alguns investigadors redescobriren els treballs realitzats, en la dècada de 1780, per Henry Cavendish en què, en fer saltar guspies en un recipient tancat amb aire, obtingué òxids de nitrogen, NO_x . Quan tractem aquests òxids amb aigua n'obtenim àcid nítric, la reacció del qual amb calç origina nitrat de calci, un fertilitzant.

Tanmateix, una cosa és obtenir un producte en el laboratori, i una altra obtenir-lo en grans quantitats i a un cost que faça rendible el procediment. En aquest sentit, dues dades amenaçaven la viabilitat econòmica del procés de Cavendish. Una era el baix rendiment de la transformació (mai no superà el 5%), i

l'altra l'enorme quantitat d'electricitat que consumia l'arc elèctric amb el què s'aconseguien les elevades temperatures requerides per a la formació dels òxids de nitrogen (uns 3000 °C). L'única possibilitat de fer rendible el procés era utilitzar la font d'electricitat més econòmica, la hidroelèctrica. Com que la geografia de Noruega proporcionava salts d'aigua de gran alçada, s'hi podien construir grans centrals elèctriques a un cost baix. És per això que quan, el 1903, **Kristian O. Birkeland**, físic, i **Samuel Eyde**, enginyer, perfeccionaren el procés, fou a Noruega on muntaren la fàbrica.

L'any 1913, la producció anual de les tres plantes instal·lades a Noruega fou de 0,012 Mt de nitrogen, una quantitat inferior al 5% del nitrogen recuperat a partir del coc. El procés Birkeland-Eyde no es va utilitzar en cap altre país, i fins i tot les fàbriques noruegues s'abandonaren en la dècada de 1920.

La síntesi d'amoníac a partir dels elements

Una línia d'investigació que sempre atragué els químics, sobretot, els alemanys, fou la síntesi de l'amoníac a partir del nitrogen atmosfèric i l'hidrogen.

Si la descomposició de l'amoníac en nitrogen i hidrogen fou aconseguida per **Claude L. Berthollet** a finals del s. XVII, la reacció oposada, la síntesi de l'amoníac a partir dels elements, es resistí a la seua realització, i això malgrat els múltiples intents que es feren al llarg del s. XIX. Tan és així que una bona part dels químics creien que es tractava d'un procés irrealitzable.

La situació canviaria a principis del s. XX quan els científics s'encararen a la reacció amb els coneixements proporcionats per la química física. Com diria Haber, l'any 1918, en el discurs de recepció del Nobel de química: «La síntesi de l'amoníac a partir dels elements és un resultat al que la química física estava obligada a arribar».

La troballa per part de **William Ramsay** i **Sydney Young**, el 1884, del fet que la descomposició, a temperatura elevada, de l'amoníac en hidrogen i nitrogen, mai no era completa, sempre quedava un poc d'amoníac per descompondre, era interpretada, a principis de 1900, com un senyal que la reacció ocorre en les dues direccions. Tot i que ningú no havia pogut aconseguir la reacció de síntesi, s'acceptava que es tractava d'una reacció reversible, una reacció que ocorre en els dos sentits, de manera que alhora que l'amoníac es descompon per formar nitrogen i hidrogen, aquestes substàncies reaccionen per a formar amoníac.

Un dels primers químics que utilitzaren les lleis de l'equilibri i la cinètica de les reaccions per a estudiar la síntesi de l'amoníac fou **Wilhelm Ostwald**, un dels científics més famosos d'Alemanya.



Wilhelm Ostwald (1853-1932)

El 12 de març de 1900, Ostwald feia saber a la BASF (Fàbrica badense de soda i anilina, la major empresa química del moment) que, treballant a temperatura elevada, pressió atmosfèrica i en presència d'un catalitzador de ferro, havia aconseguit sintetitzar amoníac a partir del nitrogen i l'hidrogen.

El prestigi d'Ostwald, així com la magnitud de la descoberta portaren la BASF a interessar-se pel procediment seguit. **Heinrich von Brunck**, director de la BASF, encomanà a **Carl Bosch**, un químic i enginyer que acabava d'incorporar-se a la companyia, que estudiara el procés assenyalat per Ostwald. La conclusió a què arribà Bosch era que la xicoteta quantitat d'amoníac detectada no provenia de la síntesi proclamada, sinó que provenia d'una impuresa del catalitzador, una impuresa que s'hauria format en la preparació del ferro usat com a catalitzador.

La primera reacció d'Ostwald fou rebutjar la conclusió de Bosch: «Quan», es queixava, «es confia la tasca a un químic recentment contractat i inexpert que no sap res, naturalment no ix res». Però, el 7 d'abril de 1900, Ostwald, després de repetir l'experiment en el laboratori, reconeixia l'errada i abandonava el projecte.

Tanmateix, quan posteriorment Haber aconseguí la síntesi en les condicions que bàsicament Ostwald havia suggerit (temperatura i pressió elevades, un catalitzador -ferro o coure, en forma de pols- i recirculació dels gasos), aquest es declarà pare intel·lectual de la indústria de l'amoníac. En la seua autobiografia, de 1926, Ostwald afirmava que, en la sol·licitud de patent que s'havia fet el 1900, els experts podien reconèixer «el pensament bàsic inequívoc i clarament expressat de la síntesi de l'amoníac».

Un camí semblant al d'Ostwald portà, el 1901, **Henry Le Chatelier** a concloure que una pressió i temperatura elevades, així com l'ús d'un catalitzador de ferro, afavorien la síntesi de l'amoníac. Tanmateix, la mort d'un ajudant per l'explosió de l'aparell d'alta pressió que s'estava utilitzant portà Le Chatelier a abandonar el procediment. L'accident palesava que la síntesi de l'amoníac exigia dominar no només les lleis de la cinètica i de l'equilibri químic, sinó també el treball a pressions elevades.

Quan, anys més tard, Le Chatelier s'adonà que havia treballat en les condicions clàssiques de Haber escrigué: «Vaig deixar que el descobriment de la síntesi de l'amoníac se m'escapara de les mans. Fou el major error de la meua carrera científica».

Resumidament, en els primers anys de 1900 es refermava la creença en la impossibilitat de la síntesi de l'amoníac.

Fritz Haber i la síntesi de l'amoníac

El primer contacte de Haber amb la síntesi de l'amoníac tingué lloc quan, en 1903, els directius d'una empresa química de Viena li demanaren que investigara la producció a escala industrial d'amoníac a partir del nitrogen i l'hidrogen. Coneixedor dels fracassos reiterats d'aquesta línia d'investigació, Haber començà per recomanar als austríacs obtenir amoníac a partir dels subproductes de les plantes de coc, i això pel baix cost del procés.

Tanmateix, la insistència i la generosa oferta financera dels vienesos persuadiren Haber d'encarar-se a l'estudi de la síntesi desitjada. Amb l'ajuda de **Gabriel van Oordt**, els primers experiments de Haber consistiren en fer passar amoníac sobre ferro a uns 1000 °C; el fet que, després d'eliminar l'amoníac que no s'havia descompost, es formara el mateix volum d'amoníac que se n'havia retirat, confirmava la reversibilitat del procés. La quantitat d'amoníac formada era xicoteta, aproximadament, 0,0125%.



Esquerre: Fritz Haber (1868-1934)
Dreta: Walther Hermann Nernst (1864-1941)

Encara que Haber sabia que, segons les lleis de l'equilibri, una pressió alta afavoria la síntesi, decidí treballar a la pressió atmosfèrica, i això perquè «en aquell moment jo [Haber] compartia l'opinió generalitzada que era impossible la realització tècnica d'una reacció gasosa a alta pressió [i alta temperatura]».

També sabia Haber que, pel fet de tractar-se la síntesi d'un procés exotèrmic, la formació d'amoniac, es veia afavorida per una temperatura baixa, però, com havia comprovat, a aquestes temperatures la velocitat de la reacció era extremadament lenta. Com que a partir de 600 °C la quantitat d'amoniac format era quasi imperceptible, Haber conclogué que l'obtenció de quantitats apreciables d'amoniac passava per trobar un catalitzador que treballara eficientment a temperatures no superiors a 300 °C. Sembla que, més que el baix rendiment del procés, va ser el fet de no trobar aquest catalitzador, el que portà Haber, el 1905, a pensar en la inviabilitat econòmica del procés. Els empresaris austríacs pagaren l'import acordat i Haber donà per finalitzat el treball.

I així haguera sigut si, el 1907, el químic alemany **Walter Nernst**, un dels científics més respectats d'Alemanya, no haguera qüestionat el resultat que Haber i van Oordt havien presentat. Nernst considerava que l'obtenció del 0,0125% d'amoniac era excessiva.

En l'estudi termodinàmic de les reaccions entre gasos, Nernst havia obtingut teòricament una expressió per a determinar-ne el rendiment. Amb aquesta expressió, Nernst examinà els resultats publicats en diferents reaccions. L'únic desacord li aparegué en el cas de les dades comunicades per Haber i van Oordt. La quantitat predita per Nernst, 0,0045% d'amoniac, era bastant inferior a l'assenyalada per aquells, 0,0125%.

Davant la discrepància, Nernst decidí replicar l'experiment, però amb un disseny diferent a l'usat per Haber i van Oordt. Per tal d'augmentar la concentració d'amoniac a l'equilibri, cosa que permetria millorar la precisió de la mesura, Nernst decidí treballar a pressions elevades. Posteriorment, per extrapolació determinaria el rendiment en les condicions de Haber (1000 °C i 1 atm). El valor obtingut, 0,0032%, s'aproximava a la predicció teòrica, 0,0045%.

Igualment, quan Haber conegué el resultat de Nernst, encarregà a **Robert Le Rossignol**, un nou ajudant, que repetirà amb cura el treball de van Oordt. El rendiment obtingut per Le Rossignol fou de 0,0048%.

Per tal d'aclarir la disputa, s'acordà tractar l'assumpte el 12 de maig de 1907 en la reunió anual de la Societat Alemanya Bunsen. En el debat, Nernst, després de criticar Haber per haver minusvalorat la influència de la pressió, sostingué que els dos valors presentats

per Haber eren incorrectes, i això per la imprecisió que acompanyava al procés. Com que les pressions elevades afavorien la formació d'amoniac, Nernst li demanava a Haber que treballara en aquestes condicions.

Tot i que el nou valor del rendiment presentat per Haber era bastant més pròxim al predit teòricament per Nernst, el prestigi d'aquest s'imposà i es generà entre els químics el consens en l'opinió que les dades de Haber eren incorrectes.

A més, Nernst utilitzà els seus resultats per minvar les poques esperances que hi havia d'aconseguir la síntesi a escala industrial.

És desafortunat que l'equilibri estiga menys desplaçat cap al costat de la formació de l'amoniac que allò que ens donen a entendre les xifres fortament inexactes de Haber, ja que elles podrien portar a deduir que és possible sintetitzar amoniac a partir de nitrogen i hidrogen.

Que es qüestionara la seua vàlua com a científic suposà un colp molt fort per a l'autoestima de Haber. Fins i tot, la seua salut se'n ressentí: «Fritz torna a patir l'antiga malaltia: problemes d'estómac, de digestió, de nervis, de pell ... tot això el debilita», li feia saber **Clara Haber**, la seua esposa, a un amic del matrimoni.

Convençut de la validesa del seu treball, Haber abandonà les investigacions en què estava implicat i repregué l'estudi de la síntesi de l'amoniac. Ara, però, realitzaria els experiments a pressions elevades. Els resultats obtinguts confirmaren l'exactitud de les seues darreres dades. Haber atribuï el resultat menor que obtenia Nernst a deficiències en els experiments realitzats (impureses dels gasos utilitzats, funcionament inadequat del catalitzador, etc.).

Els resultats obtinguts per Haber i Le Rossignol no eren, però, allò més cridaner, el més important, el que seria decisiu en el futur de la síntesi comercial de l'amoniac, era la facilitat amb què controlaven els gasos en el reactor que havien construït (convertidor de pressions, l'anomenaren).

L'èxit assolit estigué marcat per l'amplia experiència investigadora de Haber. Així, Haber determinà que el rendiment màxim s'assolia quan els gasos es feien reaccionar en les quantitats estequiomètriques. El convertidor de pressió resistia pressions i temperatures elevades, i estava dissenyat de manera que els gasos que no reaccionaven recirculaven.

Amb açò, no només s'aconseguia un rendiment major, sinó que la calor dels gasos d'escapament s'usava per a escalfar els gasos d'entrada (amb la consegüent disminució de la despesa energètica). La separació de l'amoniac de la mescla de gasos permetia que el procés fóra continu, de manera que, malgrat el baix rendiment, s'obtenien quantitats relativament considerables d'amoniac.

Conscient de la importància del catalitzador, Haber es dedicà intensament a la cerca de catalitzadors que treballaren eficaçment a una temperatura pròxima als 600 °C. Després de provar amb crom, ferro i níquel, Haber constatà que amb l'osmi finament dividit s'obtenia un rendiment superior. Posteriorment, comprovà que l'urani era encara millor. Es més, l'osmi i l'urani permetien treballar a temperatures inferiors als 600 °C.

El treball realitzat per Haber, a més de reivindicar la seua talla com a científic, confirmava que la síntesi de l'amoniac era factible, almenys, des d'un punt de vista teòric (els càlculs portaven Haber a estimar que a 200 atm i 600 °C, el rendiment podia arribar a ser del 8%).

L'any 1908, s'intuïa que la síntesi de l'amoniac tenia possibilitats comercials. No obstant això, s'intuïa també que el salt des del laboratori a l'escala industrial era enorme. Seria **Bosch** qui el donaria.