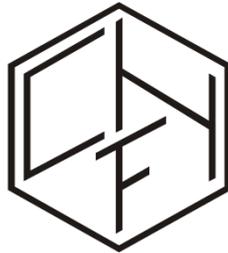


**Institut Dr. Flad**



**Projektarbeit**

**Pyrophore Materialien  
- Ammoniaksynthese im Schülerversuch -**

**Manuel Bix**

**und**

**Tobias Elfring**

**- Lehrgang 64 -**

Betreuung: Dr. Jürgen Flad

Schuljahr 2014 / 15

## **Danksagung**

Unser besonderer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Peter Menzel für die vielen konstruktiven Vorschläge, Anregungen und die Bereitstellung des MedTech-Sets.

Desweiteren möchten wir dem Institut Dr. Flad für das Zurverfügungstellen aller für die Projektarbeit benötigten Chemikalien danken. Ebenso dankenswert erwähnt sollen Herr Ruf im Speziellen und die Mitarbeiter des Instituts im Allgemeinen, für ihre unermüdliche Unterstützung, sein.

Schlussendlich möchten wir uns auch bei unserem Betreuer, Dr. Jürgen Flad, recht herzlich bedanken.

## Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort.....	4
2	Zusammenfassung.....	4
3	Summary.....	4
4	Einleitung .....	5
4.1	Ammoniaksynthese .....	5
4.2	Katalysator .....	9
5	Die Ammoniaksynthese im Schülerversuch (Hauptteil) .....	13
5.1	Auswahl des Katalysators .....	13
5.1.1	Herstellung von Kaliumdioxalatoferat(II).....	14
5.1.2	Herstellung von Ammoniumdioxalatoferat(II).....	15
5.1.3	Vergleich der frisch hergestellten Oxalate .....	16
5.2	Entwicklung der Apparatur .....	18
5.2.1	Theoretischer Aufbau.....	18
5.2.2	Realisierung des Aufbaus .....	19
5.2.3	Testlauf und Fehlerbehebung .....	21
5.2.4	Optimierung des Katalysators .....	22
5.3	Herstellung von Ammoniak ("Schülerversuch").....	24
5.3.1	Benötigte Materialien .....	24
5.3.2	Durchführung .....	26
5.3.3	Nachweis des Ammoniaks: .....	28
6	Fazit und Ausblick (Schlussteil).....	28
7	Literaturverzeichnis .....	29

## **1 Vorwort**

Im Rahmen unserer Projektarbeit am Institut Dr. Flad, die Teil der Ausbildung zum Chemisch-technischen Assistenten ist, haben wir uns mit der Umsetzung der Ammoniaksynthese nach Haber und Bosch im Labormaßstab beschäftigt. Dabei sollte, wie im Original, auf pyrophores Eisen als Katalysator zurück gegriffen werden, was für Schülerversuche auf Grund der komplizierten Handhabung bis dato nicht in Frage kam. In der Literatur sind ähnliche Versuche mit Cer-Eisen-Katalysatoren beschrieben, die jedoch wesentlich benutzerfreundlicher zu handhaben sind.

Eine besonders interessante Erfahrung war für uns das selbstständige Entwickeln und Testen von Ideen. Als äußerst lehrreich erwies sich dabei, dass Beharrlichkeit, Ausdauer und Flexibilität zur Problemlösung beitragen können, aber nicht jede eingeschlagene Richtung zwangsläufig zum Ziel führen muss.

## **2 Zusammenfassung**

Diese Projektarbeit behandelt die Herstellung und Verwendung von pyrophorem Eisen als Katalysator in der Ammoniaksynthese unter Laborbedingungen.

Zur Heranführung an das Thema wurden die theoretischen Grundlagen des Haber-Bosch-Verfahrens erörtert und die prinzipielle Funktionsweise eines Katalysators betrachtet. Anschließend erfolgt die Auswahl eines geeigneten pyrophoren Eisenkatalysators, die Entwicklung einer zweckdienlichen Apparatur und die Herstellung von Ammoniak im Schülerversuch.

## **3 Summary**

This project work deals with the production and use of pyrophoric iron as a catalyst in ammonia synthesis under laboratory conditions. For introduction of the topic the theoretical basics of the Haber-Bosch process were discussed and the fundamental functional principle of a catalyst was described. This is followed by the selection of a suitable pyrophoric iron catalyst, the development of an appropriate apparatus, and the production of ammonia in a laboratory experiment for pupils.

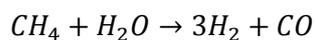
## 4 Einleitung

Durch den stetigen Anstieg der Weltbevölkerung, wird die Frage, wie man diese mit Lebensmittel versorgen kann, immer wichtiger. Eine Lösung des Problems bietet hier die Ertragssteigerung von Feldfrüchten. Diese Ertragssteigerung kann nur gewährleistet werden, wenn eine ausreichende Menge an stickstoffhaltigen Düngemitteln zur Verfügung steht. Um diese riesigen Mengen an stickstoffhaltigen Düngemittel produzieren zu können - immerhin mehrere Hundert Millionen Tonnen pro Jahr - , bedarf es eines effizienten, großtechnischen Herstellungsverfahrens. Das wichtigste Verfahren bildet hier das nach Fritz Haber und Carl Bosch entwickelte Haber-Bosch-Verfahren, das die Grundchemikalie Ammoniak ( $NH_3$ ) für die Düngemittelherstellung liefert. Entwickelt wurde dieses Verfahren zwischen 1905 und 1913, wobei Carl Bosch die von Fritz Haber entwickelte Anlage großtechnisch umsetzte.<sup>[4]1</sup>

### 4.1 Ammoniaksynthese

Um dieses Verfahren kostengünstig betreiben zu können, wird der Stickstoff aus der Luft verwendet. Der für die Herstellung von  $NH_3$  benötigte Wasserstoff wird in der Anlage durch das Synthesegas (Steamreforming) erzeugt. Dieses erhält man durch die Aufspaltung von Methangas mit Wasserdampf.

*Wasserstofferzeugung:*

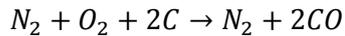


Da es sich bei Luft um ein Gasgemisch (21%  $O_2$ , 79%  $N_2$  und Spuren an Edelgasen) handelt, wird beim Einleiten der Luft der Sauerstoff beseitigt, indem er über glühendes Koks bei ca. 1000°C geleitet wird (Sekundärreforming). Dieser Schritt ist notwendig, damit der Sauerstoff nicht mit dem Katalysator in Verbindung treten kann, da er diesen wieder inaktivieren würde. Der reaktionsträge Stickstoff bleibt dabei unberührt.

---

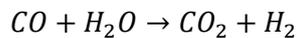
<sup>1</sup> <http://www.buetzer.info>, 15.02.2015, Seite 5

### Sekundärreformung:



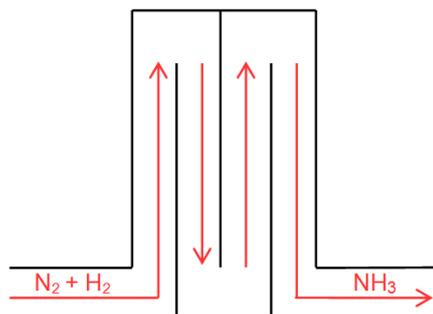
Das sich in beiden Schritten gebildete CO muss vor der Reaktion von  $H_2$  mit  $N_2$  abgetrennt werden, da es als temporäres Katalysatorgift die Aktivität des zur Erzeugung von  $NH_3$  notwendigen Katalysators mindert. Durch die Umsetzung von CO mit  $H_2O$  wird Kohlenstoffmonoxid zu  $CO_2$  oxidiert (Konvertierung). Nach der Konvertierung sind im Gasgemisch noch 3% CO vorhanden, das durch eine zweite Oxidation mit  $H_2O$  fast gänzlich beseitigt wird.

### Konvertierung:



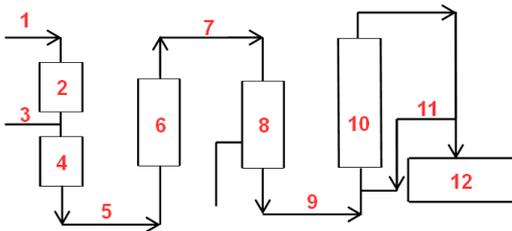
Kohlenstoffdioxid wird in einem letzten Vorschrift unter Druck durch eine wässrige  $Ca(OH)_2$ -Lösung absorbiert und somit getrennt.

Die eigentliche Ammoniaksynthese erfolgt in einem druckresistenten Kontaktofen, der mit dem Katalysator ausgekleidet ist. Das Material, das für die Innenseite verwendet wird, darf keinen Kohlenstoff enthalten, da sonst durch den eingeleiteten Wasserstoff  $CH_4$  entsteht, was zur Explosion des Ofens führen kann.



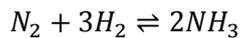
**Abb. 1:** Schematische Darstellung des Kontaktofens

## Ammoniaksynthese:

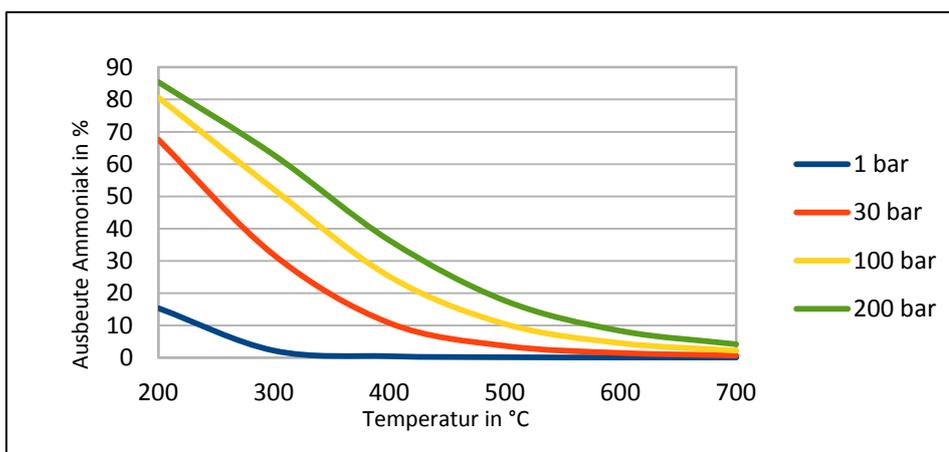


**Abb. 2:** Schematischer Aufbau des Haber-Bosch-Verfahrens

- |  |  |
|--|--|
| 1 Einleitung des Synthesegases             | 7 Weiterleitung von $N_2$ , $H_2$ und $CO_2$         |
| 2 Steamreforming                           | 8 Abtrennung des $CO_2$                              |
| 3 Einleitung von Luft (79% $N_2$ )         | 9 Komprimierung und Erhitzen von $N_2$ und $H_2$     |
| 4 Sekundärreforming                        | 10 Ammoniaksynthese                                  |
| 5 Weiterleitung von $N_2$ , $H_2$ und $CO$ | 11 Rückführung des nicht umgesetzten $N_2$ und $H_2$ |
| 6 Konvertierung                            | 12 Sammeln des produzierten $NH_3$                   |



Die Synthese des Ammoniaks läuft nach oben beschriebener Reaktion ab. Jedoch handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion, sodass sich das gebildete  $NH_3$  teilweise wieder in seine Edukte zerlegt. Damit eine maximale Ausbeute erreicht werden kann, wird durch die Variation des Drucks und der Reaktionstemperatur die Reaktion gesteuert.

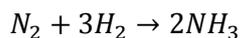


**Abb. 3:** Abhängigkeit der Ammoniakausbeute von Druck und Temperatur<sup>[4]2</sup>

<sup>2</sup> <http://www.buetzer.info>, 16.02.2015, Seite 7

Aus dem Diagramm kann gefolgert werden, dass bei niedrigen Reaktionstemperaturen und hohem Druck die Ausbeute an  $NH_3$  maximal wird. Diese Interpretation folgt dem Gesetz von Le Chatelier oder dem Prinzip des kleinsten Zwangs, das besagt, dass ein System, auf das ein äußerer Zwang (hier: Druck und Temperatur) ausgeübt wird, versucht, diesen Zwang zu verringern, indem es seine Gleichgewichtslage ändert. Im Falle der Ammoniaksynthese bedeutet dies:

Bei der Entstehung von  $NH_3$  aus  $N_2$  und  $H_2$  verringert sich das gesamte Gasvolumen, da aus 4mol Edukt 2mol Produkt entsteht.



Wird nun der äußere Druck erhöht, so versucht das System diesem Zwang entgegen zu wirken, indem es sein Gesamtvolumen verringert. Dies ist nur möglich, wenn sich das Gleichgewicht auf die Seite des Ammoniaks verschiebt.

Bei der Entstehung von  $NH_3$  aus  $N_2$  und  $H_2$  wird Energie in Form von Wärme frei.



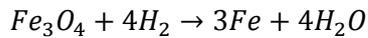
Wird dem System nun die Wärme entzogen (Temperaturerniedrigung), so kann die, durch die Reaktion freigewordene, Energie abgeführt werden und das Gleichgewicht verschiebt sich auf die Seite des Ammoniaks.

Eine maximale Ausbeute würde daher erreicht werden, wenn die Synthese bei hohem Druck und Raumtemperatur ablaufen könnte. Tatsächlich wird die Herstellung jedoch bei einer Temperatur von  $500^\circ C$  und einem Druck von 200 bar durchgeführt. Die Ausbeute liegt unter diesen Bedingungen bei nur ca. 18%, da sich durch die erhöhte Temperatur das Gleichgewicht auf die Seite der endothermen Rückreaktion (Edukte) verschiebt.

Die erhöhte Temperatur ist allerdings notwendig, da für die  $NH_3$ -Herstellung ein Katalysator benötigt wird, der erst bei einer Temperatur von  $500^\circ C$  aktiv ist. Ohne diesen wäre die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend gering. Der Katalysator ist in der Lage, die hohe Aktivierungsenergie des reaktionsträgen Luftstickstoffs herabzusetzen und ermöglicht somit die Reaktion mit dem gebildeten Wasserstoff (Reaktionsmechanismus siehe unter 4.2 Katalysator).

Erzeugt wird der Katalysator direkt im Kontaktofen, indem das vorhandene  $Fe_3O_4$  mit  $H_2$  zu elementarem Eisen reduziert wird. Tatsächlich liegt das Eisenoxid als Mischoxid

vor. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus  $Fe_2O_3$  (Magnetit) und  $FeO$  (Wüstit). Daher erfolgt die Aktivierung des Katalysators in Teilschritten (Vereinfachte Darstellung):



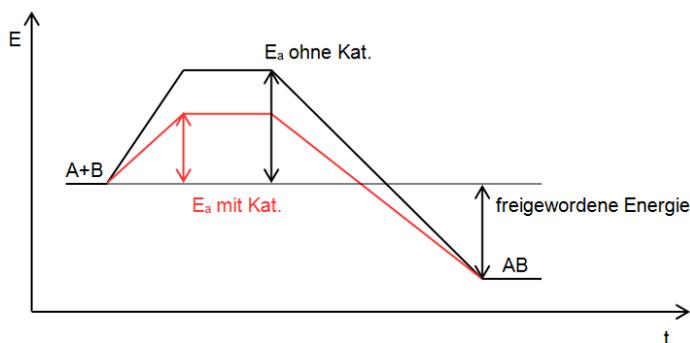
Der Katalysator liegt nun so vor, das Ammoniak aus den Elementen gebildet werden kann.

## 4.2 Katalysator

Die Ammoniaksynthese aus den Elementen wäre ohne die Einwirkung eines Katalysators nicht durchzuführen, da er erst die Spaltung des Luftstickstoffes bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht und somit die Reaktionskinetik beschleunigt. Eine chemische Reaktion findet statt, wenn zwei Bedingungen erfüllt worden sind:

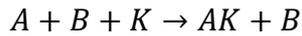
- die Edukte müssen sich berühren (Stoßtheorie)
- es muss eine bestimmte Menge an Energie vorhanden sein, damit die ursprünglichen Bindungen der Edukte aufgebrochen werden können (Aktivierungsenergie  $E_a$ )

Der Katalysator kann durch seine Wirkungsweise auf die Aktivierungsenergie Einfluss nehmen, indem er diese herabsetzt (positive Katalyse).

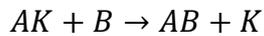


**Abb. 4:** Energiediagramm einer exergonischen Reaktion

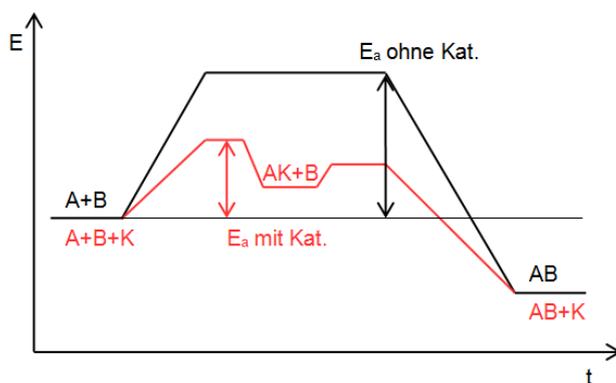
Die Wirkungsweise eines Katalysators begründet sich darauf, dass er mit den Edukten eine Zwischenverbindung eingeht. Die Bildung des Zwischenzustandes benötigt eine geringere Aktivierungsenergie, sodass  $E_a$  faktisch vermindert wird.



Das Produkt bildet sich sofort aus dieser Zwischenverbindung. Der Katalysator wird nach der Reaktion unverändert wieder freigesetzt.



Bezieht man den Energiezustand der Zwischenverbindung mit ein, so erhält man nachfolgendes Energiediagramm:



**Abb. 5:** Energiediagramm einer exergonischen Reaktion mit Zwischenzustand

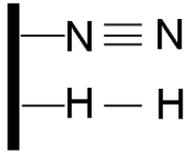
Die Bildung des beschriebenen Zwischenzustandes erfolgt entweder durch Adsorption oder Chemisorption an der Katalysatoroberfläche. Hierbei entsteht durch Chemisorption eine echte chemische Verbindung mit der Oberfläche, wohingegen bei der Adsorption nur eine schwache Anlagerung stattfindet.<sup>[2]3</sup>

Durch die Verminderung der Aktivierungsenergie können zum Zeitpunkt  $t_1$  mehr Edukte diese Hürde überwinden, so dass die Konzentration an Produkten schneller steigt und die an Edukten schneller sinkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird somit heraufgesetzt.<sup>[5]4</sup> Jedoch nimmt der Katalysator keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage, da er die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt.

<sup>3</sup> BERGLER, 2002, S.85f

<sup>4</sup> www.chemgapedia.de, 17.02.2015, Seite 3

Die katalytische Wirkung des Eisens bei der Ammoniaksynthese beruht darauf, dass es fein verteilt (pyrophor) vorliegt und somit dem Luftstickstoff und dem Wasserstoff eine große Oberfläche zum adsorbieren bietet.



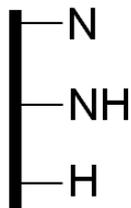
**Abb. 6:** Adsorption der Edukte

Durch die Adsorption an die Eisenoberfläche wird die sehr energiereiche Dreifachbindung des Stickstoffes aufgebrochen und dissoziiert somit.



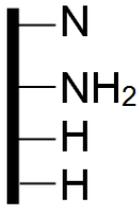
**Abb. 7:** Dissoziation

In dieser aktivierten Form, kann sich der Wasserstoff mit einem Stickstoffatom verbinden und eine erste N-H-Bindung bilden.



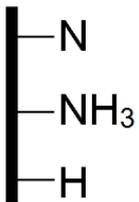
**Abb. 8:** N-H-Bindung

Es wird ein zweites Molekül  $H_2$  an die Eisenoberfläche adsorbiert.



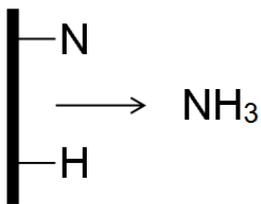
**Abb. 9:** Adsorption des zweiten  $H_2$

Durch die letzte Verbindung mit einem Wasserstoffatom, ist das  $NH_3$  synthetisiert.



**Abb. 10:** Bildung von  $NH_3$

Die Wechselwirkungen zwischen der Metalloberfläche und dem Ammoniak sind sehr schwach, sodass das Gas desorbiert wird und die Metalloberfläche für einen weiteren Reaktionszyklus aktiviert ist.



**Abb. 11:** Desorption von  $NH_3$

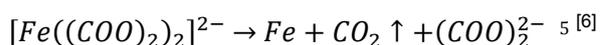
## 5 Die Ammoniaksynthese im Schülerversuch (Hauptteil)

Wie im industriellen Verfahren soll uns im Labormaßstab pyrophores Eisen als Katalysator dienen.

Dazu wird es notwendig sein, einen geeigneten, leicht herzustellenden und gut handhabbaren Katalysator auszuwählen und eine Apparatur zu entwickeln, mit der Ammoniak im Schülerversuch nach Haber und Bosch synthetisiert und nachgewiesen werden kann.

### 5.1 Auswahl des Katalysators

Pyrophores Eisen wird durch Luftsauerstoff sofort zu Eisenoxid oxidiert. Deshalb darf das pyrophore Eisen erst während des Versuchs entstehen. Als Ausgangsverbindung verwendet man im Labor oft Eisen(II)-oxalate.



Diese haben den Vorteil, dass sie beim Erwärmen unter anderem zu nanoskaligem Eisen und Kohlenstoffdioxid zerfallen.<sup>[1]6</sup> CO<sub>2</sub> ist schwerer als Luft und wirkt somit als Schutzgas, wodurch das entstehende Eisen seine pyrophore Eigenschaft behält.

---

<sup>5</sup> [www.chemieunterricht.de](http://www.chemieunterricht.de), 18.02.2015,

<sup>6</sup> BECHT; ERNST; BAPPERT; FELDMANN, 2010, Seite 14-23

### 5.1.1 Herstellung von Kaliumdioxalatoferrat(II)<sup>[3]7</sup>

#### Benötigte Materialien:

- Becherglas (50ml)
- Becherglas (250ml)
- Filterpapier
- Filtriergestell
- Glasstab
- 2 Makroreagenzgläser
- Messzylinder (10ml)
- Schnellauftrichter
- Spatel
- Uhrglas
- demineralisiertes Wasser
- ca. 1g Eisen(II)-sulfat ( $FeSO_4$ )
- ca. 1g Kaliumoxalat ( $K_2(COO)_2$ )



**Abb. 12:** Frisch hergestelltes  $K_2Fe((COO)_2)_2$

#### Durchführung:

Jeweils ein Makroreagenzglas wird ca. 1cm hoch mit Kaliumoxalat bzw. Eisen(II)-sulfat befüllt und anschließend mit 10ml demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Beide Reagenzgläser werden nun solange geschüttelt, bis sich klare Lösungen ergeben.

Nun vereint man beide Lösungen in ein 50ml Becherglas, rührt sorgfältig um und lässt die Lösung für etwa fünf Minuten stehen.

Der entstandene Niederschlag wird über ein Rundfilter abfiltriert, mit wenig demineralisiertem Wasser gewaschen und an Luft oder im Trockenschrank bei maximal 50°C getrocknet.

---

<sup>7</sup>KEUNE, FILBRY, 1985, Band 2

*Beobachtung:*

Beim Vereinigen der Lösungen färbt sich die Mischung rotbraun. Nach wenigen Sekunden erfolgt ein Farbumschlag nach gelborange. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Filtrat ist eine klare, blass gelbliche Lösung. Der Rückstand ist gelb.

### 5.1.2 Herstellung von Ammoniumdioxalatoferrat(II)<sup>[7]8</sup>

*Benötigte Materialien:*

- Becherglas (25ml)
- Becherglas (50ml)
- 2 Bechergläser (250ml)
- Filterpapier
- Filtriergestell
- 2 Kunststoffspritzen (10ml; Skalierung 1ml)
- Laborwaage (Genauigkeit bis 0,01g)
- Magnetrührer mit 2 Magnetrührfischen
- Messpipette (10ml; Skalierung 0,1ml)
- Messzylinder (100ml)
- Schnellauftrichter
- Spatel
- Thermometer (bis ca. 100°C)
- Uhrglas
- demineralisiertes Wasser
- 2g Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- 2,5g Ammoniumoxalat-monohydrat ( $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )



**Abb. 13:** Ammoniumdioxalatoferrat(II)

<sup>8</sup>www.swissnanocube.ch, 18.02.2015, Seite 7-10

### *Durchführung:*

2,5g Ammoniumoxalat-monohydrat  $((NH_4)_2(COO)_2 \cdot H_2O)$  werden in ein 50ml Becherglas gegeben und mit 25ml demineralisiertem Wasser versetzt. Unter Rühren wird bis auf 50°C erwärmt und weitergerührt, bis sich alles vollständig gelöst hat. Nach dem Lösen wird das Becherglas vom Magnetrührer genommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Während des Abkühlens der Ammoniumoxalatlösung werden 2g Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat in ein 250ml Becherglas eingewogen, mit 100ml demineralisiertem Wasser aufgefüllt und gerührt.

Wenn die Substanz vollständig in Lösung gegangen ist, werden mit zwei 10ml Kunststoffspritzen jeweils 10ml der überstehenden Ammoniumoxalatlösung aufgezogen und simultan schnellstmöglich in die Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung eingespritzt. Die Mischung wird nun unter ständigem Rühren nochmals auf ca. 50°C erwärmt und für fünf Minuten mit ausgeschalteter Heizfunktion weiter gerührt.

Der entstandene Niederschlag wird über ein Rundfilter abfiltriert, mit wenig demineralisiertem Wasser gewaschen und an Luft oder im Trockenschrank bei maximal 50°C getrocknet.

### *Beobachtung:*

Die Ammoniumoxalatlösung kristallisiert beim Abkühlen aus und bildet farblose, nadelförmige Kristalle. Ammoniumeisen(II)-sulfat gelöst in demineralisiertem Wasser ergibt eine gelblich klare Lösung. Beim Vereinigen beider Lösungen entsteht eine klare gelborange Lösung, die nach wenigen Sekunden eintrübt. Nach ca. einer Minute sieht die Mischung kanariengelb aus. Das Filtrat ist eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit. Der Rückstand sieht kräftig gelb aus.

### **5.1.3 Vergleich der frisch hergestellten Oxalate**

Beide frisch hergestellten Oxalate wurden mit Eisen(II)-oxalat-dihydrat aus der Chemikalienausgabe in einer Verbrennungsreaktion miteinander verglichen. Dabei legten wir als Auswahlkriterium das subjektive Helligkeitsempfinden beim Verglühen des pyrophoren Eisens zu Grunde.

### Benötigte Materialien:

- feuerfeste Unterlage
- 3 Makroreagenzgläser
- Reagenzlashalter
- Spatel
- Teclubrenner
- 1mmol des jeweiligen Oxalats

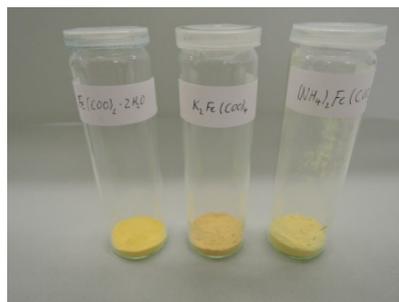


Abb. 14: Unterschiedliche Oxalate

### Durchführung:

1mmol des jeweiligen Oxalats wird mit einem Spatel in ein Makroreagenzglas gefüllt und vorsichtig unter ständigem Schwenken erhitzt, bis die Substanz gleichmäßig schwarz gefärbt ist. Anschließend wird das Reagenzglas in ca. 50cm Höhe gekippt und der Inhalt auf eine feuerfeste Unterlage geschüttet.

### Beobachtung:

Beim Erhitzen verfärbt sich der Feststoff von gelb nach schwarz. Beim Ausschütten des Reagenzglases ist ein Aufglühen der Partikel zu erkennen. Dabei leuchtet das Eisen(II)-oxalat-dihydrat am schwächsten und das Ammoniumeisen(II)-oxalat am stärksten auf.

### Fazit:

Auf Grund der stärksten Lichtemission gehen wir davon aus, dass Ammoniumeisen(II)-oxalat die größte spezifische Oberfläche der drei miteinander verglichenen Oxalate besitzt und dadurch mit dem Luftsauerstoff am heftigsten reagierte.

Zusätzlich entstehen bei der Thermolyse von Ammoniumeisen(II)-oxalat nach folgender Reaktionsgleichung<sup>9</sup> Ammoniak, CO<sub>2</sub>, CO, pyrophores Eisen und Wasser:



<sup>9</sup> www.swissnanocube.ch, 18.02.2015, Seite 12

Im Gegensatz dazu bilden sich sowohl bei der Thermolyse von Eisen(II)-oxalat als auch von Kaliumdioxalatoferat(II) nicht flüchtige Stoffe (Magnetit bzw. Kaliumoxalat), die unter Umständen die katalytische Wirkung des pyrophoren Eisens negativ beeinflussen.

Aus diesen Gründen werden wir von hier an das Ammoniumeisen(II)-oxalat als Katalysatorausgangsstoff im Schülerversuch verwenden.

## **5.2 Entwicklung der Apparatur**

Zur schülergerechten Umsetzung der Apparatur wurde auf Bauteile eines Medtech-Kastens zurückgegriffen. Dieser bedient sich aus "Einwegartikeln" der Medizintechnik, die mit hochwertigen Steckverbindungen, Hähnen, Quarzrohren und transparenten Schläuchen ergänzt wurden.

Somit lässt sich ohne weiteres eine Apparatur aufbauen, die sicher in der Handhabung ist und problemlos mehrmals auf- und abgebaut bzw. wieder verwendet werden kann.

### **5.2.1 Theoretischer Aufbau**

Das Herzstück der Apparatur bildet der Katalysator. Dieser muss auf Grund seiner Reaktionsfreudigkeit unter Sauerstoffausschluss hergestellt werden. Hierfür wird ein Reaktionsgefäß benötigt, das sowohl hitzebeständig ist, als auch permanent mit Schutzgas gespült werden kann. Als Schutzgas bietet sich Stickstoff an, da dieser ebenfalls als Edukt für die Synthese benötigt wird.

Stickstoff findet zum Spülen in größeren Mengen Verwendung, daher erfolgt die Einleitung über eine Druckgasflasche, mit der gleichzeitig der Volumenstrom geregelt werden kann. Wasserstoff hingegen wird nur für die Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 ( $N_2:H_2$ ) beigemischt; es bietet sich die Verwendung eines Gassammelrohrs an. Zur besseren Durchmischung der Edukte werden gegenseitig angeordnete, großvolumige Kolbenprober eingesetzt.

Um eine Kontamination mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wird das Reaktionsgemisch in ein, mit Sperrflüssigkeit gefülltes, Gefäß geleitet.

Skizze:

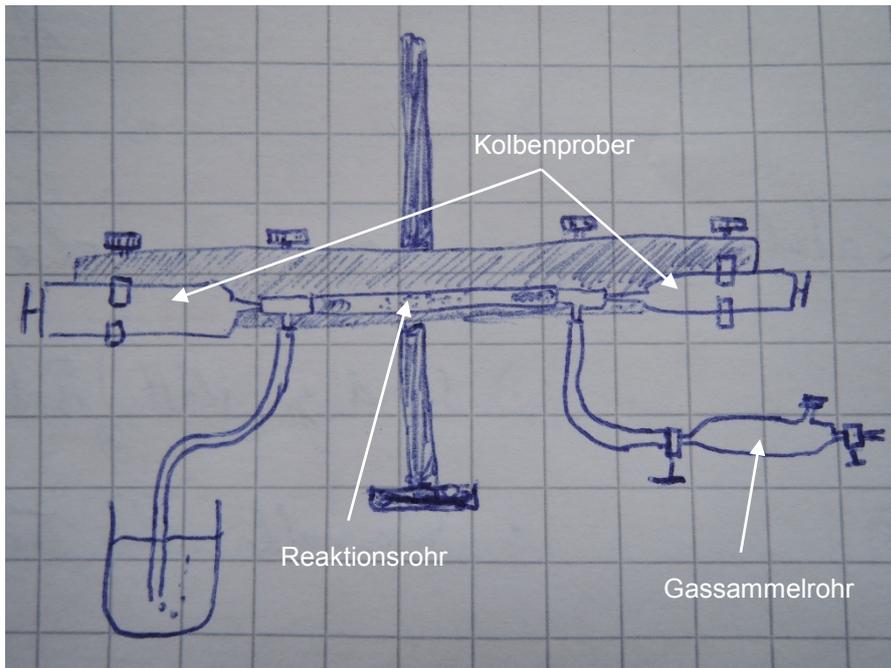


Abb. 15: Skizze des theoretischen Aufbaus

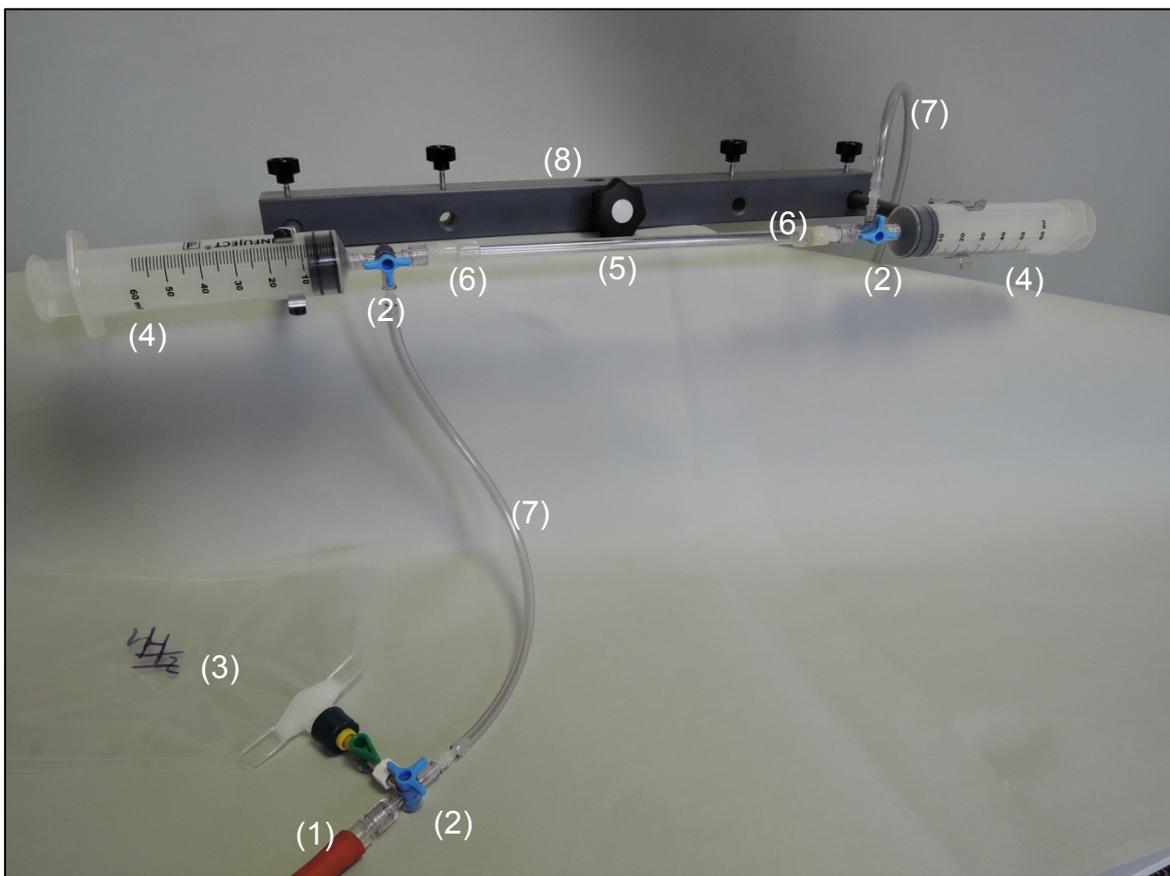
### 5.2.2 Realisierung des Aufbaus

In der Praxis erwies sich die Umsetzung der Apparatur mit herkömmlichen Laborglasgeräten als zu aufwändig, da die vorhandenen Gerätschaften nicht ohne Weiteres luftdicht miteinander verbunden werden konnten.

Eine innovative Lösung des Problems fanden wir in der Verwendung des MedTech-Sets der Firma LMP. Hiermit lässt sich eine solche Apparatur luftdicht und einfach handhabbar realisieren, weil die verwendeten Bestandteile aus der Medizintechnik entnommen und aufeinander durch Luer-Lock-Verbinder abgestimmt sind.

*Verwendete Bestandteile des MedTech-Sets:*

- Adapterbuchse mit Olive (1)
- 3 Dreiwegehähne (2)
- Gasbeutel inklusive Steckbuchse LMP 3.3 (ersetzt Gassammelrohr) (3)
- 2 Kunststoffspritzen (60ml) (ersetzen Kolbenprober) (4)
- Quarzrohr (8mm) (Reaktionsgefäß zur Katalysatorherstellung) (5)
- 2 Rohr8-Buchsen mit Silikonauflauf (6)
- 4 Schläuche mit Buchse und Stecker (7)
- Stativbrücke mit 2 Federklemmen (8)



**Abb. 16:** Umsetzung der Skizze

#### Zusätzliche Geräte:

- Becherglas gefüllt mit Sperrflüssigkeit (demineralisiertes Wasser)
- Druckgasflasche mit Stickstoff
- Stativ
- Teclubrenner
- Wasserstoff

### 5.2.3 Testlauf und Fehlerbehebung

Der Aufbau der Apparatur erfolgte wie in den Vorüberlegungen dargestellt. Dazu füllten wir das Quarzrohr mit fein verteiltem Ammoniumeisen(II)-oxalat, das jedoch beim Spülen mit Stickstoff aus dem Rohr hinausbefördert wurde. Die Verringerung des Stickstoffvolumenstroms brachte keine Verbesserung. Abhilfe konnte die Verwendung von Glaswolle als Barriere schaffen. Durch den zusätzlichen Einsatz von Stahlwolle als Abschluss des Quarzrohres war es möglich, den Stickstoffvolumenstrom auf bis zu 0,2bar anzuheben, ohne dass sich das Oxalat in der Glaswolle verteilte.



**Abb. 17:** Quarzrohr mit Glaswolle und Stahlwolle

Der Katalysator wurde, wie im Vorversuch unter 5.1.3 beschrieben, durch langsames und gleichmäßiges Erhitzen des Quarzrohres hergestellt. Vorsichtshalber entfernten wir beim Einleiten des Wasserstoffs in die Apparatur den Teclubrenner. Danach wurde Stickstoff im stöchiometrischen Verhältnis beigemischt und durch abwechselndes Aufziehen der Kunststoffspritzen über den Katalysator geleitet. Diesen Vorgang wiederholten wir insgesamt zehnmal. Im Anschluss daran wurde das Gasgemisch aus der Apparatur

entfernt und mittels angefeuchtetem pH-Papier getestet. Es erfolgte kein Umschlag nach blau, was als Nachweis für Ammoniak gelten würde.

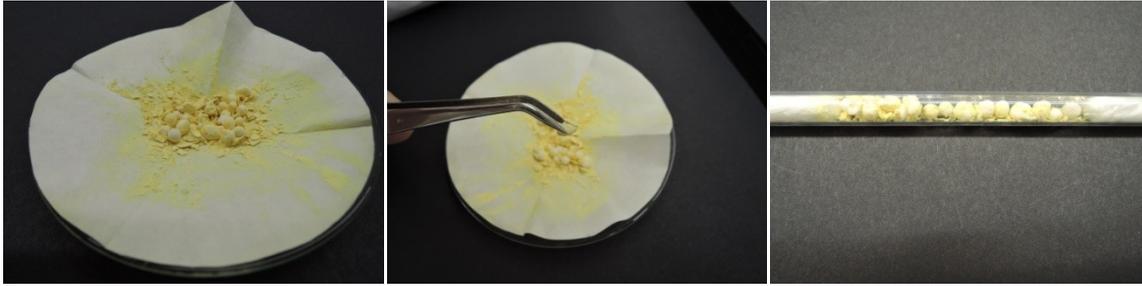
Bei einem parallel durchgeführten Versuch konnte Ammoniakgas, das über einer verdünnten Ammoniaklösung ( $c = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ) mittels gasdichter 250 $\mu\text{l}$  Spritze abgesaugt wurde, noch bis zu einem Volumen von 5 $\mu\text{l}$  mit angefeuchtetem pH-Papier durch Blaufärbung nachgewiesen werden. Dabei konnten wir auch immer den charakteristischen Geruch von Ammoniak wahrnehmen.

Die Apparatur wurde unter konstantem Stickstoffstrom zerlegt und der Inhalt des Quarzrohres im Dunkeln über einer feuerfesten Unterlage ausgeschüttet. Beim Kontakt des Katalysators mit der Umgebungsluft entzündete sich dieser unter kräftigem Aufglühen - es handelt sich dementsprechend um pyrophores Eisen. Daraus schlussfolgerten wir, dass die Apparatur sauerstofffrei war und prinzipiell zur Herstellung von Ammoniak genutzt werden kann. Als Hauptfehlerquelle kam somit nur noch der Katalysator selbst in Frage.

#### **5.2.4 Optimierung des Katalysators**

Auf Grund der Funktionsweise eines Katalysators vermuteten wir, dass die Oberfläche des von uns verwendeten pyrophoren Eisens nicht ausreichend war. Deshalb testeten wir, wie unter 5.2.3 beschrieben, weitere Katalysatoren. Dabei handelte es sich zum Einen um Pt/Pd-Perlen aus einem Fahrzeugkatalysator und zum Anderen um  $\beta$ -Zeolith-Perlen aus einem Crack-Katalysator. Weder der Fahrzeugkatalysator noch der Crack-Katalysator ermöglichten die erfolgreiche Herstellung von Ammoniak.

Deshalb entschlossen wir uns, die  $\beta$ -Zeolith-Perlen mit dem Ammoniumeisen(II)-oxalat zu beschichten. Hierzu wurden die Crack-Katalysatorperlen beim Herstellen der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung hinzugegeben und das Ammoniumeisen(II)-oxalat, wie unter 5.1.2 beschrieben, hergestellt.



**Abb. 18:** Ammoniumeisen(II)-oxalat-Katalysatorperlen

Die Ammoniumeisen(II)-oxalatperlen wurden ebenfalls nach dem unter 5.2.3 beschriebenen Versuchsschema getestet. Dabei verfärbte sich das angefeuchtete pH-Papier intensiv blau und der charakteristische Geruch von Ammoniak war wahrzunehmen. Die Ammoniaksynthese verlief erfolgreich.

### 5.3 Herstellung von Ammoniak ("Schülerversuch")

Da der Katalysator pyrophor vorliegt, muss die gesamte Apparatur frei von Sauerstoff gehalten werden. Daher wird sie vor Beginn der Synthese mit Stickstoff aus einer Druckgasflasche gespült. Dieser Stickstoffstrom wird während der gesamten Durchführung beibehalten. Nach dem Spülen der Apparatur wird der Katalysator aktiviert und Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis eingeleitet. Durch Vermischen der Edukte erfolgt die Synthese von Ammoniak, welches anschließend nachgewiesen werden kann.

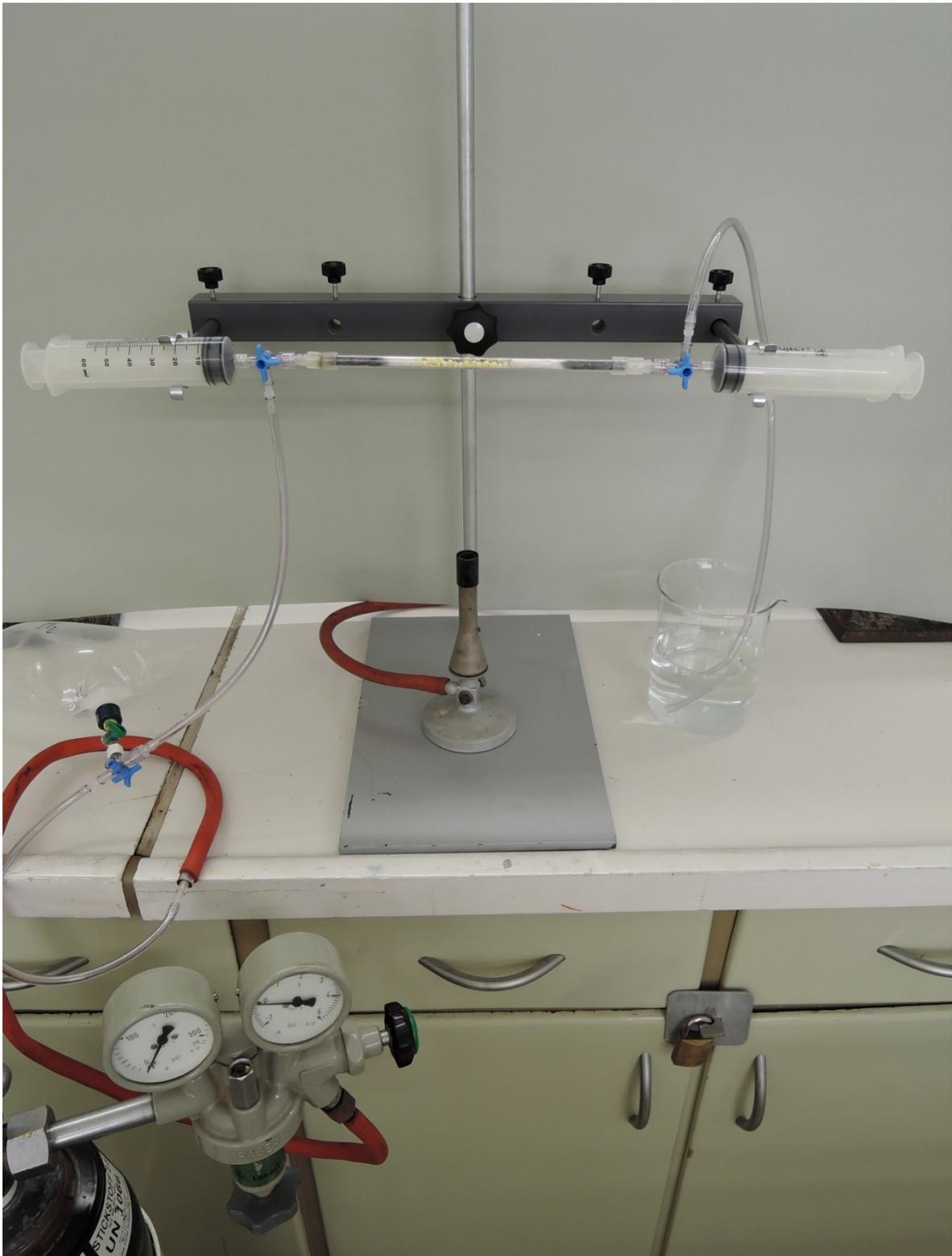
#### 5.3.1 Benötigte Materialien

*Verwendete Bestandteile des MedTech-Sets:*

- Adapterbuchse mit Olive
- 3 Dreiwegehähne
- Gasbeutel inklusive Steckbuchse LMP 3.3 (ersetzt Gassammelrohr)
- 2 Kunststoffspritzen (60ml) (ersetzen Kolbenprober)
- Quarzrohr (8mm) (Reaktionsgefäß zur Katalysatorherstellung)
- 2 Rohr8-Buchsen mit Silikonaufsatz
- 4 Schläuche mit Buchse und Stecker
- Stativbrücke mit 2 Federklemmen

*Zusätzliche Hilfsmittel:*

- Becherglas gefüllt mit Sperrflüssigkeit (demineralisiertes Wasser)
- Druckgasflasche mit Stickstoff
- Glaswolle
- Stahlwolle
- Stativ
- Teclubrenner
- Ammoniumeisen(II)-oxalat-Katalysatorperlen
- Wasserstoff



**Abb. 19:** Komplette Versuchsanordnung für die Ammoniaksynthese

### 5.3.2 Durchführung

Spülen der Apparatur:

1. Kolben der Spritze 1 und 2 entfernen. Eventuell die Kolben mit Silikonöl fetten.

2. Dreiwegehahn 1 in Stellung *links*.



Dreiwegehahn 2 in Stellung *rechts*.



Dreiwegehahn 3 in Stellung *links* und Ventil *geschlossen*.



3. Stickstoff mit ca. 0,2 bar aus der Druckgasflasche einleiten und die Apparatur spülen.

4. Dreiwegehahn 1 in Stellung *oben* und Spritze 1 für ca. 30 Sekunden spülen.



5. Kolben der Spritze 1 vorsichtig einsetzen und vollständig einschieben, anschließend Dreiwegehahn 1 in Stellung *links*.



6. Dreiwegehahn 2 in Stellung *unten* und Spritze 2 für ca. 30 Sekunden spülen.



7. Kolben der Spritze 2 vorsichtig einsetzen und vollständig einschieben, danach Dreiwegehahn 2 in Stellung *rechts* bringen.



8. Dreiwegehahn 3 in Stellung *oben* und Ventil in Stellung *offen* und **vorsichtig!** etwas Wasserstoff zum Spülen einleiten.



9. Ventil in Stellung *geschlossen* und Dreiwegehahn 3 in Stellung *links*.



### *Aktivierung des Katalysators:*

1. Dreiwegehahn 1 in Stellung *links*.



Dreiwegehahn 2 in Stellung *rechts*.



Dreiwegehahn 3 in Stellung *links* und Ventil *geschlossen*.



2. Zur Aktivierung des Katalysators wird der Stickstoffstrom beibehalten.  
Die gelben Ammoniumeisen(II)-oxalat-Katalysatorperlen werden vorsichtig mit der Brennerflamme erhitzt, bis eine komplette Verfärbung der Perlen von gelb nach schwarz eintritt.



### *Herstellung der Gasmischung:*

1. Dreiwegehahn 1 in Stellung *unten*.



Dreiwegehahn 2 in Stellung *rechts*.



2. Dreiwegehahn 3 in Stellung *oben* und Ventil *offen*.



3. Mit Spritze 1 vorsichtig den Wasserstoff aufziehen, bis der Kolben die 45ml Marke erreicht hat.

4. Ventil in Stellung *geschlossen*.



5. Dreiwegehahn 3 in Stellung *links* und 15ml Stickstoff aus dem Stickstoffstrom in Spritze 1 aufziehen.



6. Dreiwegehahn 2 in Stellung *oben*.



7. Das Gasvolumen in Spritze 1 wird langsam in Spritze 2 gedrückt. Dabei ist unbedingt zu beachten, dass der Kolben von Spritze 2 nicht aufgezogen wird.

8. Das Gasvolumen in Spritze 2 wird langsam in Spritze 1 und von dort wieder zurück in Spritze 2 gedrückt. Dieser Vorgang wird insgesamt zehnmal wiederholt.

### 5.3.3 Nachweis des Ammoniaks

1. Dreiwegehahn 2 in Stellung *oben*.



Dreiwegehahn 1 in Stellung *links*.



2. Das Gasvolumen in Spritze 2 wird langsam herausgedrückt. Durch ein angefeuchtetes pH-Papier wird der Ammoniak über die Blaufärbung nachgewiesen. Zusätzlich ist der typisch stechende Geruch wahrnehmbar.



## 6 Fazit und Ausblick (Schlussteil)

Mit der vorliegenden Apparatur ist es uns gelungen, Ammoniak aus den Elementen unter Standardbedingungen herzustellen. Nach der Beseitigung anfänglicher Probleme mit der Handhabung der Apparatur (defekte Dreiwegehähne) und der Anpassung des Katalysators lässt sich nun zuverlässig Ammoniak mit Hilfe der ausgearbeiteten Vorschrift synthetisieren.

Im Rahmen zukünftiger Ausarbeitungen könnten die unbeantwortet gebliebenen Fragen erörtert werden, wie viel Ammoniak pro Versuch entsteht, wie lange der hergestellte Katalysator unter Luftausschluss funktionsfähig aufbewahrt werden kann oder ob zum Beispiel durch die Verlagerung der Reaktion in eine flüssige Phase die Synthese vereinfacht werden kann oder gar die Ausbeute gesteigert wird.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] BECHT, S. et al (2010): Do-it-yourself!. Nanomaterialien zum Anfassen. In: Chemie in unserer Zeit, 44, 14-23.
- [2] BERGLER, Friedrich (2002): Physikalische Chemie für Chemisch-technische Assistenten. 2., durchgesehene Auflage. 2. Aufl. Weinheim. Wiley VCH.
- [3] KEUNE, H. / FILBRY, W. (1985): Chemische Schulexperimente. Anorganische Chemie I. Berlin. Volk und Wissen.
- [4] www.buetzer.info (18.02.15). BÜTZER, Peter: Dynamik der Ammoniaksynthese. 2008. <http://www.buetzer.info/fileadmin/pb/pdf-Dateien/Ammoniaksynthese.pdf>.
- [5] www.chemgapedia.de (18.02.2015). GAUGLITZ, Guenter: Katalyse. <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/kinetik/katalyse/katalyse.vlu.html>.
- [6] www.chemieunterricht.de (18.02.2015). WIECHOCZEK, Dagmar: Versuch: Pyrophores Eisen. 2007. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/auto/a-v-ko02.htm>.
- [7] www.swissnanocube.ch (18.02.2015). KNÉBEL, Stephan: Pyrophores Eisen. 2014. [http://www.swissnanocube.ch/uploads/tx\\_rfnanoteachbox/Pyrophores\\_Eisen\\_Lehrer\\_\\_031210.pdf](http://www.swissnanocube.ch/uploads/tx_rfnanoteachbox/Pyrophores_Eisen_Lehrer__031210.pdf)

Alle Abbildungen ohne Quellenangabe wurden von den Autoren eigenhändig angefertigt.