

## 24 Technische Verfahren der Chemie

---

### Versuch 24.3 Ammoniak - Synthese (Haber - Bosch - Verfahren)

**Sicherheit:** Schutzbrille! Vorsicht, wenn ggf. die konz. Schwefelsäure beim Entsorgen verdünnt wird.

Unbedingt Knallgasprobe durchführen!

**Entsorgung:** Die konz. Schwefelsäure kann einige Male wieder verwendet werden - aber in besonders beschrifteter Flasche. Ist sie unbrauchbar: in Behälter Säuren-Laugen-Salze.

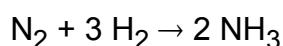
Neßlers Reagenz ist giftig (Hg-Salz)! Hg möglichst als unlösliches Sulfid fällen: Prüfen, ob alkalisch, dann wenig  $\text{Na}_2\text{S}$  zugeben. Flüssigkeit abdekantieren und Bodensatz mit dem Quecksilbersulfid in Behälter Schwermetalle geben. Besser ist es aber, derartige Chemikalien zu vermeiden!

#### Info

Die Produktionssteigerung der Landwirtschaft im letzten Jahrhundert war nur durch den Einsatz großer Mengen künstlichen Düngers möglich: Ammoniumsalze, Nitrate, Phosphate, Sulfate, Kalisalze.

Ammoniak und Salpetersäure mussten in großem Umfang produziert werden - leider auch für die kriegswichtigen Sprengstoffe.

Der Chemiker Fritz Haber (1868 -1934) versuchte, die beiden Elemente Stickstoff und Wasserstoff direkt zur Reaktion zu bringen:



Beide Gase reagieren bei Normaldruck und Zimmertemperatur praktisch nicht miteinander, da der Stickstoff sehr reaktionsträge ist. Umgekehrt zerfällt Ammoniak bei etwa 700 °C in seine beiden Elemente. Das heißt, bei dieser Temperatur kann sich Ammoniak aus den Elementen nicht bilden (siehe Graphik). Eine effektive Synthese gelingt nur bei sehr hohem Druck (Le Chatelier!) und unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, um die Temperatur möglichst niedrig halten zu können (z.B. 450°C und 200 bar). Bei Normaldruck entstehen nur Spuren von Ammoniak, so dass im Schulbetrieb ein sehr empfindlicher Nachweis erforderlich ist.

| Druck      | 1 bar                                              | 200 bar | 1000 bar |
|------------|----------------------------------------------------|---------|----------|
| Temperatur | Anteil $\text{NH}_3$ (mit Hilfe von Katalysatoren) |         |          |
| 400 °C     | 0,4 %                                              | 36,3 %  | 79,8 %   |
| 500 °C     | 0,1 %                                              | 17,6 %  | 57,5 %   |
| 600 °C     | 0,05 %                                             | 8,3 %   | 31,4 %   |
| 700 °C     | 0,02 %                                             | 4,1 %   | 12,9 %   |

## Vorbereitung

- Berechne ein Quarzrohr mit Cereisen als Katalysator vor. Zerdrücke zwischen den Backen eines Schraubstockes einige Feuersteine aus Cereisen. Fülle die Cereisen-Bröckchen in ein dünnes Quarzrohr (z.B. 8 mm  $\varnothing$ ) und verschließe es an beiden Seiten mit Glaswolle. Ein so gefülltes Reaktionsrohr lässt sich immer wieder verwenden.

## Erkennungsreaktionen für Ammoniakgas $\text{NH}_3$

- a) Geruch? Meist kaum wahrnehmbar!
- b) Waschflasche mit Wasser und Phenolphthalein.  
Alkalische Reaktion des  $\text{NH}_3$ -Gases:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$
- c) Einige Tropfen konz. Salzsäure in die Waschflasche geben:  
Bildung von Ammoniumchlorid-Rauchwölkchen:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
- d) Empfindlichste Reaktion ist Neßlers Reagenz. Spuren von  $\text{NH}_3$  erzeugen eine orangebraune bzw. tiefbraune Färbung.  
$$2 [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{NH}_3 + 3 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} + 7 \text{I}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{Millonsche Base})$$

## Herstellung von Neßlers Reagenz

(aus G.Meyendorf, Chemische Schulexperimente Bd.1 Berlin 1977, S. 351):  
6 g Quecksilber(II)-chlorid  $\text{HgCl}_2$  werden in 50 mL Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7,4 g Kaliumiodid in 50 mL Wasser versetzt. Das ausgefallene Quecksilber(II)-iodid ist zu dekantieren und dreimal gut zu waschen. Danach sind 5 g Kaliumiodid und wenig Wasser zuzugeben. Nach dem Lösen unter Bildung des Komplexsalzes  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  wird eine Lösung von 20 g Natriumhydroxid  $\text{NaOH}$  in wenig Wasser zugesetzt und auf 100 mL mit Wasser aufgefüllt. Ggf. ist zu filtrieren. Nach Möglichkeit ist eine frisch zubereitete Lösung zum  $\text{NH}_3$  Nachweis zu verwenden. Meist kommt man mit einem geringeren Ansatz aus. Wenn möglich sollte man auf einen anderen ungiftigen Nachweis ausweichen!!!

## **Durchführung**

- Baue die Apparatur wie abgebildet zusammen. Gaswaschflaschen und Reaktionsrohr mit Stativen halten.
- Gib konz. Schwefelsäure etwa 3 cm hoch in die beiden ersten Waschflaschen.

- Beschrifte die letzte Waschflasche mit einem Nachweisreagenz für Ammoniak b), c) oder d).
- Entnimm die Synthesegase Wasserstoff und Stickstoff Druckgasflaschen. Prüfe zunächst, ob sich mit den Ventilen auch ein feiner Gasstrom gut einstellen läßt, bevor du die Schläuche an die Apparatur anschließt.
- Regulierte die Gasströme derart, dass die Blasenzahl von Wasserstoff etwa dreimal so groß wie die des Stickstoffs ist.
- Führe die Knallgasprobe durch. Die Apparatur muß völlig luftfrei sein! Den überschüssigen Wasserstoff kann man abfackeln oder aber mittels eines Schlauches in den Abzug - ggf. ins Freie - leiten.
- Erhitze nun ganz allmählich den Katalysator. Versuche durch gleichmäßiges Bewegen des Brenners viel Kat gleichmäßig – aber nicht zu stark zu erhitzen! Optimale Temperatur: 200° - 300°C. Durch Beobachten des Nachweisreagenzes kann man - gefühlsmäßig - die richtige Temperatur einstellen.
- Brenner abstellen. Der Katalysator darf nicht heiß mit Luft in Berührung kommen. Lasse ihn im reduzierenden Gasstrom erkalten.
- Schließe anschließend die Gasflaschenventile.

Ammoniak identifiziert ??

