Protokoll
zum Experimentalvortrag
Anorganische Chemie

Ammoniak

Jasmin Schulte

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
WS 06/07
Leitung: Dr. Reiß

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung 3

2. Darstellung 3-9

Versuch 1: Haber-Bosch-Verfahren

3. Eigenschaften 9-15

Versuch 2: Löslichkeit von Ammoniak in Wasser

Versuch 3: Nachweis von Ammoniak in Harnstoff

4. Salze 15-17

Versuch 4: Darstellung von Ammoniumchlorid

5. Nachweise 17-20

Versuch 5: Nachweis von Ammoniak mit Kupfersulfat

6. Verwendung: 20-26

Demonstration 1: Auswirkung von Dünger auf das Wachstum von Keimlingen

Demonstration 2: Backen mit Hirschhornsalz

7. Literaturangaben 27

1. Einleitung

Ammoniak hat mehr mit dem Alltag zu tun, als man im ersten Moment denkt. Viele Produkte enthalten Ammoniak oder dessen Salze. Da wären z. B. das Haarfärbemittel, das auch heutzutage noch mit Ammoniak als Mittel zum Aufweichen der Haare versetzt ist oder das Hirschhornsalz, das als Backtriebmittel verwendet wird und das Ammoniumsalze enthält.

Fische haben sogar Ammoniak als Ausscheidungsprodukt, wohingegen Säugetiere befähigt sind, das eigentlich für sie giftige Abbauprodukt in Harnstoff umzuwandeln.

Durch die technische Darstellung von Ammoniak wurde ein Meilenstein in der Forschung gesetzt. Dafür wurden Nobelpreise vergeben. Viele nützliche Chemikalien, aber vor allem Dünger können aus Ammoniak hergestellt werden, weswegen es eine sehr wichtige Stellung in unserer Gesellschaft einnimmt. Außerdem hat Ammoniak viele interessante Eigenschaften, die man untersuchen und sich zu Nutze machen kann.

2. Darstellung

Schon seit langer Zeit nutzen die Menschen stickstoffhaltige Düngemittel, um den Anbau von Nahrungsmitteln möglich zu machen und das Wachstum von Pflanzen zu beschleunigen.
Früher verwendete man dafür Guano oder auch Chile-Salpeter, der aus Amerika importiert wurde. Besonders die Versorgung mit Stickstoff wurde aber bald nach Kriegsausbruch zu einem Kernproblem der deutschen Kriegswirtschaft. Daher rückten neue chemische Verfahren in den Blickpunkt. Bereits seit einigen Jahren experimentierte die chemische Forschung in Deutschland, um Ammoniak zu gewinnen. Dabei wurden verschiedene Verfahren entwickelt:

Gewinnung aus Kalkstickstoff von Rothe-Frank-Caro:

$$CaCN + 3\ H_2O \rightleftharpoons CaCO_3 + 2\ NH_3$$

Gewinnung durch Hydrolyse von Nitriden nach dem Serpek-Verfahren:

$$AlN + 3\ H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3 + 2\ NH_3$$

Die Herstellung geschieht heute im industriellen Maßstab zum weitaus größten Teil (ca. 90 % der Welterzeugung) aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff nach dem Haber-Bosch-Verfahren.

$$\overset{0}{N}_{2\,(g)} + 3\,\overset{0}{H}_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2\,\overset{-3\,+1}{NH}_{3(g)} \qquad \Delta H = -\,92{,}5\ kJ$$

Fritz Haber forschte sechs Jahre lang, bis ihm schließlich die Synthese von Ammoniak aus den Elementen am 2. Juli 1909 gelang. Carl Bosch hat die Reaktion dann in einen großtechnischen Maßstab übertragen, sodass 1913 der erste Betrieb in Produktion gehen konnte. Heute werden über 2000 Tonnen Ammoniak pro Jahr produziert.

Abb.1 Fritz Haber (1868-1934)

Abb.2 Carl Bosch (1874-1940)

Das Haber-Bosch-Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff setzte sich durch. Für die Zukunft der Düngemittelindustrie stellte diese Methode eine bahnbrechende Neuerung dar. Mit der Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren zeigte man einen zukunftsweisenden Weg auf, gebundenen Luft-Stickstoff preisgünstig bereitzustellen.
Die großtechnische Anlage ist wie folgt aufgebaut:

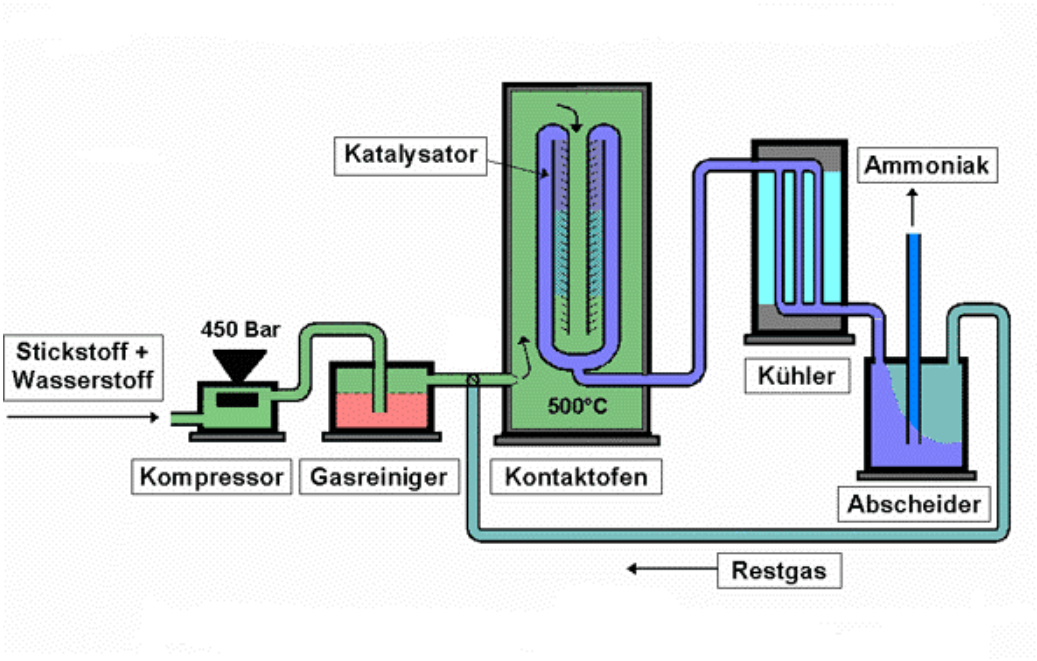


Abb.3

Bei diesem Verfahren werden die beiden Synthesegase zunächst in einen Kompressor geleitet. Der Stickstoff hierfür wird aus Luftverflüssigung und fraktionierter Destillation gewonnen, der Wasserstoff stammt aus der Verarbeitung von Erdöl oder Erdgas.
In dem Kompressor herrscht ein Druck von 150-500 bar. Außerdem ist eine Reinigung der Gase notwendig, denn Kohlenmonoxidgase bewirken durch eine stabile Carbonylkomplexbindung mit dem Eisen des Katalysators einen Abbau der Eiseninseln. Die gereinigten Gase gelangen in den Kontaktofen, in dem sie auf 450 - 500°C erwärmt werden. Hier reagieren sie mit Hilfe des Katalysators zu Ammoniakgas. Dieses wird im Kühler verflüssigt und in einem Abscheider gesammelt. Restliches Gas gelangt zurück in den Kontanktofen.

Bei der Reaktion handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Nach dem Prinzip von Le Chatelier liegt in der Gleichgewichtsreaktion ein hoher Anteil von Ammoniak vor, wenn der Druck hoch und die Temperatur niedrig ist, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch gering ist (Abb.4). Die für ein wirtschaftliches Verfahren erforderliche Reaktiongeschwindigkeit lässt sich aber auch unter Einsatz gut geeigneter Katalysatoren bei höheren Temperaturen erreichen. So muss ein Kompromiss zwischen günstiger Gleichgewichtslage und hoher Reaktionsgeschwindigkeit eingegangen werden, was zu den oben genannten Bedingungen führt, mit denen man heute arbeitet. Das Mengenverhältnis Stickstoff : Wasserstoff beträgt 1 : 3.

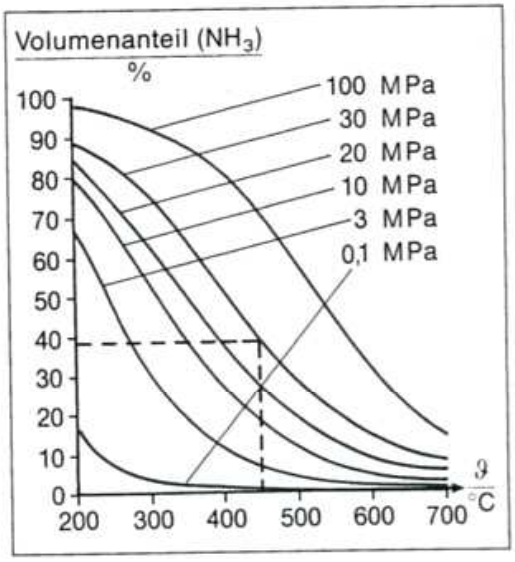


Abb.4

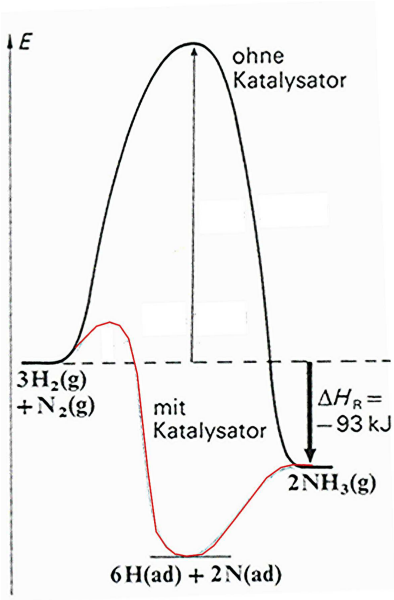


Abb.5

Der Katalysator spielt eine elementare Rolle bei der Reaktion. Die Aktivierungsenergie ist bei der Reaktion immens hoch. Das hängt damit zusammen, dass Stickstoff durch eine Dreifachbindung verknüpft ist, wodurch viel Energie benötigt wird, um diese Bindung zu trennen. Außerdem liegt die Reaktion entropisch ungünstig für die Herstellung von Ammoniak. Der Katalysator kann durch die Adsorption der Moleküle und durch Bildung von Komplexen die N-N-Dreifachbindung schwächen und die Atome können somit dissoziieren und sich neu verknüpfen. Nach der Anlagerung der drei Wasserstoffatome an ein Stickstoffatom findet ein Desorption des entstandenen Ammoniaks statt. Die Bestandteile des Katalysators sind Eisen(II/III)-Oxid Fe_3O_4 und Promotoren wie K_2O, CaO, Al_2O_3 und SiO_2, die die Funktion der Stabilisierung der Struktur und Verbesserung der Aktivität des Katalysators haben (vgl Tausch).

Versuch 1: Haber-Bosch-Verfahren

Geräte:

- Kolbenprober
- Kontaktrohr
- Durchbohrter Stopfen
- Winkelrohr
- PVC-Schlauch
- Schlauchschellen
- 2 Druckventile
- Gewicht (1kg)
- Bunsenbrenner
- Mörser

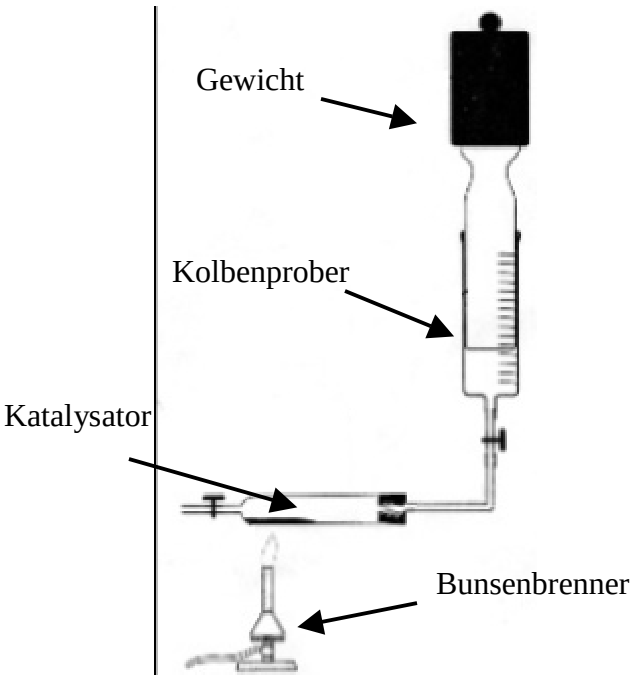


Abb.6

Chemikalien:

- N_2 Gasbombe
- H_2 Gasbombe
- Fe-Pulver 2g
- CaO 0,25 g
- Al_2O_3 0,5 g
- KNO_3 0,75 g

Abb.7

Durchführung:

Herstellung des Katalysators:

2 g Fe-Pulver, 0,25 g CaO, 0,5 g Al_2O_3 und 0,75 g KNO_3 werden im Mörser vermischt, in ein schwer schmelzbares Reagenzglas gegeben und bis zum Aufglühen vorsichtig erhitzt. Nach dem deutlichen Aufglühen wird das ganze noch mehrere Minuten nachgeglüht. Das abgekühlte Gemisch wird aus dem Reagenzglas gekratzt und im Mörser zu feinem Pulver zerrieben.

Das Kontaktrohr wird mit dem Katalysator gefüllt. Die Apparatur wird nun verschlossen und man wäscht sie mindestens fünf mal mit Stickstoff. Dazu wird der Kolbenprober mit Gas gefüllt, bevor man durch Regulierung des 3-Wegehahns das Gas durch das Kontaktrohr leitet. Dabei ist nochmals die Dichtheit der Apparatur mit Hilfe des Kolbenprobers zu überprüfen.

Es werden nun 25 mL Stickstoffgas eingefüllt. Dann werden 75 mL Wasserstoffgas dazugegeben. Das Gas wird nun vom Kolbenprober in das Kontaktrohr geleitet und kann dort, aber muss nicht, eine Zeit verweilen. Das Kontaktrohr wird zunächst vorsichtig erhitzt. Das ausdehnende Gas drückt den Kolbenprober, der als Druckausgleich fungiert, bis zu 40 mL nach oben. Das Gewicht wird nun so auf den Kolbenprober platziert, dass ein geringer Druck auf die Gase ausgeübt wird. Der Bunsenbrenner wird auf die höchste Flamme eingestellt und unmittelbar unter das Kontaktrohr gestellt. Der Katalysator wird nun 10-15 Minuten erhitzt. (Wenn das Gas derart an Volumen verloren hat, dass sich nichts mehr im Kolbenprober befindet, so ist die Reaktion abgeschlossen.) Man lässt die Apparatur nun ca. 10 Minuten abkühlen. Dann öffnet man den Hahn des Kontaktrohres, entfernt den Stopfen und hält schnell ein feuchtes Indikatorpapier in die Öffnung des Rohres (PdN 1993).

Auswertung:

Wie im großtechnischen Verfahren arbeitet man hier unter Druck und relativ hoher Temperatur. Natürlich kann man diese Parameter nur unzureichend darstellen, deswegen ist die Ausbeute in diesem Versuch sehr gering, aber immerhin nachweisbar. Der Katalysator funktioniert wie oben beschrieben. Das Gas dehnt sich durch die Hitze zunächst aus, dann findet die Reaktion statt und das Volumen verringert sich wieder. Das liegt daran, dass man aus insgesamt 4 mol Gas 2 mol Gas herstellt und dieses weniger Platz einnimmt.

$$\overset{0}{N_2}\,(g) + 3\,\overset{0}{H_2}\,(g) \rightleftharpoons 2\,\overset{-3\,+1}{NH_3}(g) \qquad \Delta H = -\,92{,}5\ kJ$$

Anhand der noch folgenden Säure-Base-Reaktion, in der Ammoniak mit Wasser basisch reagiert, wird Ammoniak mit Hilfe eines feuchten Indikatopapiers nachgewiesen, das sich dann blau färbt.

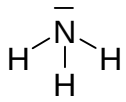
Didaktische Ausarbeitung:

Im Lehrplan ist das Haber-Bosch-Verfahren in vielen Bereichen anwendbar. In der Jahrgangsstufe 8.2. ist „Die chemische Reaktion“ im Lehrplan verankert. Das Haber-Bosch-Verfahren bietet mit der Gleichgewichtsreaktion und dem Aspekt des Prinzips des kleinsten Zwangs geradezu ein Paradebeispiel für eine chemische Reaktion, noch dazu mit einem starken Bezug zu einem wichtigen großtechnischen Verfahren. „Die Herstellung von Ammoniak und wässrigen Ammoniaklösungen“ ist Thema der Jahrgangsstufe 10.2.. Besonders hier empfiehlt es sich, so ein großtechnisches Verfahren einmal im Labormaßstab selbst mit Schülern nachzubauen, es dabei zu veranschaulichen und somit handlungsorientiert

zu unterrichten. In der 11.1. werden „Redoxreaktionen“ behandelt. Zentral beim Haber-Bosch-Verfahren ist eine solche Reaktion. In der Jahrgangsstufe 13.1. kann man die Vorgänge anhand des Eisenkatalysators im Haber-Bosch-Verfahren behandeln. Beim Wahlthema „angewandte Chemie“ in der Jahrgangstufe 13.2. könnte man auf das Haber-Bosch-Verfahren als großtechnisches Verfahren eingehen und an dieser Stelle ebenfalls den Versuch durchführen (Hessischer Lehrplan G9).

3. Eigenschaften

Ammoniak ist ein farbloser, stechend riechender, ätzender und giftiger Stoff. Der Schmelzpunkt beträgt –78 °C, der Siedepunkt –33 °C, Ammoniak lässt sich also leicht verflüssigen.



Die Strukur von Ammoniak ist pyramidenförmig, dies leitet sich vom tetraedrischen ab. Nach dem VSEPR-Prinzip benötigt aber ein freies Elektronenpaar etwas mehr Platz als die Einfachbindung zum H-Atom, sodass die Bindungswinkel von 109° im Tetraeder zu 107° in der Pyramidenform verschoben sind. Das Molekül ist außerdem durch die Inversion gekennzeichnet. Ammoniak ist ein Dipol und bildet im flüssigen Zustand Wasserstoffbrücken aus. Es ist wie Wasser zu einer Autoprotolyse befähigt:

$$2\ NH_3\ (l) \rightleftharpoons NH_4^+\ (solv) + NH_2^-\ (solv)$$

Für viele Salze stellt Ammoniak ein gutes Lösungsmittel dar, denn es kann die Ionen wie Wasser solvatisieren. Alkali- und Erdalkalimetalle lösen sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung solvatisierter Elektronen:

$$\overset{0}{Na}\ (s) + \overset{-3\ +1}{NH_3}\ (l) \rightleftharpoons \overset{+1}{Na^+}\ (solv) + e^-\ (solv)$$

Diese blau gefärbten Lösungen sind gute elektrische Leiter, die Elektronen können viele Schwermetallionen reduzieren. Ammoniak ist von seiner Struktur und den Eigenschaften her dem Wasser sehr ähnlich und ist demnach sehr gut in Wasser löslich (vgl. Riedel).

Versuch 2: Löslichkeit von Ammoniak in Wasser

Geräte:

Demo-Reagenzglas

- Reagenzglas mit Saugstück
- Woulffsche Flasche + Stopfen
- 2 x Glasrohr mit Spitze
- durchbohrter Gummistopfen
- Gummistopfen
- Winkelrohr
- Schlauchschellen
- Demo-Reagenzglas
- Halbgebläse
- PVC-Schlauch
- Einwegspritze 20 mL mit Kanüle
- Stativmaterial

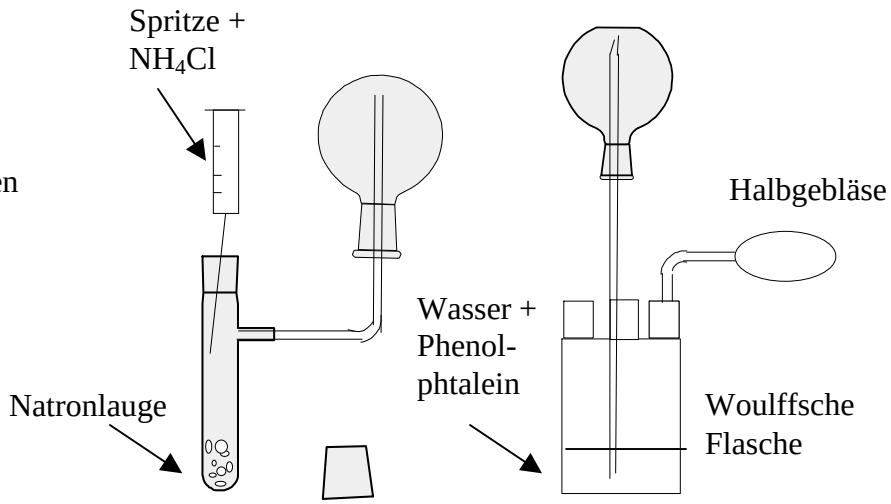


Abb.8

Chemikalien:

- Natronlauge ca. 3g
- Ammoniumchloridlösung (gesättigt) 100 mL
- Phenolphtalein 3-5 Tropfen
- Wasser 300 mL

Durchführung:

Befüllen mit Ammoniakgas:

Das Reagenzglas wird zu ¼ mit Natronlaugeplättchen befüllt. Es wird mit einem Stopfen verschlossen und gesichert. Der Stopfen wird mit einer Kanüle durchbohrt. In die Spritze saugt man nun gesättigte Ammonuimchloridlösung. Diese wird nun kontinuierlich auf die Natronlauge gespritzt, sodass ununterbrochen ein leichter Ammoniakgasstrom entsteht, welcher in das Demoreagenzglas geleitet wird. Nach 15 Minuten wird das Demoreagenzglas schnell mit einem Stopfen verschlossen und kann so auch für kurze Zeit aufbewahrt werden. Dann wird der Stopfen durch einen durchbohrten Stopfen mit Glasstab ausgetauscht.

Die Öffnung des Stabs sollte sich im oberen Drittel des Demoreagenzglases befinden. Das andere Ende das Glasstabs wird in das Wasser, welches mit wenigen Tropfen Phenolphtalein

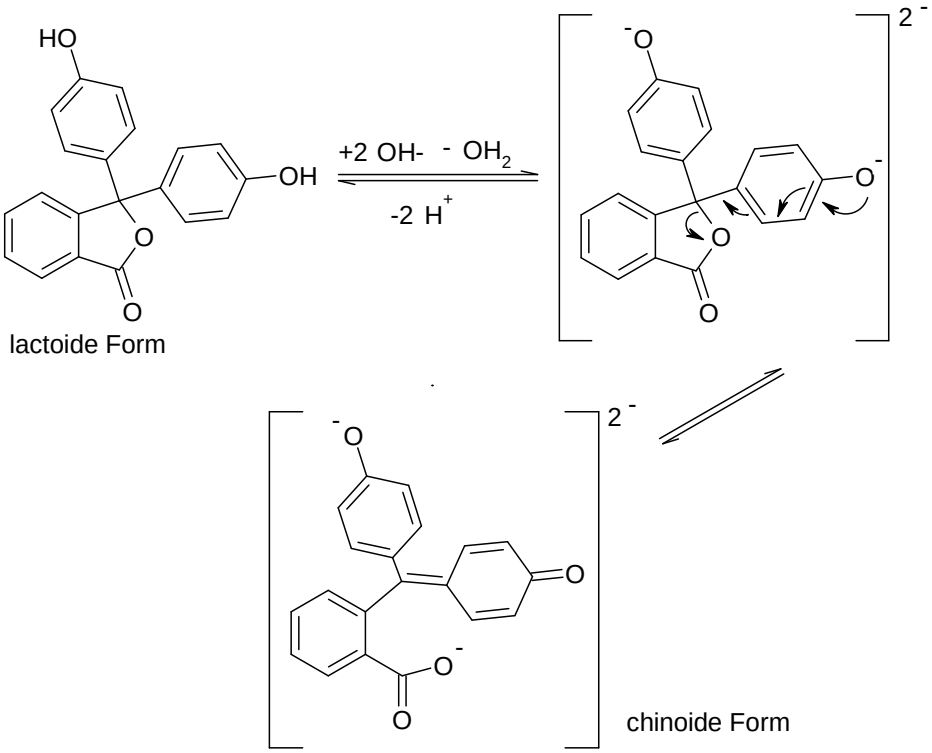
versetzt ist, in der Woulffschen Flasche gestellt. Ein weiterer durchbohrter Stopfen, der sich ebenfalls an dem Glasstab befindet, verschließt die Apparatur. Nun wird mit dem Druck des Halbgebläses Wasser durch den Glasstab geleitet, bis der erste Tropfen das obere Ende erreicht.

Auswertung:
Erreicht der erste Tropfen Wasser das Ammoniakgas im Reagenzglas, so wird sofort Ammoniak in dem Wasser gelöst. Dadurch entsteht ein Unterdruck und weiteres Wasser strömt nach, bis sich das ganze Gas im Wasser gelöst hat. Die gute Löslichkeit geht darauf zurück, dass sich Wasser und Ammoniak in ihren Eigenschaften sehr ähneln, sie somit eine Dipol-Dipol Wechselwirkung eingehen können und Wasserstoffbrücken bilden können. Es werden bis zu 700 Liter Ammoniak in einem Liter Wasser gelöst.

Die rote Farbe wird durch den verwendeten Indikator Phenolphtalein hervorgerufen.
Ammoniak geht mit Wasser eine Säure-Base-Rektion ein.

$$NH_{3\,(g)} + H_2O \rightleftharpoons NH_4^{+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)}$$

Die OH^- Ionen deprotonieren die lactoide Form des Phenolphtaleins, wodurch Elektronendichte so verschoben werden kann, dass sich der Ring öffnet und ein konjugiertes π-System entsteht, welches den Eindruck der Farbe Rot vermittelt (vgl. Gerstner).



Didaktische Ausarbeitung:

Sehr beeindruckend ist der “Springbrunnen“ für die Schüler der 8. Klasse sicherlich. Durch die Farbe wird zusätzlich die Aufmerksamkeit der Schüler gewonnen. Zum Thema „Stoffe-Strukturen-Eigenschaften“ ist die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser ein gutes Beispiel, denn Eigenschaften eines Stoffes wie die Löslichkeit wird ja unter anderem durch die Struktur des Stoffes hervorgerufen. Die Säure-Base-Reaktion von Wasser und Ammoniak kann in der Jahrgangsstufe 10.2. anhand dieses Versuches behandelt werden (Hessischer Lehrplan G9).

Beim Stoffwechsel von Tieren entstehen stickstoffhaltige Abbauprodukte, vor allem Ammonium-Ionen. Ammoniak ist für den Organismus allerdings schädlich. Fische benötigen keine Umwandlung von Ammoniak, bei ihnen bietet die Haut mit direktem Kontakt zum Wasser den einfachen Weg der Osmose, dies ist aber für die Menschen und viele Tiere nicht möglich. Deswegen werden stickstoffhaltige Abbauprodukte von Leberzellen zu Harnstoff umgewandelt, welcher dann sogar gefahrlos für einige Zeit im Körper gespeichert werden kann, bevor er ausgeschieden wird. Harnstoff kann durch das Enzym Urease in Kohlenstoffdioxid und Ammoniak zersetzt werden, zerfällt aber auch durch Erhitzen in seine Bestandteile.

Versuch 3: Nachweis von Ammoniak in Harnstoff

Geräte:

- Dreifuß
- Becherglas 100 mL
- Drahtnetz
- Bunsenbrenner
- Spatel
- Urglas

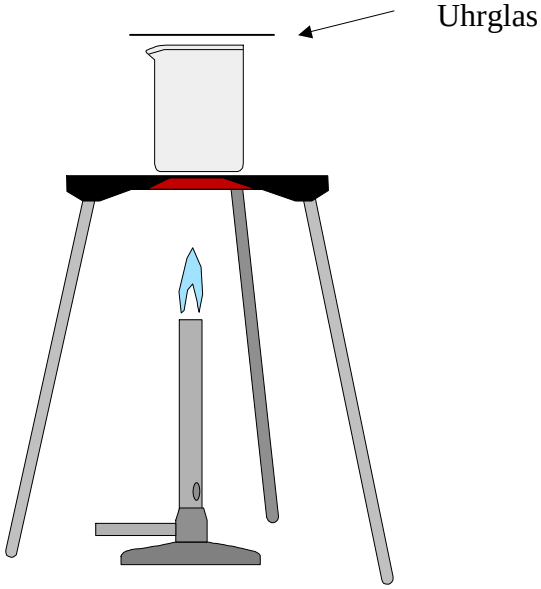


Abb. 9

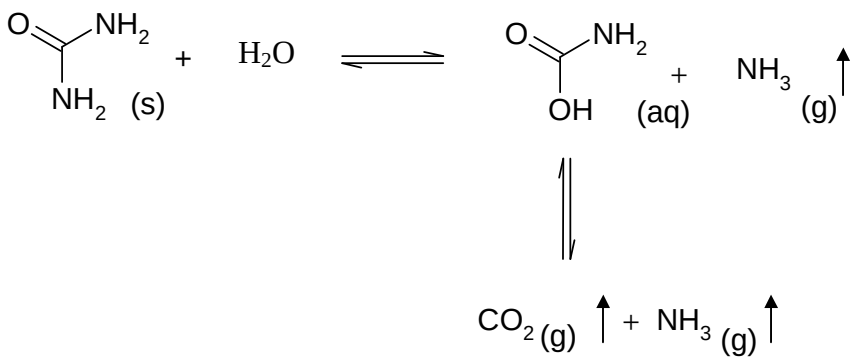
Chemikalien

- Harnstoff 0,5 g
- Natronlauge halbkonz. 6 mL

Durchführung:

In ein Becherglas wird 0,5 g Harnstoff abgewogen. Dazu wird 6 mL Natronlauge gegeben. Man erhitzt nun das Becherglas und bedeckt es mit einem Urglas, an dem sich ein feuchtes Indikatorpapier befindet.

Auswertung:



Bei der Reaktion handelt es sich um einen nucleophilen Angriff von Wasser am Carbonylkohlenstoff des Harnstoffs. Dabei entsteht Carbamidsäure und Ammoniak. Die Carbamisdsäure zerfällt jedoch sofort in CO_2 und NH_3, welches mit einem feuchten Indikatorpapier nachweisbar ist.

In der Landwirtschaft ist die Emission von Ammoniak ein Problem. Durch Ausscheidungen der Tiere kommen 540.000 t Ammoniak pro Jahr in die Atmosphäre. Doch man kann mit

einer Vorrichtung, die sich die gute Löslichkeit von Ammoniak in Wasser zu nutze macht, die Emission in die Umwelt vermeiden. Hierbei wird das durch die Zersetzung von Harnstoff entstehende Ammoniakgas durch ein Rohr abgesaugt, in einen speziellen Absorptionskontaktor geleitet und dort mit Wasser in Kontakt gebracht, worin das Ammoniak sofort gelöst wird und in einem Tank gesammelt werden kann. Das nun darin enthaltene Ammoniakwasser kann nun weiterverwendet werden und z. B. zu Ammoniumsalzen und Dünger verarbeitet werden. Die Luft im Stall bleibt somit weitgehend rein von Ammoniakgas und die Tiere müssen keine giftigen Gase mehr einatmen.

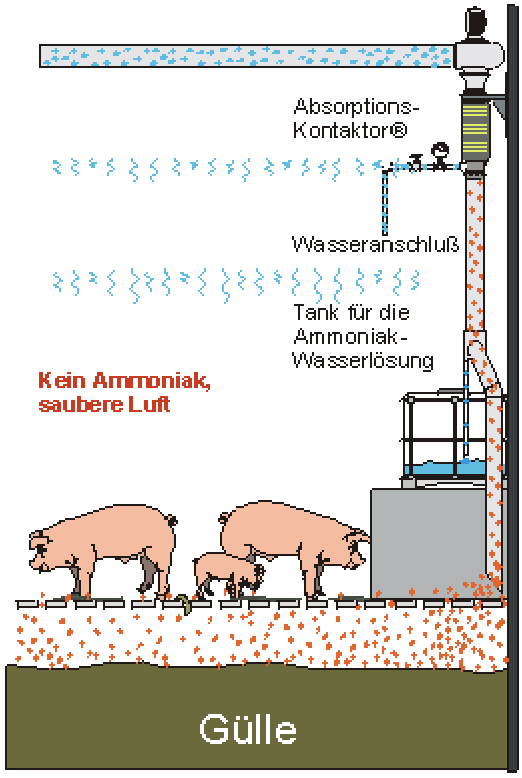


Abb. 10

Didaktische Auswertung:

Harnstoff ist ein wichtiger Bestandteil organischer Düngemittel. Dieses Thema behandelt man in der Jahrgangsstufe 10.2. Dazu wäre es im Unterricht natürlich zu klären, wie Düngemittel überhaupt wirken und wie nun der Harnstoff in von den Pflanzen aufnehmbare Substanzen umgewandelt werden kann und welche Stoffe letztendlich von der Pflanze aufgenommen werden. Durch den Versuch kann bewiesen werden, dass Stickstoff in Form von Ammoniak recht einfach aus Harnstoff gewonnen werden kann und dadurch Parallelen zur enzymatischen Spaltung des Harnstoffs durch Urease schaffen. Gut anschließen könnte man dann den Stickstoffkreislauf, der Inhalt des Themas “Stoffkreisläufe“ in der 10. Klasse ist, in dem dann

erklärt wird, wie aus dem unter anderem aus Harnstoff entstehenden Ammoniak für Pflanzen aufnehmbare Salze gebildet werden können.
Für die Schüler ist es auch wichtig zu erkennen, dass aus organischen Substanzen durch Reaktionen anorganische Stoffe werden können wie hier aus Harnstoff Ammoniak und Kohlendioxid (Hessischer Lehrplan G9).

4. Salze

Es gibt eine Reihe von Ammoniumsalzen, die in der Umwelt verschieden Funktionen einnehmen. So wird das Ammoniumchlorid (NH_4Cl) als Lötsalz bei der Metallverarbeitung verwendet. Ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$) ist im Künstdünger vorhanden, Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) ist wichtiger Bestandteil des Sprengstoffs. In der Textilindustrie wird Ammoniumcarbonat ($(NH_4)_2CO_3$) als Bleichmittel gebraucht und Ammoniumhydrogen-carbonat im Hirschhornsalz wird als Backtriebmittel für Flachgebäcke verwendet.

Versuch 4: Darstellung von Ammoniumchlorid

Geräte

- Zweihalsrundkolben 250 mL
- Zweihalsrundkolben 500 mL
- Tropftrichter mit Druckausgleich
- PVC-Schlauch
- Schlauchschellen
- 2 Absaugstücke
- Glasstopfen

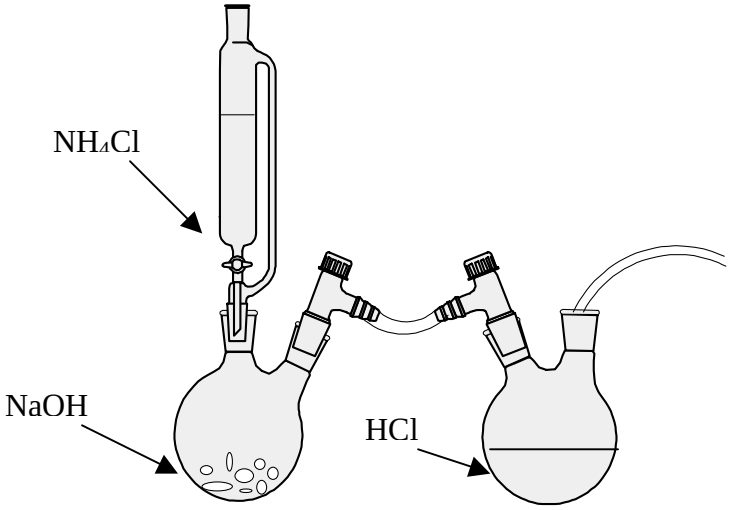


Abb. 11

Chemikalien:

- Natronlauge ca 3g
- Ammoniumchloridlösung (gesättigt) 100 mL
- Salzsäure konz. 100 mL
- Trichter

Durchführung

Die Ammoniumchloridlösung wird durch den Hahn des Tropftrichter auf die Natronlaugeplättchen getropft. Das entstehende Ammoniakgas wird durch die Apparatur geleitet, bis es mit der Salzsäure in Berührung kommt. Der entstehende Stoff wird durch den Schlauch in den Abzug geleitet.

Auswertung:

Zunächst entsteht Ammoniakgas durch die Säure-Base-Reaktion:

$$NH_4Cl_{(aq)} + NaOH_{(s)} \rightleftharpoons NH_3{}_{(g)} + NaCl_{(aq)} + H_2O$$

Das Gas kommt nun in Berührung mit der Salzsäure und es entsteht ebenfalls durch eine Säure-Base Reaktion Ammoniumchlorid, ein sehr feiner Feststoff, der sich durch die vorherrschende Feuchtigkeit an kleine Wassertröpfchen in der Luft binden kann und somit als Nebel erscheint (Iq 1).

$$NH_3{}_{(g)} + HCl_{(g)} \rightleftharpoons NH_4Cl_{(s)}$$ „Nebel“

Didaktische Auswertung:

„Säure, Laugen, Salze“ ist Thema der Jahrgangsstufe 10.2. Durch diesen Versuch kann in anschaulicher Weise ein Salz aus Gasen hergestellt werden, das als Nebel sichtbar wird. Für die Schüler ist das natürlich wesentlich spektakulärer, als das Betrachten oder Herstellen von Salzen auf anderem Wege. Somit kann man hier als Einstiegsversuch in das Thema Salze mit Sicherheit die Motivation der Schüler und Schülerinnen fördern und das Interesse wecken. An dieser Stelle ist auch ein Alltagsbezug geboten, denn der Ammoniumchlorid-Nebel wurde unter anderem in Filmen von Mc Gyver benutzt, wobei man durchaus eine kleine Filmsequenz im Unterricht zeigen könnte. Da es sich um Säure-Base-Reaktionen handelt, bietet es sich an, diese Art von Reaktionen, die schon Thema der 8. Klasse waren, noch einmal zu wiederholen und somit ins Gedächtnis zu rufen. Man kann den Versuch auch auf anderen Wegen durchführen, denn Ammoniumchlorid entsteht schon in gut sichtbaren Mengen, wenn man zwei Bechergläser mit den entsprechenden Verbindungen nebeneinander stellt und die Lösungen müssen auch nicht hoch konzentriert sein. Somit ist der Versuch von den Chemikalien her relativ ungefährlich und kann auch als Schülerexperiment angewandt werden (Hessischer Lehrplan G9).

5. Nachweise

Ammoniak kann auf vielen verschiedenen Wegen nachgewiesen werden, die mehr oder weniger aussagekräftig sind. Ganz eindeutig ist der Nachweis mit Nesslers-Reagenz, wodurch auch kleinste Mengen nachgewiesen werden können:

Zunächst die Reaktion zur Bildung des Nesslers-Reagenz:

$$4\ KI_{(aq)} + HgCl_{2\ (aq)} \rightleftharpoons K_2[HgI_4]_{(aq)} + 2\ KCl_{(aq)}$$

Kommt nun das Reagenz mit Ammoniak bzw. Ammoniumionen in Kontaklt, so kommt es zur Bildung des Iodids der Millonschen Base:

$$2\ [HgI_4]^{2-}_{(aq)} + NH_4^{+}{}_{(aq)} + 4\ OH^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons [Hg_2N]I_{(aq)} + 4\ H_2O + 7\ I^{-}_{(aq)}$$

Wie man in der Abbildung erkennen kann, hat der gebildete Komnplex ein kräftige bräunlich-orangene Farbe (vgl Riedel).

Abb.12

Da dieser Versuch jedoch wegen dem Gebrauch von ungesundem Quecksilber nicht für die Schule geeignet ist, kann man gut auf einen anderen, ebenfalls sehr anschaulichen Nachweis ausweichen:

Versuch 5: Nachweis von Ammoniak mit Kupfersulfat

Geräte:

- Demoreagenzglasständer
- 2 x Demoreagenzglas
- Schliffflasche 100 mL
- Schliffflasche 500 mL

Abb.13

Chemikalien

- Gesättigte Kupfersulfatlösung 100 mL
- Ammoniaklösung 5-10 Tropfen

Durchführung:

Man befüllt beide Demoreagenzgläser zu 1/3 mit Kupfersulfatlösung. Das erste Reagenzglas gilt als Vergleich. In das zweite Reagenzglas gibt man außerdem einige Tropfen verdünnte Ammoniaklösung.

Beobachtung:

Kupfersulfatlösung ist hellblau. Nach Zugabe von Ammoniaklösung entsteht eine tiefblaue Lösung.

Auswertung:

Die hellblaue Farbe der Kupfersulfatlösung entsteht aufgrund des Hexaaquakomplexes

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 6\ H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)}$$

Gibt man nun Ammoniaklösung hinzu, dann findet ein Ligandenaustausch statt, wobei vier Wasser-Moleküle durch vier Ammoniak-Moleküle ausgetauscht werden.

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 4\ NH_3\ (aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O$$

Die Farben der Komplexe kommen dadurch zustande, dass Elektronen, die zuvor in ein höheres Energieniveau angehoben wurden, wieder in ein niedriges zurückfallen und so Energie in Form von Wellenlängen bei 436 nm abgeben, das unser Auge wahrnehmen kann.

Das Kupferion hat eine Elektronenkonfiguration von d^9. Es ist von den Liganden oktaedrisch umgeben. Allerdings bietet es sich bei dieser d-Elektronen-Konfiguration an, die z-Orbitale energetisch abzusenken und dafür die x-und y-Orbital energetisch anzuheben, denn wenn man nun die bestzten Orbitale betrachtet, so liegen diese dann insgesamt energetisch niedriger. Das kann man sich so vorstellen, dass nun die z-Orbitale etwas weiter vom Zentralatom entfernt liegen und die x- und y-Orbitale etwas näher am Zentralatom liegen. Dadurch wird das Oktaeder in seiner Struktur etwas gestreckt. Diese Verzerrung des Oktaeders wird als Jahn-Teller-Verzerrung bezeichnet.

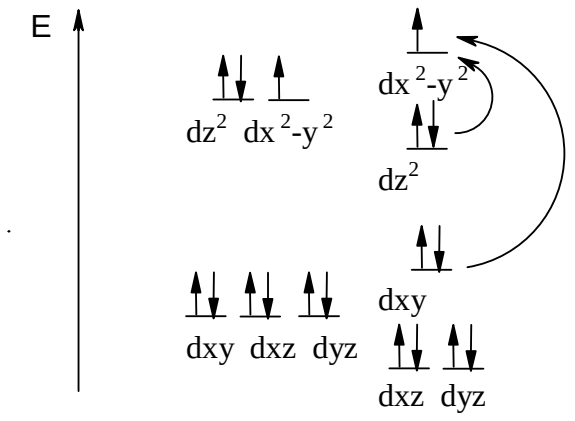


Abb.14 Jahn-Teller-Verzerrung

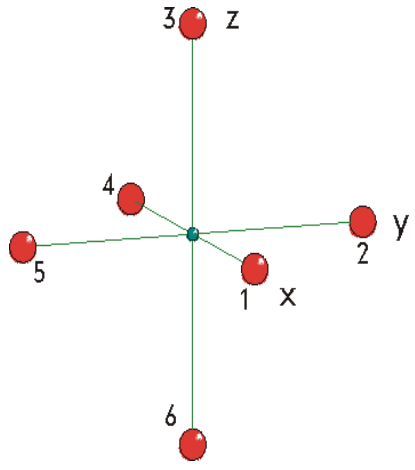


Abb.15

Der Grund für den Austausch der Liganden ist die Komplexbildungskonstante, die beim Ammoniak höher liegt als beim Wasser. Der Komplex mit Ammoniak als Ligand ist also stabiler als der Hexaaquakomplex. Da es sich bei der stufenweise erfolgenden Anlagerung der Liganden um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist hier das Massenwirkungsgesetz anwendbar:

$$K_B = \frac{[ML_n^{m+}]}{[M^{m+}_{(aq)}]\,[L]^n}$$

Je größer die Konstante ist, desto beständiger ist der Komplex. Die Änderung der Wellenlänge durch den Ligandenaustausch findet aufgrund der unterschiedlichen Ligandenfeldaufpaltung statt. Ammoniak ist ein stärker aufspaltender Ligand als Wasser, d.h. dass die energetische Differenz zwischen dem eg-Niveau und dem t2g-Niveau größer ist, als die Differenz bei Wasser als Ligand. Werden nun Liganden ausgetauscht, so verschieben sich

auch die Wellenlängen, die beim Zurückfallen des Elektrons vom höheren auf das niedrige Nivaeau (vgl. Riedel).

Didaktische Auswertung:
In der 13.2. steht als Wahlthema „Komplexchemie“ zur Verfügung. Die Durchführung des Versuchs ist recht einfach und deshalb gut für Schüler durchführbar. Der Wechsel vom hellblauen zum tiefblauen Komplex ist sehr deutlich erkennbar. Mit dem Kupferkomplex hat man zudem ein besonderes Beispiel herausgesucht, denn schließlich spielt hier der Jahn-Teller-Effekt eine Rolle (Hessischer Lehrplan G9).

6. Verwendung:

80% der Ammoniakproduktion wird für die Herstellung von Salpetersäure verwendet, um diese wiederum zu Stickstoffdünger reagieren zu lassen. Die Herstellung von Salpetersäure erfolgt durch mehrere Reaktionschritte:

• Herstellung von Stickoxid nach dem Ostwald-Verfahren
durch katalytische Ammoniakverbrennung

$$4\ NH_{3\,(l)} + 5\ O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 4\ NO_{(g)} + 6\ H_2O_{(g)}$$

• Reaktion mit Sauerstoff

$$2\ NO_{(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{2\,(g)}$$

• Dimerisierung

$$2\ NO_{2\,(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4\,(g)}$$

• Zufuhr von Wasser

$$N_2O_{4\,(g)} + 6\ H_2O \rightleftharpoons HNO_{2\,(aq)} + HNO_{3\,(aq)}$$

•Leichte Zersetzung der salpetrigen Säure

$$3\ HNO_{2\,(aq)} \rightleftharpoons HNO_{3\,(aq)} + 2\ NO_{(g)} + H_2O$$

• insgesamt

$$2\ N_2O_{4\,(g)} + H_2O + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 4\ HNO_{3\,(aq)}$$

Durch die Umsetzung der entsprechenden Carbonate oder Hydroxide mit Salpetersäure können die entsprechenden Nitrate hergestellt werden (vgl. Riedel).
Die Nitrate werden zur Herstellung von anorganischem Dünger verwendet.

Ammoniak ist eines der wichtigsten und häufigsten Produkte der chemischen Industrie. Heute beträgt die Weltjahresproduktion von Ammoniak etwa 125 Millionen Tonnen. Circa 3 % der weltweit produzierten Energie wird für die Herstellung von Ammoniak aufgebraucht. In folgenden Bereichen wird Ammoniak eingesetzt:

- in Kältemaschinen: flüssiges Ammoniak wegen seiner hohen Verdampfungswärme
- Textilveredlung: zum Plastifizieren von Holz und als nichtwässriges Lösungsmittel
- als Destraktionsmittel: gasförmiges Ammoniak
- Metall-Industrie: als Ammoniak-Spaltgas zur Nitrierhärtung und als Schutzgas zur Wärmebehandlung, auch zum Blankglühen
- Zu Reinigungs- und Beizzwecken: Ammoniakwasser
- Rauchgasentschwefelung: Hierbei bildet sich Ammoniumsulfat, das als Düngemittel verwertet wird.
- Abgasreinigung von Dieselmotoren
- Herstellung von Arzneimittel und Sprengstoff
- als nicht oxidatives Lösungsmittel: flüssiger und überkritischer Ammoniak
- Herstellung von Kunstseide, Farbstoffe, Nylon, Hydrazin, Blausäure, Polyamide, Salze

Ammoniak wird vom Bakterium Helicobacter pylori im Magen mit Hilfe des Enzyms Urease aus dem im Magen enthaltenen Harnstoff hergestellt, um die Magensäure zu neutralisieren und somit im Magen überleben zu können. Dieses Bakterium ist die häufigste Ursache für Magengeschwüre.

Das wichtigste Anwendungsgebiet von Ammoniak ist die Herstellung von Dünger aus diesem. Die Auswirkung von Dünger auf Pflanzen möchte ich in meiner Demonstration verdeutlichen.

Demonstration 1: Auswirkung von Dünger auf das Wachstum von Keimlingen

Geräte:

- Bechergläser
- Watte
- Pappe
- Schere
- Kleintierstreu
- Schale
- Tesa-Film

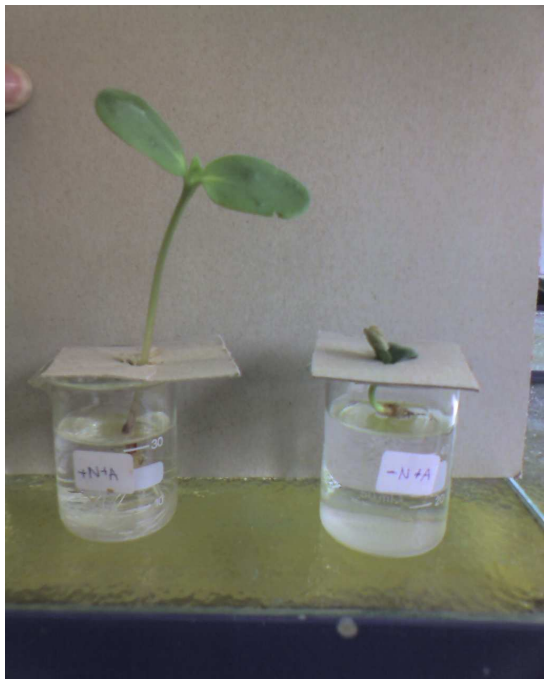


Abb. 16 Dünger

Chemikalien:

- Eisenphosphat 1g
- Kaliumnitrat 1g
- Calciumnitrat 4g
- Kaliumhydrogenphosphat 1g
- Magnesiumsulfat 1g
- Sonnenblumenkerne, geschält oder ungeschält
- Maiskörner für Popkorn

Durchführung:

Herstellung des Düngers:

Dünger 1: Die Stoffe werden abgewogen und einzeln in Wasser gelöst. Dann gibt man alles in eine große Flasche und füllt auf 4 L auf. Bei nicht so großen Ansätzen empfiehlt es sich, nur 1 L anzusetzen.

Dünger 2: Es wird wie bei Dünger 1 verfahren, aber die Nitrate werden weggelassen.

Ansetzen der Keimlinge:

In eine Schale wird ca. 1,5 cm Kleintierstreu gegeben und gut angefeuchtet. Die Sonnenblumenkerne und die Maiskörner werden etwas hineingedrückt. Nach 3 Tagen fangen die Sonnenblumenkerne an zu keimen, nach 5 Tagen der Mais. Nach ca. 7 Tagen hat man Keimlinge, die eine ausreichend ausgebildete Wurzel haben, sodass man sie nun in den

Dünger stellen kann. Dünger 1 und Dünger 2 werden in verschiedene Bechergläser gefüllt, bis diese fast ganz voll sind. Dann werden kleine Pappvierecke (Durchmesser größer als der des Becherglases) ausgeschnitten und mit einem Schnitt und einem Loch in der Mitte versehen. Durch dieses Loch wird die Wurzel der Keimlinge gesteckt. Man fixiert dann die Keimlinge mit Watte in der Pappe und die Pappe mit Tesa-Film am Becherglas. Die Wurzel sollte sich nun in der Düngerlösung befinden. Man bereitet 4 Bechergläser vor, für jede Keimling-Art jeweils Dünger 1 und Dünger 2. Nach weiteren 7 Tagen kann man spätestens ein deutliches Ergebnis beobachten. Alternativ kann man den Versuch auch mit Sesam durchführen. Dafür eignet es sich, den Dünger in Mikroreagenzgläser zu füllen. Der Dünger sollte alle 2 Tage ausgewechselt werden, bzw nachgefüllt werden, sodass die Wurzeln immer in der frischen Nährlösung stehen (vgl. Blume).

Auswertung:

Stickstoffhaltige Verbindung sind für den Stoffwechsel der Pflanze sehr wichtig, besonders um Proteine zu synthetisieren, aus denen wichtige Blattstrukturen aufgebaut werden. Fehlen diese wichtigen Stickstoffverbindungen, kann der Blattaufbau nicht adäquat stattfinden. Dies ist der Grund für die große Differenz in der Größe der Blätter von der Pflanze mit Dünger 1 und der Pflanze mit Dünger 2.

Durch folgende Vorgänge gelangt Stickstoff in der Natur in die Pflanze:

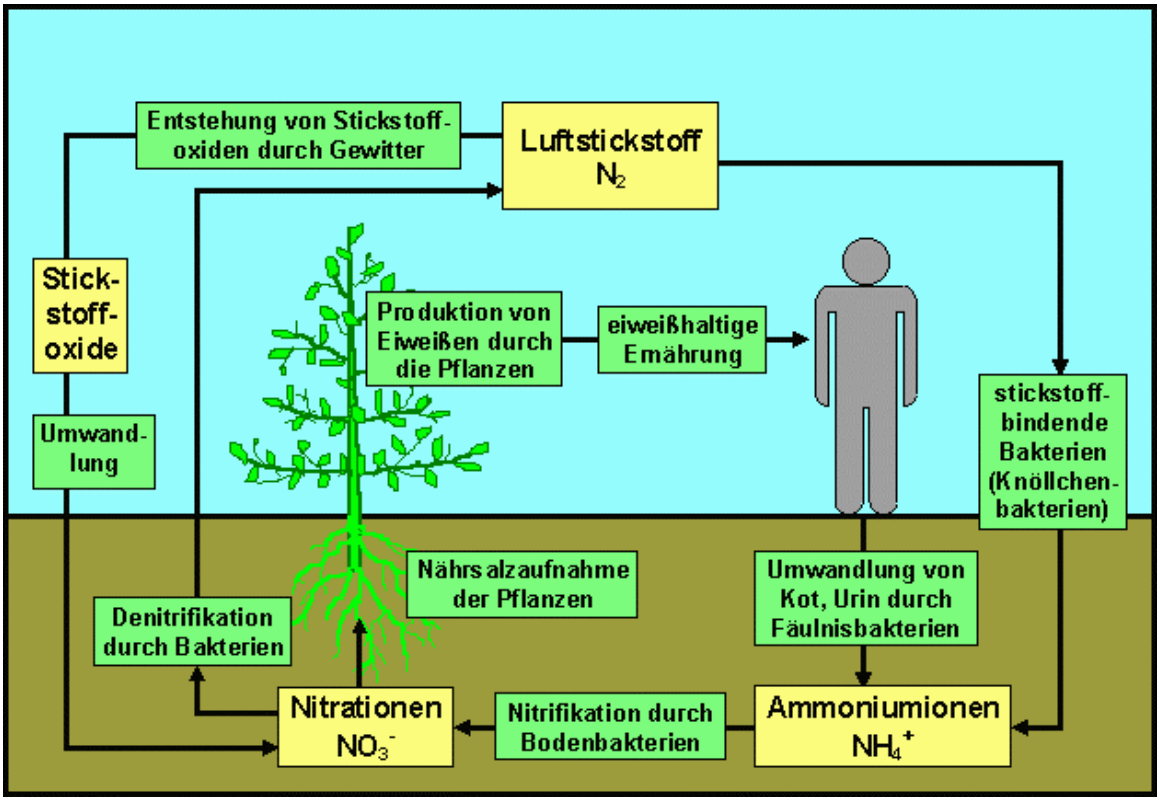


Abb. 17

Knöllchenbakterien sind dazu befähigt, den Luftstickstoff anaerob zu Ammoniumionen zu reduzieren. Im Boden befinden sich eine Reihe weitere Bakterien, die Ammoniumionen über Nitrit-Ionen zu Nitrat-Ionen oxidieren. Die Nitrat-Ionen können in wässriger Lösung leicht von der Pflanze aufgenommen werden und gelangen durch die Wurzel in die Blätter. Auch können Nitrate durch sauren Regen (Salpetersäure) in den Boden gelangen. Der saure Regen entsteht durch Gewitter oder Emission, wobei Stickoxide in die Luft gelangen, die zur Säure weiterreagieren. Umgekehrt können auch bestimmte Bakterien Nitrate wieder zu Luftstickstoff abbauen, was eine zu hohe Nitratkonzentration im Boden verhindert.
In den Blätter der Pflanzen befinden sich zwei Enzyme, die folgende Reaktionen katalysieren:

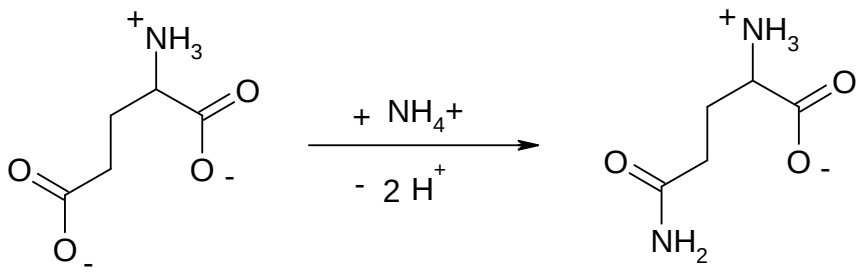
Nitratreduktase:

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 2\,H^+{}_{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow NO_2^-{}_{(aq)} + H_2O$$

Nitritreduktase:

$$NO_2^-{}_{(aq)} + 8\,H^+{}_{(aq)} + 6\,e^- \longrightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + 2\,H_2O$$

Das so entstandene Ammoniumion kann nun mit Glutamat zu Glutamin reagieren, eine für den Proteinaufbau wichtige Aminosäure:



Glutamat Glutamin

Die im Blatt enthaltenen Proteine werden von Menschen und Tieren durch die Nahrung aufgenommen und im Körper verarbeitet. Die Ausscheidungsprodukte enthalten Stoffe, die durch das Zersetzen von Bakterien zu Ammoniumionen umgewandelt werden können, die wiederum in den Boden gelangen. Der Kreislauf ist somit geschlossen (vgl. Campbell).

Didaktische Auswertung:
In der Jahrgangsstufe 10.2. werden Themen wie „Stoffkreisläufe“ durchgenommen. Man kann anhand des Versuchs gut die Notwendigkeit vor allem von Stickstoff im Stoffwechsel der Pflanze verdeutlichen. Düngemittel sind ein wichtiger Aspekt der Landwirtschaft, denn ohne sie hätte der Mensch sicher nicht genug Nahrung. Deshalb ist es wichtig, dass auch die Schüler über die Inhaltsstoffe der Düngemittel informiert werden und verstehen, wie sie wirken. Die Versuche an den Pflanzen können fachübergreifend mit Biologie angewandt werden, wo auf die Stoffwechselvorgänge und Enzymtätigkeiten genauer eingegangen werden kann. Besonders anbieten würde sich auch, die Proteinbiosynthese thematisch zu umreißen und auf den Aufbau von Proteinen einzugehen.
Die beiden angesprochenen Enzyme katalysieren eine Redoxreaktion, weshalb man auch durchaus in der Jahrgangsstufe 11.1 zum Thema „Redoxreaktionen“ und in der 13.1 zum Thema „Katalyse“ auf den Versuch zurückgreifen könnte (Hessischer Lehplan G9).

Demonstration 2: Backen mit Hirschhornsalz

Hirschhornsalz wurde früher durch trockenes Erhitzen („trockene Destillation“) von geraspelten Hirschgeweihen gewonnen, später verwendete man statt der Geweihe auch Knochen, Horn, Leder, Klauen und ähnliches.

Nach einer Theorie hat Hirschhornsalz auch einem bekannten Gebäck den Namen gegeben. Nach dieser Theorie hießen die heutigen „Amerikaner“ früher „Ammonikaner“, weil sie mit Hirschhornsalz gebacken werden, dessen Bestandteile alle mit „Ammonium“ beginnen. Die Ursache für die Namensgebung geriet in Vergessenheit, und der Name wandelte sich im Laufe der Zeit zu „Amerikaner“.

Hirschhornsalz ist ein Backtriebmittel und besteht hauptsächlich aus Ammoniumhydrogencarbonat NH_4HCO_3 (2 Teile) neben Ammoniucarbonat $(NH_4)_2CO_3$ (1 Teil) und etwas Ammoniumcarbamat $NH_4CO_2NH_2$. Hirschhornsalz ist nicht geeignet für so genanntes Hochgebäck (z. B. hohen Kuchen), da Ammoniak zurückgehalten würde, welches Geschmack und Farbe beeinträchtigen kann. Das Salz ist bei direktem Verzehr gesundheitsschädlich. Durch Erhitzen wird der Ammoniak weitgehend ausgetrieben.

Geräte:

- Ofen
- Backblech
- Backpapier
- Schüssel
- Handrührgerät
- Löffel

Abb. 18

Chemikalien:

- Hirschhornsalz ½ Teelöffel
- Butter 200 g
- Zucker 125 g
- Mehl 250 g
- Öl 80 mL

Abb.19

Durchführung:

Die Zutaten werden in eine Schüssel gegeben und mit dem Handrührgerät gut durchgemischt. Nun wird ein Backblech mit Backpapier vorbereitet. Mit einem Löffel wird die Teigmasse in walnussgroße Formen gebracht und auf dem Backblech verteilt. Im Ofen wird der Teig nun 20 Minuten lang gebacken. Es empfiehlt sich, zusätzlich noch Vanillezucker und Zimt in den Teig zu geben.

Auswertung:

Durch den Zusatz von Hirschhornsalz in Flachgebäcken, z. B. Mürbeteig, Spekulatius, Springerle, Amerikaner, Hirschhornkuchen oder auch für Lebkuchen, wird der Teig aufgelockert. Durch die thermische Zersetzung von Ammoniumhydrogencarbonat entstehen CO_2-Gas und Ammoniak-Gas, wodurch sich kleine Hohlräume im Teig bilden und das Gebäck eine lockere Struktur erhält.

$$NH_4HCO_3\,(s) \xrightleftharpoons{\Delta} NH_3\,(g) + H_2O + CO_2\,(g)$$ (vgl. Riedel)

Zusätzlich hat Hirschhornsalz die Eigenschaft den Teig nicht anzusäuern wie bei anderen Backtriebmitteln. Außerdem verleiht der Gebrauch von dem Salz dem Gebäck einen würzigen Geschmack.

Didaktische Auswertung:

Um den Gebrauch von Ammoniumsalzen im Alltag zu verdeutlichen, bietet es sich an, dies in dieser anschaulichen Weise wie in diesem Versuch zu tun. Den Schülern ist es meistens nicht bewusst, was bei manchen alltäglichen Tätigkeiten für chemische Reaktion passieren und welche Chemikalien sich in Haushaltswaren und in ihrer Nahrung befinden. Mit dem Backen von Keksen mit Hirschhornsalz betrachten die Schüler den Backvorgang mit wissenschaftlichen Augen, mit dem netten Effekt, dass der Spaß auch nicht zu kurz kommt. Zusätzlich haben die Schüler dann nach dem Backen ein Erfolgserlebnis und können ihr Ergebnis sogar noch probieren. Ich denke, dass solche Versuche im Unterricht zur Motivation der Schüler beitragen und auch viele Altersgruppen ansprechen. Durchführen könnte man den Versuch mit Schülern der Jahrgangsstufe10.2 beim Thema Säuren, Laugen, Salze, oder auch in der 8. Klasse bei „Stoffe, Strukturen, Eigenschaften“ oder „Die chemische Reaktion“ (Hessischer Lehrplan G9).

7. Literaturangaben

- PdN-Ch. 8/42. Jg. 1993
- E. Gerstner:
  - Scriptum zum anorganisch – chemischen Grundpraktikum für Lehramtskandidaten
  - Versuche zur Chemie der Nichtmetalle im Rahmen des anorganisch – chemischen Grundpraktikum für Lehramtskandidaten
- Helmut Boeck: Schulexperimente 3
- Tausch: C.C. Buchner: Chemie SII, Stoff-Formel-Umwelt
- A. F. Hollemann und E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. – Verlag Walter de Gruyter. Berlin – New York 1985
- Fonds der chemischen Industrie. Synthetisches Ammoniak – Begleitheft zur Diaserie.
- Erwin Riedel: Anorganische Chemie, 6. Auflage, de Gruyter Verlag
- Mortimer/Müller: Das Basiswissen der Chemie. 8. Auflage. Thieme Verlag
- N. A. Campbell, J. B.Reece: Biologie, 6. Auflage, Spektrum-Verlag
- Blume,...: Chemie für Gymnasien. Sekundarstufe 1. Länderausgabe D, Teilband 2. 1994 Cornelsen
- www.kultusministerium.de: Hessischer Lehrplan G9

Internetquellen (Iq):

Iq 1 http://www.pc.chemie.uni-siegen.de/pci/versuche/v44-22+23.html

Bilderquellen (Bq):

Abb.1 www.131.104.156.23/Lectures/231/231%20pictures/haber%201.gif
Abb.2 www.nndb.com/people/405/000100105/carl-bosch-1-sized.jpg
Abb.3 Haber-Bosch-Verfahren www.seilnacht.com/Lexikon/tnhaber.gif
Abb.4 Chemie SII, Stoff-Formel-Umwelt, Tausch, C.C. Buchner
Abb.5 Chemie SII, Stoff-Formel-Umwelt, Tausch, C.C. Buchner
Abb.6 PdN-Ch. 8/421. Jg. 1993
Abb.7 http://www.seilnacht.com/Lexikon/haber3.JPG
Abb.8 http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/wasser/images/springbr2.jpg
Abb.10 http://www.k-a-b.de/stalluftreinigung.gif
Abb.12 http://www.versuchschemie.de/Experimente/Orlando/nessler4.jpg
Abb.13 http://www.xlab-goettingen.de/pics/medien/thumb_image_1098434170664.jpeg
Abb.15 http://www.physik.uni-osnabrueck.de/resonanz/hjreyher/soljanka/E-Mode/oktaeder.png
Abb.17 http://www.seilnacht.com/Lexikon/N2Kreis.gif
Abb.18 http://www.biomarkt-karo.de/images/produkte/small/bio_vita_hirschhornsalz_20_g_51202.jpg
Abb.19 http://www.ruesthaus.de/bilder/produkte/9989997000.jpg