Ammoniak

aus Wikipedia, der freien Enzyklopädie

Ammoniak ist eine chemische Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff mit der Summenformel NH_3. Benannt ist es nach dem *Ammonssalz* Ammoniumchlorid aus der Ammonsoase, heute Oase Siwa. Ammoniak ist ein stark stechend riechendes, farbloses und giftiges Gas, das zu Tränen reizt und erstickend wirkt. Die Dichte von Ammoniakgas ist geringer als die Dichte der Luft. Ammoniak wird mit den UN-Nummern 1005 (gasförmig) bzw. 2073 (wässrige Lösung) bezeichnet.

Strukturformel
Allgemeines
Name: Ammoniak
Andere Namen: • Azan • wässrige Lösung: Salmiakgeist, Ammoniakwasser
Summenformel: NH_3
CAS-Nummer: 7664-41-7 (Gas) 1336-21-6 (Ammoniumhydroxid)
Kurzbeschreibung: Farbloses, stechend riechendes Gas
Eigenschaften
Molare Masse: 17,03 $g \cdot mol^{-1}$
Aggregatzustand: gasförmig
Dichte: 0,7198 $kg \cdot m^{-3}$[1]
Schmelzpunkt: –77,7 °C[1]
Siedepunkt: –33 °C[1]
Dampfdruck: 8,5737 bar (20 °C)[1]
pKs-Wert: • 23[2] • 41 (in DMSO)[3]
Löslichkeit: 541 $g \cdot l^{-1}$ in Wasser (20 °C)[1], gut löslich in Alkohol, Aceton, schlecht in Hexan
Sicherheitshinweise
Gefahrstoffkennzeichnung aus RL 67/548/EWG, Anh. I T Giftig; N Umwelt-gefährlich
R- und S-Sätze: R: 10-23-34-50; S: (1/2)-9-16-26-36/37/39-45-61
MAK: 14 $mg \cdot m^{-3}$[1]
Soweit möglich und gebräuchlich, werden SI-Einheiten verwendet. Wenn nicht anders vermerkt, gelten die angegebenen Daten bei Standardbedingungen.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Weitere Eigenschaften
- 2 Säure-Base-Eigenschaften
- 3 Struktur
- 4 Nachweis
- 5 Herstellung
- 6 Verwendung
- 7 Quellen
- 8 Literatur
- 9 Weblinks

Weitere Eigenschaften

kritische Temperatur	132,5 °C
kritischer Druck	etwa 11,3 MPa (Megapascal)
pKb	4,75
Schmelzwärme	5,655 kJ/mol (bei –77 °C)
Verdampfungsenthalpie	22 kJ/mol (bei –33 °C)
Lösungswärme	30,5 kJ/mol (bei 25 °C)
Wärmekapazität c_p	35,6 J/(mol K) bei 298 K
Wärmeleitfähigkeit	0,02494 W/(m K)
Schallgeschwindigkeit	414 m/s

Ammoniak ist sehr gut wasserlöslich, bei 0 °C lösen sich in 100 ml Wasser 90,7 g (≙ 120 l). Eine Ammoniaklösung heißt Salmiakgeist (Ammoniumhydroxid). Sie reagiert alkalisch. Ammoniak hat einen stechenden Geruch.

Ammoniak-Luft-Gemische sind im Bereich von 15,5 bis 30 Vol.-% Ammoniak explosionsfähig. An heißen Oberflächen ab 630 °C kann es zum Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff kommen; diese Zerfallsreaktion wird durch Metalle katalysiert, so dass in großtechnischen Anlagen schon bei Oberflächentemperaturen ab 300 °C die Möglichkeit einer explosionsartigen Zersetzung besteht. Es verbrennt schnell und vollständig, so dass anschließend kein NH_3 mehr wahrnehmbar ist.

Ammoniak wirkt auf feuchte Körperoberflächen ätzend. Insbesondere feuchte Haut, Schleimhäute, Lungen und Augen werden daher verätzt. Geschluckt ruft es blutiges Erbrechen mit heftigen Schmerzen und eingeatmet Lungenschäden hervor, unter Umständen mit tödlichem Ausgang. Ein Ammoniakgehalt der Luft von 0,5% (5000 ppm) wirkt nach 30 bis 60 Minuten tödlich.

Säure-Base-Eigenschaften

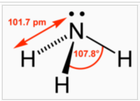
Ammoniak ist amphoter, kann also als Base und als Säure reagieren. Es bildet als Base unter Protonierung ionische Ammoniumsalze, als Säure mit starken Basen unter Deprotonierung ionische Amide. In flüssigem Ammoniak besteht daher ein Autoprotolysegleichgewicht, das durch ein Ionenprodukt beschrieben werden kann.

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Struktur

3D Modell von Ammoniak

Das Ammoniak-Molekül ist nicht eben gebaut, sondern entspricht einer dreiseitigen Pyramide (trigonal-pyramidal). Sie leitet sich von einem Tetraeder ab, in dem das freie (nicht-bindende) Elektronenpaar des Stickstoffs eine Ecke besetzt. Aufgrund der Ladungsabstoßung zwischen den N–H-Bindungselektronen und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs, welches ebenfalls Raum beansprucht, liegen die drei Wasserstoffatome nicht mit dem Stickstoffatom in einer Ebene. Auf diese Weise sind die N–H-Bindungselektronen und das freie Elektronenpaar maximal weit voneinander entfernt. Wegen der höheren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber Wasserstoff und durch die Winkelung ist das Molekül polarisiert: in der Nähe des freien Elektronenpaars liegt eine höhere negative Ladungsdichte vor.



Molekülgeometrie von Ammoniak

Dies ist daher der bevorzugte Angriffsort für Elektrophile, zum Beispiel H^+. Bei Raumtemperatur ist das Ammoniakmolekül nicht starr. Das freie Elektronenpaar kann sich auf die gegenüberliegende Seite verlagern, wobei die Wasserstoffatome ebenfalls auf die andere Seite ausweichen. Dadurch kommt es zu einem „Durchschwingen“ des Moleküls, das sich anschaulich mit dem Umklappen eines Regenschirms vergleichen lässt. Diese Eigenschaft trifft auch auf die vom Ammoniak abgeleiteten Verbindungen zu (zum Beispiel Amine), sofern sie nicht durch eine starre Geometrie des Restmoleküls am „Durchschwingen“ gehindert werden.

Nachweis

- Klassische Nachweisreaktionen: Vorsichtige Geruchsprobe reicht meist aus. Geringe Gasmengen können beispielsweise mit angefeuchtetem Indikatorpapier nachgewiesen werden, welches auf die bei der Reaktion von Ammoniak und Wasser entstehenden OH^--Ionen mit Färbung reagiert.
- Photometrisches Verfahren I: Ammoniak reagiert mit Tetraiodomercurat zu einer orangefarbenen Verbindung (Nessler-Reaktion), mit Kupfersulfatlösung zum tiefblauen Kupfertetraamminkomplex (Komplexbildungsreaktion).
- Photometrisches Verfahren II: Ammoniak bildet mit Hypochlorit-Ionen Chloramin. Dieses bildet mit Phenolen farbige Indophenole. Dieser Nachweis wird Indophenolreaktion oder Berthelot-Reaktion genannt.

Herstellung

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

Alternative Herstellungsverfahren sind die Gewinnung aus Kalkstickstoff (Kalkstickstoffverfahren von Rothe-Frank-Caro) oder durch Hydrolyse von Nitriden (Serpek-Verfahren).

$$CaCN_2 + 3\ H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2\ NH_3$$

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

Beide Verfahren haben keine nennenswerte technische Bedeutung, da die Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren billiger ist.

Ein weiterer Weg der NH_3-Erzeugung ist die Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) mit Wasserstoff (H_2).

$$2\ NO + 5\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + 2\ H_2O$$

Man kann ihn auch mit Natronlauge aus Salmiaksalz (Ammoniumchlorid) herauslösen (Verdrängungsreaktion; zugleich Nachweisreaktion für Ammoniumsalze)

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$$

Verwendung

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. Der Großteil dieser Produktion wird als Ausgangsstoff für Stickstoffdünger verwendet. Daneben wird:

- flüssiges Ammoniak wegen seiner hohen Verdampfungswärme in Kältemaschinen eingesetzt (Kältemittelbezeichnung R717).
- In der Textilveredlung, zum Plastifizieren von Holz und als nichtwässriges Lösungsmittel wird Ammoniak gebraucht
- Gasförmiges Ammoniak wird als Destraktions-Mittel verwendet.
- In wasserfreier, verflüssigter Form wird Ammoniak als Reagenz und Lösungsmittel für die Birch-Reduktion in der organisch-chemischen Synthese verwendet.
- In der Metall-Industrie wird Ammoniak als Ammoniak-Spaltgas zur Nitrierhärtung und als Schutzgas zur Wärmebehandlung, auch zum Blankglühen, verwendet.
- Ammoniakwasser findet Verwendung zu Reinigungs- und Beizzwecken. Auch wird es zum Unschädlichmachen von Chlor u. Formaldehyd nach Desinfektionsmaßnahmen eingesetzt.
- Ammoniak kann auch zur Entschwefelung von Rauchgas verwendet werden. Hierbei bildet sich Ammoniumsulfat, das als Düngemittel verwertet wird.
- Lange Zeit wurde konzentriertes Ammoniak (ca. 35 %ig in Wasser) zur Entwicklung von Lichtpausen verwendet.
- Sowohl bei der Rauchgasreinigung von Kraftwerken wie auch bei der Abgasreinigung von Dieselmotoren wird Ammoniak zur Entstickung eingesetzt (SCR-Verfahren).
- Ammoniak wird auch zur Herstellung von Arzneimittel und Sprengstoff eingesetzt.
- Ammoniakwasser wird in Chlorgasanlagen zur Dichtigkeitsprüfung eingesetzt. An Lecks kommt es zur Nebelbildung, aufgrund entstehenden Ammoniumchlorids [NH_4Cl]
- erlangt in flüssiger und überkritischer Form immer mehr Bedeutung als nicht oxidatives Lösungsmittel, unter anderem wegen seiner physikalisch-chemischen Ähnlichkeit zu Wasser (Wasserstoffbrückenbindungen, Eigendissoziation $2NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2^-$, usw.)
- 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.
- Ammoniak ist eine der bedeutendsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Aus ihm werden zahlreiche weitere Vorprodukte hergestellt. Hierbei sind besonders zu nennen:

```
                    Ammoniak
                 ___|___________________________________
                |                |                    |
      Oxidation |                |                    sämtlicher
                |            (NH2)2CO (Harnstoff)     weiterer
                |                /        |            organischer
          Salpetersäure        Kunstharze  |                 und
     /   /  |  |     \                    Düngemittel  anorganischer
Nitrate   /   |  |      \                               Stickstoff
     /    |  |       \                                 /  /    |  \
Düngemittel  /        \                Hydroxylamin  /     |   Nitrile
            /  |       \                             /      |
           /  Adipinsäure Nitroaromaten          Amine    Hydrazin
Sprengstoffe            \
                         Anilin(-derivate)
```

Quellen

1. ↑ *a b c d e f* Eintrag zu *Ammoniak* (http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?q=%5BF+casnr%3A7664-41-7%5D&f=hitlist&t=main-hit-h.htm&tf=doc&tt=document-frame.htm&x=Advanced&c=redirect&s=Contents&h1=Title%5B%2C100%5D) in der GESTIS-Stoffdatenbank des BGIA, abgerufen am 23.1.2008 (JavaScript erforderlich)
2. ↑ Christen, Meyer: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. Diesterweg, 1997, ISBN 978-3793554936.
3. ↑ Frederick G. Bordwell, George E. Drucker und Herbert E. Fried: *Acidities of Carbon and Nitrogen Acids: The Aromaticity of the Cyclopentadienyl Anion*, in: J. Org. Chem. 1981, 46, 632-635 doi:10.1021/jo00316a032 (http://dx.doi.org/10.1021/jo00316a032)

Literatur

- Robert Schlögl: *Katalytische Ammoniaksynthese - eine "unendliche Geschichte"?* Angewandte Chemie 115(18), S. 2050–2055 (2003), ISSN 0044-8249 (http://dispatch.opac.ddb.de/DB=1.1/CMD?ACT=SRCHA&IKT=8&TRM=0044-8249)