

Die Darstellung von reinem Ammoniak

Von

Ludwig Moser und Robert Herzner

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

Die üblichen Methoden zur Darstellung von Ammoniak liefern kein reines Gas. Die Ursache der Verunreinigungen bilden einerseits die stets vorhandenen organischen flüchtigen Basen, wie Methylamin, Pyridin, Pyrrol und anderes mehr, da ja das meiste Ammoniak des Handels aus der Steinkohle stammt. Frei von diesen Stoffen ist nur das synthetische Ammoniak und jenes, welches durch Zersetzung der Nitride erhalten wird, dagegen befinden sich in diesem wieder manchmal erhebliche Mengen Wasserstoff und Stickstoff, die sich durch örtliche Überhitzung dieser Nitride bei ihrer Zersetzung mit Wasser bilden.

Wir stellten uns die Aufgabe, auf möglichst einfache Weise reines Ammoniak herzustellen, wie es ja für viele Zwecke im Laboratorium gebraucht wird, und wir werden zeigen, daß unter bestimmten Bedingungen sowohl aus Ammonsalzen mit Kalk, wie auch aus Metallnitriden zu reinstem Ammoniakgas gelangt werden kann.

I. Darstellung aus Metallnitriden.

Es kommen nur die Nitride des Magnesiums und des Calciums in Betracht, da die anderen Metalle nur schwer vollständig azotierbar und größtenteils auch zu wenig reaktionsfähig sind.

1. Aus Magnesiumnitrid und Wasser.

Die Darstellung des Magnesiumnitrids geschah durch Überleiten von Stickstoff über das auf helle Rotglut erhitzte Magnesiumpulver.¹ 15 bis 20 g Magnesiumpulver,

¹ Briegleb und Geuther, Ann. 123 (1862), 228.

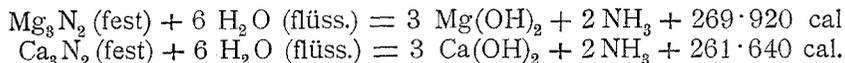
Paschkowezky, J. f. pr. Ch. [2], 47 (1893), 89.

welches sehr rein war und nur Spuren von Eisen enthielt, wurden in ein 1 m langes Jenenserrohr so eingefüllt, daß sie eine 0·5 m lange Schichte bildeten, der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und zwecks vollständiger Entfernung der letzten Sauerstoffreste über glühende, frisch reduzierte Kupferfäden geleitet, dann folgten zwei U-Röhren, von denen die erste mit Natronkalk, die zweite mit Chlorcalcium und einem Wattefilter beschickt war. Zwischen diesen Röhren und der Stickstoffflasche befand sich ein Quecksilbermanometer, um bei einer eintretenden Verstopfung der Azotierungsrohre dem Gase den Austritt ins Freie zu ermöglichen. Nach Verdrängung der Luft wurde das Magnesium allmählich auf Rotglut gebracht und die Bildung des Nitrids zeigt sich durch eine im Innern des Rohres auftretende Feuererscheinung, die sich von den stärker erhitzten Stellen zu den etwas kälteren fortsetzt, was durch Anbringung eines im kalten Teile des Rohres eingesetzten Metallspiegels deutlich erkannt werden konnte. Die Temperatur von 800° wurde durch vier Stunden konstant erhalten, schon nach Verlauf einer Stunde nahm die Stickstoffaufnahme merklich ab, um nach drei Stunden gänzlich beendet zu sein. Es wurde dann im Stickstoffstrom erkalten gelassen und das Magnesiumnitrid durch vorsichtiges Zerschneiden des noch warmen Rohres von den Glasstücken befreit und im Exsikkator aufbewahrt. Es ist eine poröse, leicht gelbgrün gefärbte Masse von homogenem Aussehen.

Zur Prüfung auf seine Reinheit wurde es in 55prozentiger Schwefelsäure (in der es sich weniger stürmisch, als im Wasser löst) gelöst und das Ammoniak durch Destillation mit Lauge bestimmt.

Angewendet:	Gefunden:		Berechnet:
0·6074 Mg ₃ N ₂	0·1677 N	27·61 ⁰ / ₁₀ N	27·75 ⁰ / ₁₀ N
0·5533	0·1532	27·69 ⁰ / ₁₀	

Da sowohl die Zersetzung des Magnesiumnitrids mit Wasser, wie auch die des Calciumnitrids mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden sind, diese aber bisher zahlenmäßig nicht bekannt war, so wurden die Wärmetönungen aus den bekannten thermischen Reaktionsgleichungen der Teilvorgänge berechnet:¹



Man sieht daraus, daß beide Vorgänge stark exotherm sind und die gebildete Zahl der Kalorien von derselben Größenordnung ist. Hierin liegt die Hauptursache, warum man trotz des Vorhandenseins reiner Nitride bisher kein reines Ammoniakgas erhalten konnte,² da zufolge der örtlichen Überhitzung stets ein Teil des Gases in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt. Diese Überhitzung konnte vermieden werden, wenn man auch hier so vorging, daß man das grob gepulverte Nitrid in das vorgekühlte Wasser nach und nach eintrug, demnach mit einem Einwurfapparat arbeitete; in unserem Falle wurde derselbe Apparat verwendet, der sich bereits bei der Reindarstellung von Selen- und Tellurwasserstoff bewährt hatte,³ auf den hier bloß

¹ Einzelheiten sind in der Dissertation von R. Herzner enthalten.

² Experimentelle Untersuchung von Gasen, Travers, Braunschweig 1905, p. 50.

³ L. Moser und K. Ertl, Z. f. anorg. und allg. Ch. 118 (1921), 270.

L. Moser und E. Doctor, Z. f. anorg. und allg. Ch. 118 (1921), 284.

verwiesen zu werden braucht. Die Trocknung des Ammoniaks geschah mit Ätzkali und frisch ausgeglühtem Calciumoxyd, die in drei U-Röhren verteilt waren, das letzte Rohr führte zu einem Quecksilbermanometer, schließlich vermittelte ein Dreiweghahn die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe und andererseits mit einer geeichten Gasbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, die mit einem Wassermantel umgeben war. Um reines Ammoniak zu erhalten, wurde durch Eintragen einer geringen Menge des Nitrids in ausgekochtes Wasser eine schwache Gasentwicklung erzielt, dann 5 Minuten auf etwa 12 *mm* evakuiert und dieser Vorgang zwecks vollkommener Entfernung der Luft aus der Apparatur wiederholt. Dann erst wurde das Ammoniak in der Bürette aufgefangen. Die erste Entwicklung erfolgte unter Kühlung des Entwicklungskolbens mit kaltem Wasser, gegen Schluß des Eintragens wurde mit einem kleinen Flämmchen erwärmt.

Die Untersuchung des entwickelten Gases geschah durch Absorption mit verdünnter Schwefelsäure, welche sich im Absorptiometer befand,¹ das kapillare Verbindungsstück war mit Wasser gefüllt, und das Gas wurde in gemessener Menge aus der Bürette in das Absorptiometer gedrückt und durch Schütteln zur Absorption gebracht. Um den geringen nicht absorbierbaren Gasrest messen zu können, wurde der Raum in der Kapillare in Zehntelkubikzentimeter geteilt, es verblieben durchschnittlich 0·05 *cm*³ nicht absorbierbares Gas.

Die Gasreste einer Anzahl solcher Versuche wurden gesammelt und in der Explosionspipette verknallt, wobei sich der gesamte, von der verdünnten Schwefelsäure nicht absorbierte Gasanteil als Wasserstoff erwies, ein Beweis, daß bei der Zersetzung des Nitrids auf diesem Wege kein Zerfall des Ammoniaks stattgefunden hatte, da ja sonst Stickstoff hätte übrig bleiben müssen. Diese Spuren von Wasserstoff rühren von Metallspuren her, die dem Nitrid beigemischt sind.

Bei 6 Versuchen lieferten so 100 *cm*³ Gas 99·95% NH_3 und 0·05% Wasserstoff. Ein vollkommen wasserstoffreies Ammoniak ließe sich auf diesem Wege nur durch Verflüssigung mit flüssiger Luft herstellen.

Dagegen sind die Ausbeuten an Ammoniak wesentlich schlechtere, wenn man in der Weise arbeitet, daß man das Wasser zum Nitrid fließen läßt, wir erhielten hier bei sonst gleicher Arbeitsweise wie früher ein bloß 71 bis 80prozentiges Ammoniak.

Analysenbeispiel:

Gemessen: 100 *cm*³ Gas, Gasrest nach der Absorption 29·00 *cm*³. Dieser Gasrest wurde mit etwas Knallgas und mit 16·20 *cm*³ Sauerstoff gemischt und verknallt, es verblieb ein schließlicher Gasrest von 12·20 *cm*³ in dem durch Absorption

¹ Moser, Z. f. anorg. und allg. Ch. 121 (1922), 313.

mit Phosphor der restliche Sauerstoff zu $5\cdot20\text{ cm}^3$ bestimmt wurde. $12\cdot20\text{ cm}^3$ weniger $5\cdot20\text{ cm}^3$ ergeben $7\cdot00\text{ cm}^3$ Stickstoff, der demnach durch Zerfall des Ammoniaks (eventuell aus Spuren von Luft) entstanden sein mußte. Diese $7\text{ cm}^3\text{ N}_2$ mußten $21\cdot00\text{ cm}^3\text{ H}_2$ entsprechen, tatsächlich gefunden wurden aber $22\cdot00\text{ cm}^3$, also 1 cm^3 Wasserstoff mehr. Dieser geringe Mehrgehalt rührt eben, wie im früheren Falle von dem Gehalt an metallischem Magnesium her.

Es ergibt sich demnach auch hier wieder die Überlegenheit des Einwurfapparates gegenüber dem Prinzip des Zufließenlassens der Zersetzungsflüssigkeit.

2. Aus Calciumnitrid und Wasser.

Hier wurde ganz ähnlich, wie eben beschrieben, vorgegangen, die Darstellung des Ca_3N_2 geschah aus geraspelttem Calcium von Kahlbaum,¹ wegen der notwendigen höheren Temperatur von 1000° , wurde ein Porzellanrohr und ein Verbrennungsofen nach Sulfrian² mit gutem Erfolge benützt. Eine Feuererscheinung konnte nicht beobachtet werden, ebenso tritt kein Schmelzen des Calciums ein, wie dies von Brandt³ behauptet wurde.

Angewendet:	Gefunden:		Berechnet:
0·4563 Ca_3N_2	0·0823 N	18·050% N	
0·6427	0·1162	18·080%	18·900% N

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß die Azotierung hier nicht so vollkommen erfolgt, wie dies beim Magnesium der Fall ist.

Die Gasentwicklung wurde genau so wie früher vorgenommen, wir fanden beim Eintragen des Nitrids ins Wasser durchschnittlich ein 99·85prozentiges Ammoniak.

Anhangsweise sei noch erwähnt, daß wir auch Aluminiumnitrid AlN darstellten und dabei ein Produkt erhielten, das 32·88% N (gegen theoretisch 34·08%) enthielt, es bietet aber dieser Stoff für die Darstellung von reinem Ammoniak den beiden früher genannten gegenüber keine Vorteile, so daß auf weitere Angaben hier verzichtet werden kann.

II. Darstellung des Ammoniaks aus Ammonsalzen.

1. Aus gereinigten Ammonsalzen.

Wie bereits oben ausgeführt wurde, enthalten die Ammonsalze flüchtige organische Basen, die ebenso wie das Ammoniak vom Wasser aufgenommen werden. Da die Darstellung des

¹ Moldenhauer, Die Reaktionen des freien Stickstoffes, Verlag Bornträger, 1920, p. 27.

² Sulfrian, Chem. Ztg., 45 (1921), 1018.

³ Brandt, Z. f. angew. Ch., 27 (1914), 424.

Ammoniaks im Laboratorium fast immer durch Destillation der Ammonsalze mit Kalk vorgenommen wird, so ist es von Bedeutung, auch auf diesem Wege zu einem reinen Gase zu gelangen.

Die Angaben in der Literatur über den Gehalt der Ammonsalze an organischen Beimengungen sind durchwegs nur qualitativer Art, so daß es zunächst wünschenswert war, auch über die quantitative Seite dieser Frage Kenntnis zu erlangen. Wegen des verhältnismäßig geringen zu erwartenden Gehaltes an organischer Substanz sind große Einwagen (5 bis 10 g) von Ammonsalz notwendig und es eignet sich, wie bereits der eine von uns früher festgestellt hatte, hier die Verbrennung auf nassem kombiniert mit jener auf trockenem Wege, bei welcher als Oxydationsmittel sowohl Chromsäure wie auch Kaliumbichromat und konzentrierte Schwefelsäure und dann Kupferoxyd angewendet wurden, wobei letztere, nach dem Vorgange von Thies¹ stets zu dem festen, gepulverten Oxydationsmittel einfließen gelassen wird.

Versuchsanordnung:

In einem Fraktionierkolben mit Glasschliff und Tropftrichter befanden sich das zu untersuchende Ammonsalz und 20 g gepulvertes Kaliumbichromat, beziehungsweise ebensoviel nicht mit Alkohol gewaschene Chromsäure. An den Kolben war ein mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr angeschlossen, das außerdem eine 15 cm lange, frisch reduzierte Kupferspirale enthielt, dann wurde das Gas durch konzentrierte Schwefelsäure (1 Waschflasche und ein U-Rohr mit Glasperlen) und schließlich in den gewogenen Kaliapparat geleitet, der wieder mit einem kleinen, gewogenen Schwefelsäureröhrchen in Verbindung stand, an das sich ein mit Natronkalk und Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr anschloß. Die Verbrennung wurde im Luftstrome vorgenommen.

Die Untersuchung von zwei technischen Salzen, einem Ammonsulfat und einem Ammonchlorid ergab dabei nachstehenden Gehalt an Kohlenstoff:

Angewendet:	Gefunden:	
4·5163 (NH ₄) ₂ SO ₄	0·0645 CO ₂	0·390% C
5·0404	0·0711	0·430% ₀
5·8944 NH ₄ Cl	0·1254	0·590% ₀
5·5001	0·1254	0·620% ₀
0·2111 C ₃ H ₅ N·H ₂ SO ₄	0·2615	33·800% ₀

Der letzte Versuch wurde mit reinem Pyridinsulfat Kahlbaum durchgeführt, um die Sicherheit zu haben, daß auf diese Weise der Kohlenstoff wirklich quantitativ bestimmt werden könne; berechnet wurden 33·880%₀ C, demnach ist die Übereinstimmung eine befriedigende.

Die zur Herstellung eines von organischen Stoffen freien Ammoniaks notwendige Reinigung der technischen Ammonsalze beruht im wesentlichen auf einer Oxydation dieser Stoffe, wobei natürlich ein geringer Anteil des Ammoniaks mitoxydiert wird. Nach Stas²

¹ Thies, Dissertation.

² Stas, Untersuchung über die Gesetze der chemischen Proportionen, übersetzt von Aronstein, 49.

oxydiert man mit Salpetersäure ($D = 1.4$ bis 1.5). Eine konzentrierte Lösung von Ammonchlorid wird mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens mit Salpetersäure solange auf dem Sandbade gekocht, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist, der Krystallbrei wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und im Luftbade getrocknet. Nach Richards¹ werden 100 g Ammonsulfat mit 75 g konzentrierter Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefeltrioxyddämpfen erhitzt und dann gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen oft eingetragen und die Lösung mehrere Stunden bei höherer Temperatur gehalten, bis sie farblos geworden ist und die Entwicklung von Sauerstoff und Kohlendioxyd aufgehört hat.

Die nach diesen beiden Methoden gereinigten Ammonsalze wurden verbrannt und sei betont, daß in sechs untersuchten Fällen die durchschnittliche Gewichtszunahme des Kaliapparates 0.1 mg bei einer Einwage von 7 bis 8 g Ammonsalz betrug, demnach kein Kohlenstoff vorhanden war.

Die Gewinnung des Ammoniaks wurde derart vorgenommen, daß ein eiserner Erlenmeyer-Kolben, der einen ebensolchen Schraubenverschluß samt Federventil und Tropftrichter und einen eisernen Kühler trug, mit dem gereinigten Ammonsalz und mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge der Theorie an Calciumoxyd beschickt und unter Kühlung des Kolbens etwas Wasser zufließen gelassen wurde. Das Evakuieren und Entwickeln des Gases wurde zwecks Entfernung der Luft aus dem Apparateninnern mehrmals wiederholt, dann erst das durch CaO und festes KOH getrocknete Gas über Quecksilber aufgefangen. 6 Versuche ergaben ein Ammoniakgas von durchschnittlich 99.90% , das fehlende 0.1% erwies sich als Luft.

Das bei diesen Analysen erhaltene Ammonsulfat wurde noch nach der empfindlichen Reaktion von Harvey und Sparks² auf das Vorhandensein von Pyridin geprüft. Dabei wurde die Ammonsulfatlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, etwas Chlornatrium und einige Kubikzentimeter Jodlösung (13 g J 13 g KJ $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$) zugefügt, geschüttelt, und 15 Minuten stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Pyridinbasen bildet sich ein grünbrauner, krystallinischer Niederschlag von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HJ}$, welcher von Alkalien unter Abspaltung von Pyridin zersetzt wird, was leicht am Geruche erkennbar ist. Da auf diese Weise selbst Spuren von Pyridin, wie wir uns überzeugt hatten, nachgewiesen werden können, so wäre der positive Ausfall dieser Probe überzeugend gewesen. Da in keinem Falle ein Niederschlag entstand und außerdem, wie oben gezeigt wurde, auch durch die Verbrennung kein Kohlenstoff in den gereinigten Salzen nachgewiesen werden konnte, so war das Ammoniak frei von organischen Stoffen.

¹ Richards, Köthner und Tiede, *Z. f. anorg. Ch.*, **61** (1909), 322.

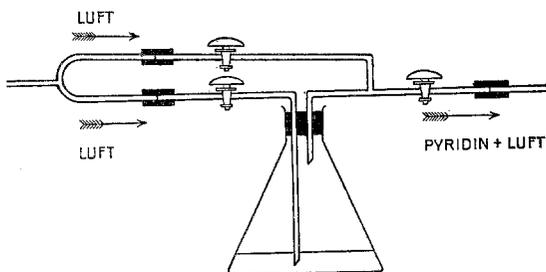
² Harvey und Sparks, *Journ. Soc. Chem. Indust.*, **37** (1918), 41.

2. Aus technischen Ammonsalzen, ohne vorhergehende Reinigung derselben.

Wenn auch nach obigem Verfahren reines Ammoniak erhalten werden kann, so ist dieser Weg ein umständlicher. Es bestand deshalb die Absicht, dadurch rascher zum Ziele zu kommen, daß man die Absorptionsfähigkeit der Holzkohle heranzog, um organische flüchtige Basen zurückzuhalten, vorausgesetzt, daß nur dabei die Absorptionsgeschwindigkeit eine genügend große ist.

Die für diesen Zweck notwendige aktive Holzkohle stellten wir uns in der Weise her, daß wir kleine Nadelholzwürfel von 50 mm Seitenlänge schnitten, sie durch zwei Tage mit einer gesättigten Zinkchloridlösung in Berührung ließen, dann trockneten und sie in ein schief gelagertes Porzellanrohr brachten und das Zinkchlorid bei 700° abdestillierten, wobei gleichzeitig Verkohlungs des Holzes eintritt. Zuletzt werden die Holzkohlenwürfel auf einem Siebe mit warmem Wasser gewaschen und im Luftbade bei 110° getrocknet.

Die Prüfung dieser Kohle auf ihr Absorptionsvermögen wurde derart vorgenommen, daß wir eine gewogene Menge von reinem Pyridin in einem Erlenmeyer-Kolben (s. Fig.) erhitzten und



an diesen zwei mit dieser Kohle gefüllte und gewogene *U*-Röhren und eine kleine, mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Waschflasche anschlossen. Vor der Wägung wurde durch die *U*-Röhren trockene Luft geleitet, dann erst der Luftstrom so umgestellt, daß er sich mit Pyridin sättigte und den beiden Absorptionsgefäßen zugeführt werden konnte.

	Gefunden	
Angewendet:	im 1. <i>U</i> -Rohre:	im 2. <i>U</i> -Rohre:
0·0915 Pyridin	0·0906 Pyridin	0·0000 Pyridin
0·0554	0·0548	0·0000

Die geringen Pyridinverluste rühren von dem notwendigen Ein- und Ausschalten des kleinen Erlenmeyer-Kolbens her, was sich auch daraus ergibt, daß die verdünnte Schwefelsäure in der am Ende des Apparates befindlichen Waschflasche nach Schluß des Versuches keine Pyridinreaktion zeigte. Es gelingt also auf diesem Wege, das Pyridin quantitativ zur Absorption zu bringen.

Nun galt es, das Verhalten der Holzkohle gegenüber einem Gemisch von Ammoniak und Pyridin zu untersuchen.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß wir dem Gemisch von Ammonsalz und Kalk steigende Mengen an Pyridin zusetzten.

Auf 25 g Ammonsulfat wurden 50 g Calciumoxyd und bis zum Höchstmaß 5 g Pyridin zugesetzt, die Menge der Holzkohle in 3 U-Röhren betrug zusammen 17 g. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe, wie oben. Nach Beendigung der Versuche wurde die verdünnte Schwefelsäure sowohl in einem kleinen Anteil im Probierrohr wie auch, um ganz sicher zu sein, nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen auf einmal auf das Vorhandensein von Pyridin geprüft, jedoch durchaus mit negativem Erfolge. Dagegen zeigte sich, wie zu erwarten war, durch Digerieren der Kohle des 1. U-Rohres eine starke Pyridinreaktion, im 2. U-Rohr nur eine schwache, während die Reaktion im 3. überhaupt ausblieb.

Damit ist der Beweis erbracht, daß es auf diesem einfachen Wege möglich ist, auch durch direkte Verwendung technischer Ammonsalze zu einem reinen, von organischen Stoffen freien Ammoniak zu gelangen. Es genügt, das trockene Ammoniak durch ein bis zwei U-Röhren zu leiten, welche mit aktiver Kohle beschickt sind. Die Reaktivierung der Holzkohle geschieht am einfachsten dadurch, daß man bei Wasserbadtemperatur einige Zeit einen kräftigen, feuchten Luftstrom über die Holzkohle schickt.

Die Versuche, eine direkte Befreiung der Ammonsalze von organischen Stoffen durch Erhitzen, beziehungsweise Eindampfen mit aktiver Kohle zu erreichen, gelangen nur zum Teil und es soll deshalb von einer eingehenden Würdigung derselben hier abgesehen werden.
