

## Synthese von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren

### Versuchsziele

- Durchführung der Ammoniaksynthese bei Atmosphärendruck
- Nachweis von Ammoniak im Reaktionsgemisch anhand der Änderung des pH-Wertes (Säuren und Basen)
- Nachvollzug des Haber-Bosch-Verfahrens als Beispiel für ein bedeutendes großtechnisches Verfahren
- Verständnis der Beeinflussbarkeit chemischer Gleichgewichte durch Druck, Temperatur und Konzentration (Prinzip von Le Chatelier, Massenwirkungsgesetz, Gibbs-Energie, Enthalpie, Entropie)
- Verständnis der Reaktionskinetik (Aktivierungsenergie, Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit)

### Grundlagen

Das Haber-Bosch-Verfahren ist benannt nach seinen Entwicklern, den Chemikern Fritz Haber und Carl Bosch. Fritz Haber erarbeitete zwischen 1903 und 1909 das Prinzip der Synthese im Labor, woraufhin Carl Bosch 1913 das Verfahren großtechnisch umsetzte. Beide erhielten dafür jeweils unabhängig voneinander zu verschiedenen Zeitpunkten den Nobelpreis (Haber 1918; Bosch 1931). Ebenfalls zu erwähnen ist Alwin Mittasch, der ab 1909 als Assistent von Karl Bosch den für die Synthese verwendeten Katalysator entwickelte und optimierte.

Bedeutend ist die Ammoniaksynthese vor allem für die Nahrungsmittelproduktion, da das damit hergestellte Ammoniak überwiegend für die Herstellung von Kunstdünger verwendet

wird. Es ist Ausgangsstoff für die Düngemittel Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat. Weitere Anwendungen sind die Herstellung von Sprengstoffen ohne Salpeter oder die Herstellung von Salpetersäure.

Vor der Einführung des Haber-Bosch-Verfahrens war die Hauptquelle des für diese Zwecke benötigten Stickstoffes der so genannte „Chilesalpeter“. Hierbei handelt es sich um Natriumnitrat, das durch die Ablagerung und Verwitterung von Vogelkot entstanden ist. Hauptfundort für diese natürlichen Nitratvorkommen ist die Atacama-Wüste in Chile.

Die Ammoniaksynthese ist das einzige technisch bedeutende Verfahren, bei dem der reaktionsträge Stickstoff der Luft zur Reaktion gebracht wird. Beim Haber-Bosch-Verfahren reagieren Wasserstoff und Stickstoff exotherm zu Ammoniak.





Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der das Gleichgewicht unter Standardbedingungen zu mehr als 95 % auf Seiten des Ammoniaks liegt. Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie von ca. 400 kJ/mol ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei 25 °C und 1,013 bar allerdings so gering, dass praktisch keine Reaktion stattfindet. Die Reaktion lässt sich durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verwendung eines geeigneten Katalysators beschleunigen. Mit dem Katalysator nach Mittasch wird die Aktivierungsenergie auf ca. 100 kJ/mol herabgesenkt. Trotzdem benötigt man eine Temperatur von etwa 500 °C, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen.

Hier kann das Prinzip von Le Chatelier helfen. Wenn man auf ein System, das im Gleichgewicht ist, durch Druck-, Temperatur- oder Konzentrationsveränderung einen Zwang ausübt, verschiebt sich das Gleichgewicht so, dass dieser Zwang vermindert wird. Das bedeutet, dass bei einer exothermen Reaktion, bei der Wärme an die Umgebung abgegeben wird, eine Temperaturerhöhung die Rückreaktion begünstigt.

Ein weiterer Faktor, der einen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes hat, ist die Entropie. Reaktionen, bei denen sich die Zahl der Gasteilchen verringert, laufen unter Verminderung der Entropie des Systems ab. Außerdem spielt die Art der Teilchen eine Rolle. Die Mischung von zwei verschiedenen Teilchen ist gegenüber einem Reinstoff der chaotischere Zustand. Durch Erhöhung der Temperatur wird nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung der Zustand mit der höheren Entropie begünstigt.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Beide Effekte führen bei der Ammoniaksynthese dazu, dass bei 500 °C das Reaktionsgleichgewicht fast ganz auf der Seite der Edukte liegt. Bei Normaldruck sind nur etwa 0,1 % Ammoniak vorhanden.

Um dennoch Ammoniak zu erhalten, wird die Ammoniaksynthese bei erhöhtem Druck durchgeführt. Man macht sich zu Nutze, dass bei der Reaktion zu Ammoniak die Zahl der Gasmoleküle pro Formelumsatz von 4 auf 2 vermindert wird. Durch Erhöhung des Druckes von 1,013 bar auf 200 bar wird ein Zwang ausgeübt, der durch Verringerung der Teilchenzahl ausgeglichen werden kann. Aus diesem Grund verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung von Ammoniak.

Auf diese Weise lässt sich beim Haber-Bosch-Verfahren eine Ausbeute von 17,6 % Ammoniak erzielen. Dieses wird dann kontinuierlich aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt.

Der nun folgende Versuch wird bei Atmosphärendruck durchgeführt. Aus diesem Grund wird es nicht möglich sein, diese Ausbeute zu erzielen. Die etwa 0,1 % Ammoniak im Reaktionsgemisch reichen aber aus, um es anhand der Färbung eines Indikatorpapiers nachzuweisen.

### Gefährdungsbeurteilung

Beim Erhitzen des Katalysators ist darauf zu achten, dass man das Reagenzglas nicht zu lange in die Flamme hält, damit es nicht springt.

Bei der Ammoniaksynthese geht das größte Gefahrenpotential vom Wasserstoff aus. Mit dem Sauerstoff der Luft bildet er ein zündfähiges Knallgasgemisch, das beim Erhitzen explodiert. Es ist darauf zu achten, dass die Apparatur dicht ist. Vor dem Einleiten des Wasserstoffs muss die Apparatur mit Stickstoff gespült werden, um sicherzu-

stellen, dass sich keine Luft mehr darin befindet. So kann sich kein Knallgasgemisch bilden.

Bevor mit dem Erhitzen begonnen wird, alle Gasflaschen aus der Nähe der Hitzequelle entfernen, da diese beim Erhitzen explodieren können! Außerdem sicher stellen, dass das Ventil vom Metallhydridspeicher HydroStik PRO geschlossen ist. Dafür muss der Speicher aus dem Ventil herausgedreht sein.

Unter keinen Umständen sollte bei dem Versuch ein Reaktionsrohr verwendet werden, das nicht aus Quarzglas besteht. Diese schmelzen beim längeren Erhitzen und werden undicht. Es könnte dann Sauerstoff in die Apparatur gelangen und zu einer Knallgasreaktion kommen.

<b>Calciumoxid</b>  	Verursacht Hautreizungen und schwere Augenschäden. Kann die Atemwege reizen. Einatmen von Staub vermeiden. Schutzhandschuhe/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. H-Sätze: H315, H318, H335 P-Sätze: P261, P305, P351, P338
<b>Eisen, Pulver</b> 	Entzündbarer Feststoff. Bei Brand Metallbrandpulver zum Löschen verwenden. H-Sätze: H228 P-Sätze: P370, P378
<b>Kaliumnitrat</b> 	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Mischen mit brennbaren Stoffen unbedingt verhindern. H-Sätze: H272 P-Sätze: P210, P221
<b>Wasserstoff</b>  	Extrem entzündbares Gas. Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren. Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann. Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich. An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. H-Sätze: H220, H280 P-Sätze: P210, P377, P381, P403
Gasflaschen von Hitze fernhalten. Explosionsgefahr!	

**Geräte und Chemikalien**

1	Reaktionsrohr aus Quarzglas .....	664 0772
1	Profilrahmen C100, zweizeilig, für CPS .....	666 428
2	Magnet-Hafttafel, 300 mm .....	666 4660
2	Magnet-Hafttafel, 500 mm .....	666 4659
2	Silikonstopfen 1 Loch 16 x 21 x 25 mm .....	667 286
1	HydroStik PRO, CPS .....	666 4795
2	Federklemme, magnetisch, 30 ... 32 mm .....	666 4665
3	Federklemme, magnetisch, 9 ... 11 mm .....	666 4661
1	Porzellanschiffchen, glasiert .....	666 9881
1	Silikonschlauch 7 mm Ø, 1 m .....	667 194
1	Silikonschlauch 4 mm Ø, 1 m .....	667 197
1	Silikonschlauch 2 mm Ø, 1 m .....	667 198
1	Schlauchverbinder 4 ... 15 mm .....	604 510
2	Kolbenprober 100 ml mit Dreiwegehahn .....	665 914
1	Kartuschenbrenner DIN Ausführung .....	666 714
1	Gasanzünder, mechanisch .....	666 731
1	Dreiwegehahn T-Form, Kapillarhahn .....	602 711
1	Glasverbinder, 2 x GL 18 .....	667 312
1	Laborboy II (Laborhebestativ) .....	300 76
1	HydroFill PRO .....	666 4798
1	Feinregulierungsventil zu Minicandosen .....	660 980
1	Minican-Druckgasdose Stickstoff .....	661 000
1	Pinzette, stumpf, 200 mm .....	667 034
1	Doppelspatel Stahl, 210 mm .....	604 5662
1	Pocket-Waage JE500, 500 : 0,1 g .....	667 7933
1	Universalindikatorpapier pH 1 ... 11, Rolle ....	MA90201
1	Reagenzglas DURAN, 16 x 160 mm .....	602 002
1	Reagenzglashalter Holz, 40 mm Ø .....	667 032
1	Mörser Porzellan, 50 ml .....	608 350
1	Pistill 52 mm .....	608 360
1	Uhrglas 80 mm Ø .....	664 154
1	Becherglas DURAN, 150 ml, hF .....	602 032
1	Spritzflasche PE, 500 ml .....	661 243
1	Schnappdeckelglas, 20 ml .....	661 251
1	Eisen Pulver, reduziert, 50g .....	671 8300
1	Aluminiumoxid, 250 g .....	670 2900
1	Calciumoxid, Pulver, 100 g .....	671 3200
1	Kaliumnitrat, 100 g .....	672 6800

**Versuchsaufbau und -vorbereitung**

*Hinweis: Statt dem hier verwendeten Katalysator nach Mittasch kann zur Not auch Eisenwolle verwendet werden. Die entstehende Menge an Ammoniak reicht gerade eben aus, um eine leichte Färbung des Indikatorpapieres zu sehen. Der Katalysator nach Mittasch ist aber besser geeignet, da mehr Ammoniak entsteht und daher eine deutlichere Färbung zu sehen ist.*

**Herstellung des Katalysators nach Mittasch**

2 g Eisenpulver werden zusammen mit 0,5 g Aluminiumoxid, 0,25 g Calciumoxid und 0,75 g Kaliumnitrat in einem Mörser homogenisiert. Die Mischung wird in ein Reagenzglas gegeben und vorsichtig unter dem Abzug mit dem Gasbrenner erhitzt. Reagenzglas dabei nicht zu lange in die Flamme halten. Man erkennt das Stattfinden einer Reaktion anhand der auftretenden Gasentwicklung. Es wird noch einige Zeit weiter erhitzt. Dann gibt man das Produkt erneut in den Mörser und zerreibt es zu einem Pulver.

Für den folgenden Versuch wird ca. 1 g des hergestellten Katalysators benötigt. Der Rest kann in einem Schnappdeckelglas für weitere Versuche aufbewahrt werden.

**Die Wasserstoffquelle**

Der Wasserstoff wird mit dem Metallhydridspeicher HydroStik PRO zur Verfügung gestellt. Dieser wird mit Wasserstoff

geladen, der zuvor durch Elektrolyse hergestellt wurde. Die Elektrolyse findet im HydroFill PRO statt, mit dem der HydroStik PRO gleichzeitig gefüllt wird.

1. Deckel des Wassertanks öffnen und vorsichtig destilliertes oder entionisiertes Wasser bis zur inneren Kante einfüllen. Deckel schließen.

1. AC-DC-Adapter anschließen und in die Steckdose stecken. Die Statusanzeige blinkt nun grün.

2. Den HydroStik PRO in den HydroFill PRO einschrauben. Die Statusanzeige wechselt dabei von grün nach rot und zeigt damit eine Verbindung an. Den HydroStik PRO festschrauben.

3. Die Beladung vom HydroStik PRO erfolgt automatisch und zeigt sich durch die rot leuchtende Statusanzeige. Die Beladung dauert 4 bis 6 Stunden. Ein Spülen des Systems äußert sich in einem gelegentlichen Zischen. Der produzierte Sauerstoff ist in Form von Blasen sichtbar.

4. Wenn die Statusanzeige zu grün wechselt, ist der HydroStik PRO vollständig geladen und kann abgeschraubt werden. Dabei kommt es zu einem kurzen Zischen.

5. Nach dem Beladen den HydroFill PRO vom Strom trennen und den Wassertank leeren.

**Aufbau der Apparatur**

1 g des Katalysators nach Mittasch wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen. Die beiden Kolbenprober werden jeweils mit einer kleinen und einer großen Federklemme an der Magnetwand befestigt (siehe Bild). Das Porzellanschiffchen wird mittig in das Reaktionsrohr gestellt und das Reaktionsrohr mit den Silikonstopfen verschlossen.

Das Reaktionsrohr wird zwischen den Kolbenprobern befestigt, indem man die Enden der Kolbenprober durch die Löcher in den Silikonstopfen schiebt. Über dem linken Kolbenprober wird ein zusätzlicher Dreiwegehahn angebracht. Dieser wird über einen Glasverbinder mit dem Dreiwegehahn des Kolbenprobers verbunden.

Die Apparatur wird auf ihre Dichtigkeit getestet, indem man die Dreiwegehähne so einstellt, dass die Kolbenprober und das Reaktionsrohr ein gegenüber der Atmosphäre geschlossenes System bilden. Die Apparatur ist dicht, wenn sich die Kolben nur unter hohem Kraftaufwand auseinander ziehen lassen und sich anschließend in ihre Ursprungsposition zurückbewegen.

**Vorbereitung**

Die Silikonschläuche werden auf die benötigte Länge gekürzt. Man benötigt ca. 50 cm des Schlauches mit 2 mm Durchmesser, 55 cm des Schlauches mit 4 mm Durchmesser und ca. 10 cm Schlauches mit 7 mm Durchmesser. Der Schlauch mit 2 mm Durchmesser wird mit dem Ventil vom HydroStik PRO verbunden. Man bringt das CPS-Modul HydroStik PRO in der oberen linken Ecke des Profilrahmens an und steckt die andere Seite des Silikon Schlauches in den Dreiwegehahn. Die anderen beiden Schläuche werden über einen Schlauchverbinder miteinander verbunden. Das Ende mit 4 mm Durchmesser wird über das Ventil der Stickstoffflasche gesteckt und das andere Ende über den Dreiwegehahn des rechten Kolbenprobers.

Das Indikatorpapier wird in der Mitte gefaltet und mit ein wenig Wasser benetzt. Dann schiebt man es in die freie Öffnung des zusätzlichen Dreiwegehahns.

Der Kartuschenbrenner wird auf einem Laborhebestativ unter dem Reaktionsrohr platziert.

## Versuchsdurchführung

*Tip:* Man kann sich das Bedienen der Apparatur erleichtern, indem man sich die Öffnungsrichtungen der Dreiwegehähne auf dem Hahn markiert.

### Spülen der Apparatur

Vor Beginn des Versuches muss die Apparatur mit Stickstoff gespült werden. So ist sichergestellt, dass sich kein Sauerstoff mehr darin befindet und es kann beim Erhitzen nicht zu einer Knallgasreaktion kommen. Hierzu werden zunächst 50 ml Stickstoff in den rechten Kolbenprober geleitet. Der Dreiwegehahn wird verstellt und der Stickstoff in die Apparatur gepresst, sodass die Luft darin in den anderen Kolbenprober gedrückt wird. Die Luft wird über den Dreiwegehahn des linken Kolbenprobers nach draußen geleitet. Man wiederholt den Vorgang mit weiteren 50 ml Stickstoff.

### Vergleichsexperiment mit Stickstoff

Für die Durchführung eines Vergleichsexperimentes werden nochmal 100 ml Stickstoff in die Apparatur geleitet. Die Dreiwegehähne beider Kolbenprober werden so eingestellt, dass sich das Gas in der Apparatur durch Verschieben der Kolben hin und her bewegen lässt. Die Gasflasche wird zur Seite gestellt, da Druckgasflaschen beim Erhitzen explodieren können.

Nun wird der Katalysator erhitzt. Sobald er leicht rot glüht, wird damit begonnen, das Gas durch Schieben der Kolben hin und her zu bewegen. Dies wiederholt man mehrere Male, bevor man das Gas abdreht. Dann presst man das Gas in den linken Kolbenprober und leitet es über das Indikatorpapier. Der Dreiwegehahn wird sofort wieder geschlossen, damit kein Sauerstoff in die Apparatur gelangt.

Auf dem Indikatorpapier sollte keine Färbung zu sehen sein.

### Ammoniaksynthese

Für die Ammoniaksynthese werden nun 100 ml Wasserstoffgas in den linken Kolbenprober geleitet. Die ersten 100 ml werden verworfen, indem man sie über das Indikatorpapier leitet. Man sieht, dass auch der Wasserstoff das Indikatorpapier nicht färbt.

Es werden erneut 100 ml Wasserstoff in den linken Kolbenprober eingeleitet und durch Bewegen der Kolben mit dem noch in der Apparatur vorhandenen Stickstoff gemischt. Man verfährt mit dem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch auf dieselbe Weise, wie man es zuvor mit reinem Stickstoff getan hat.

Nach Ausleiten des Gases über das Indikatorpapier sollte darauf eine grünblaue Färbung zu beobachten sein.

## Beobachtung und Versuchsergebnis

Durch das Vergleichsexperiment wird sichergestellt, dass reiner Stickstoff, wenn er zusammen mit dem Katalysator

erhitzt wird, kein basisches Gas ergibt. Auch reiner Wasserstoff führt nicht zu einer Färbung des Indikators. Erst wenn beide zusammen mit dem Katalysator erhitzt werden, findet eine Reaktion statt. Es entsteht in geringen Mengen Ammoniak, welches sich über eine grünblaue Färbung des Indikatorpapiers nachweisen lässt.

Da bei der Reaktion aus insgesamt 4 Molekülen Wasserstoff und Stickstoff nur zwei Moleküle Ammoniak entstehen, ist die Reaktion mit einer Abnahme des Volumens verbunden. Eine wesentliche Volumenverminderung sollte bei der Reaktion aber nicht beobachtet werden, da nur eine geringe Menge Ammoniak entsteht. Sollte dennoch eine große Volumenveränderung eingetreten sein, ist das darauf zurückzuführen, dass Wasserstoff, ein sehr flüchtiges Gas, beim Ausüben von Druck auf die Kolben entweicht.

Das ist auch der Grund dafür, warum es mit dieser Apparatur nicht möglich ist, wie beim Haber-Bosch-Verfahren durch Erhöhung des Druckes das Gleichgewicht in Richtung von Ammoniak zu verschieben. Dem Zwang einer Druckerhöhung durch Pressen der Kolben kann das System ebenfalls durch Verminderung der Teilchenzahl ausweichen. Diese wird allerdings nicht durch eine Reaktion zu Ammoniak bewirkt, sondern dadurch, dass Wasserstoff nach außen entweicht.

## Reinigung und Entsorgung

*Tip:* Beim Spülen der Kolbenprober ist darauf zu achten, dass zusammengehörige Kolben und Kolbenprober nicht vertauscht werden. Da sich die jeweiligen Teile minimal unterscheiden, würden sonst Undichtigkeiten entstehen. Man kann sich die Unterscheidung erleichtern, indem man zusammengehörige Teile markiert.

Rückstände des Katalysators im Porzellanschiffchen können durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure unter dem Abzug gelöst werden. Die entstehende Lösung wird verdünnt und in den Behälter für anorganische Lösemittelabfälle gegeben (G4).

Nicht verwendeter Katalysator kann in einem Schnappdeckelglas für spätere Versuche aufbewahrt werden. Der benutzte Katalysator wird in den Sammelbehälter für feste anorganische Abfälle gegeben.

## Bemerkung

Eine genaue Erklärung der Ammoniaksynthese und der Theorie zu Reaktionsgleichgewichten findet sich in dem Lehrbuch Anorganische Chemie von Erwin Riedel im Kapitel „Das chemische Gleichgewicht“.