

Bestimmung des Dampfdruckverhältnisses von NH_3/ND_3 zwischen 0°C und 20°C

Von Prof. Dr. W. GROTH, Dr. H. IHLE und Dr. A. MURRENHOF

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Das Dampfdruckverhältnis NH_3/ND_3 wurde bei Temperaturen von 0°C bis 20°C gemessen. Aus den Meßergebnissen sind zwei empirische Gleichungen für die Dampfdruckverhältnisse NH_3/ND_3 und $\text{NH}_3/\text{NH}_2\text{D}$ in diesem Temperaturbereich berechnet worden. Eine Darstellungsmethode für extrem wasserfreien Ammoniak wurde entwickelt und eine Umlaufpumpe für Arbeiten mit wertvollen, reinen Gasen konstruiert, die betriebssicher, leistungsfähig und in einem weiten Druckbereich verwendbar ist.

A. Problemstellung

Für die Produktion von Deuterium in großem Maßstab ist unter anderem die Rektifikation von Ammoniak bei normalen Temperaturen unter erhöhtem Druck vorgeschlagen worden. Die Daten einer Rektifikationssäule für die Produktion einer vorgegebenen Menge mit einer bestimmten Anreicherung lassen sich berechnen, wenn das Dampfdruckverhältnis von NH_3/ND_3 im verwendeten Temperaturbereich genau bekannt ist und das Gemisch der isotonen Verbindungen als ideale Mischung behandelt werden kann. Abweichungen vom idealen Verhalten wurden nur bei Wasserstoff-Deuterium-Gemischen beobachtet¹⁾.

Bei tiefsiedenden Stoffen, besonders bei Wasserstoff-Deuterium, liegen günstige Dampfdruckverhältnisse vor; dafür müssen aber die technischen Schwierigkeiten einer Tieftemperaturdestillation in Kauf genommen werden. Ammoniak kann bei normaler Temperatur rektifiziert werden; jedoch sind dann Kolonnen großer Dimensionen erforderlich. Die verhältnismäßig kleinen Trennfaktoren bedingen ein großes Rücklaufverhältnis und damit eine sehr hohe Destillationsgeschwindigkeit.

Die Rektifikation von Ammoniak bei Temperaturen in der Nähe der Zimmertemperatur bietet die Möglichkeit, billige Abwärme als Energiequelle zu verwenden. Um die Grundlagen für eine Beurteilung dieses Deuterium-Anreicherungsverfahrens zu gewinnen, wurde das Dampfdruckverhältnis NH_3/ND_3 zwischen 0 – 20°C bestimmt.

Ein Versuch, das Dampfdruckverhältnis von NH_3/ND_3 im Temperaturbereich von 0 bis 20°C auf Grund der bekannten Gleichung

$$\ln \frac{p_1}{p_s} = - \frac{\lambda_{01} - \lambda_{0s}}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{s_{\text{gas}1}} - C_{s_{\text{gas}2}}) dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{p_{\text{kond}1}} - C_{p_{\text{kond}2}}) dT + \frac{3}{2} \ln \frac{M_1}{M_s} + \frac{3}{2} \ln \frac{\bar{J}_1}{\bar{J}_s} \quad (1)$$

mit

λ_0 Verdampfungswärme bei $T = 0$

C_{p_0} Translations- und Rotationsanteil der Molwärme der Gase

C_s Schwingungsanteil der Molwärme

M Molekulargewicht

\bar{J} mittleres Trägheitsmoment der Molekel

zu berechnen, kann zur Zeit nicht zu verlässlichen Ergebnissen führen, da für die Berechnung der spezifischen Wärme in flüssiger Phase eine brauchbare Theorie fehlt. Die bis zum Tripelpunkt gültigen Ansätze lassen sich allenfalls

noch in einem kleinen Bereich oberhalb dieser Temperatur verwenden, in dem sich die Flüssigkeit noch in einem quasikristallinen Zustand befindet^{2, 3)}.

Mit Hilfe der Gleichung (1) lassen sich qualitative Aussagen über die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckverhältnisses von NH_3/ND_3 zwischen 0 und 20°C machen: Am Tripelpunkt des Ammoniaks ist der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses von NH_3/ND_3 positiv, weil die Summe der stets positiven Glieder 1 und 3 der Gleichung (1) größer ist als die der stets negativen Glieder 2, 4 und 5. Glied 1 ist positiv, da Wasserstoff-Verbindungen eine größere Nullpunktsenergie haben als die entsprechenden Deuterium-Verbindungen. Die Molwärme $C_{s_{\text{kond}}}$ steigt rascher mit der Temperatur an als die Molwärme $C_{l_{\text{kond}}}$, daher ist auch Glied 3 positiv. Glied 2 kann dagegen nur negativ sein, weil für die Schwingungswärmen der Gase die gleiche Überlegung gilt wie für die Molwärmen der kondensierten Phasen. Beim Tripelpunkt des Ammoniaks ist allerdings Glied 2 vernachlässigbar klein; die Schwingungen innerhalb der Molekel sind nur wenig angeregt. (Die charakteristische Temperatur der am leichtesten anzuregenden intramolekularen Schwingung des ND_3 beträgt 1070°). Aus dem gleichen Grunde tragen die intramolekularen Schwingungen noch nicht viel zur spezifischen Wärme der kondensierten Phase bei. Die Schwingungen der Molekeln gegeneinander dagegen sind voll angeregt und ihre Rotation ist frei. Am Tripelpunkt des Ammoniaks wurde eine Molwärme C_p von $12,2$ cal/grad-Mol gemessen. Aus der Formel von Nernst-Lindemann

$$C_p - C_v = 0,0214 C_p^2 \frac{T}{T_s} \quad (T_s = \text{Schmelzpunkt})$$

ergibt sich eine Molwärme C_v von $9,2$ cal/grad-Mol, während $8,9$ cal/grad-Mol bei voller Anregung der intramolekularen Schwingungen und bei freier Rotation zu erwarten sind. Aus diesem Grunde ist der Betrag des 3. Gliedes relativ groß. Die Glieder 4 und 5 sind negativ und temperaturunabhängig, wie aus Gleichung (1) unmittelbar hervorgeht. Es ist zu erwarten, daß der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses p_1/p_s vom Tripelpunkt zum Siedepunkt des Ammoniaks hin monoton abnimmt, da das erste Glied der Gleichung (1) $1/T$ proportional ist und das dritte Glied der Gleichung kaum noch wächst. Der Anteil der Molwärme der Gase und kondensierten Phasen, der von Schwingungen innerhalb der Molekeln herrührt, ist auch bei der Siedetemperatur des Ammoniaks noch gering. (Nach Messungen von Kirshenbaum und Urey⁴⁾ sinkt das Dampfdruckverhältnis NH_3/ND_3 zwischen dem Tripelpunkt und dem Siedepunkt des Ammoniaks von $1,248$ auf $1,130$). Man kann voraussehen, daß sich die Abnahme von $\ln p_1/p_s$ mit weiter steigender Temperatur fortsetzen wird,

²⁾ O. Kratkey, Physik. Z. 34, 482 [1933].

³⁾ B. E. Warren, J. chem. Physics 4, 236 [1936]; ebenda 6, 666 [1938]; ebenda 7, 141 [1939].

⁴⁾ I. Kirshenbaum u. H. C. Urey, ebenda 10, 706 [1942].

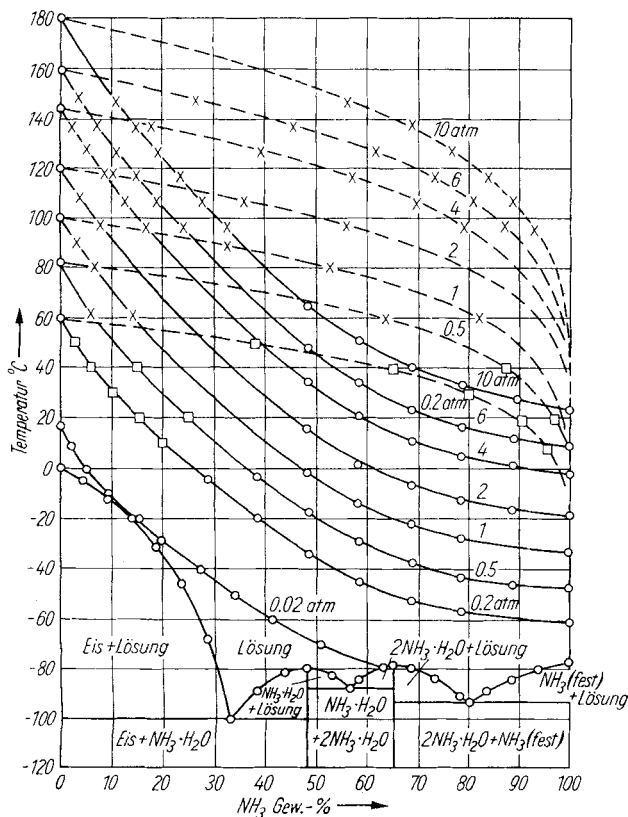
¹⁾ R. D. Arnold u. H. J. Hoyer, J. chem. Physics 18, 1295 [1950].

weil die Temperaturabhängigkeit im wesentlichen durch Glied 1 bestimmt wird. Die Zunahme des Gliedes 3 durch fortschreitende Anregung intramolekularer Schwingungen wird praktisch gerade kompensiert durch die Zunahme des negativen Gliedes 2, die auf der gleichen Ursache beruht. Kirshenbaum und Urey⁴⁾ haben auf Grund ihrer Messungen im Gebiet zwischen dem Tripelpunkt ($-77,5^{\circ}\text{C}$) und dem Siedepunkt ($-33,5^{\circ}\text{C}$) des Ammoniaks eine Gleichung für das Dampfdruckverhältnis NH_3/ND_3 angegeben. Durch Extrapolation dieser Gleichung läßt sich der Wert des Dampfdruckverhältnisses ungefähr abschätzen.

Die Dampfdruckkurve des Ammoniaks ist von Cragoe, Meyers und Taylor⁵⁾ (Bureau of Standards, Washington) sehr genau bestimmt worden. Um das Dampfdruckverhältnis von NH_3/ND_3 im Temperaturgebiet von 0 bis 20°C experimentell zu bestimmen, ist es erforderlich, den Dampfdruckunterschied zwischen NH_3 und ND_3 in diesem Bereich zu messen. Eine Fehlerabschätzung auf Grund einer vereinfachten Theorie der Rektifikation idealer Zweistoffgemische ergibt, daß der Wert

$$\frac{\Delta p}{p_{\text{ND}_3}} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{ND}_3}} - 1 = q - 1$$

für die Berechnung einer hochanreichernden Kolonne mit einer Genauigkeit von wenigen Prozenten bekannt sein muß. Die Dampfdruckdifferenz Δp muß daher mit einer Genauigkeit von etwa 1% gemessen werden. Auf Grund der Extrapolation der Gleichung von Kirshenbaum und Urey⁴⁾ kann man mit Werten um 1,056 für das Dampfdruckverhältnis NH_3/ND_3 bei 10°C rechnen. Das entspricht einem Dampfdruckunterschied von ca. 260 Torr, da der Ammoniak-Dampfdruck bei 10°C 6,07 atm beträgt.



A 743.1

Bild 1

Sättigungsdampfdrucke und Dampfzusammensetzung, Siedekurven und Schmelzkurve für das System Ammoniak-Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

⁵⁾ C. S. Cragoe, C. H. Meyers u. S. C. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 42, 206 [1920].

Schon eine einfache Übersichtsrechnung zeigt, daß nur äußerst reine Gasproben zur Messung verwendet werden können, wenn der Dampfdruckunterschied mit einem Fehler kleiner als 1% gemessen werden soll. Als Beispiel diene die Verunreinigung des Ammoniaks durch Wasser, das wegen seiner Verbindungsbildung mit Ammoniak die am stärksten störende Verunreinigung ist.

Für schwerer flüchtige Verunreinigungen, deren Dampfdruck vernachlässigbar klein ist gegen den des Ammoniaks, kann man ansetzen:

$$\Delta p_{\text{NH}_3} (1 - \gamma_{\text{NH}_3}) \approx p_{\text{NH}_3} \cdot a_{\gamma} \quad (2)$$

Δp_{NH_3} ist in dieser Formel der Dampfdruckunterschied des verunreinigten Ammoniaks gegen reines Ammoniak. Durch den Faktor a_{γ} kann ein nicht ideales Verhalten der Mischung berücksichtigt werden. Aus Bild 1 läßt sich der Faktor a_{γ} für Wasser abschätzen. Es ist

$$a_{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 50 \quad \text{für } \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2}$$

$$a_{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 100 \quad \text{für } \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}$$

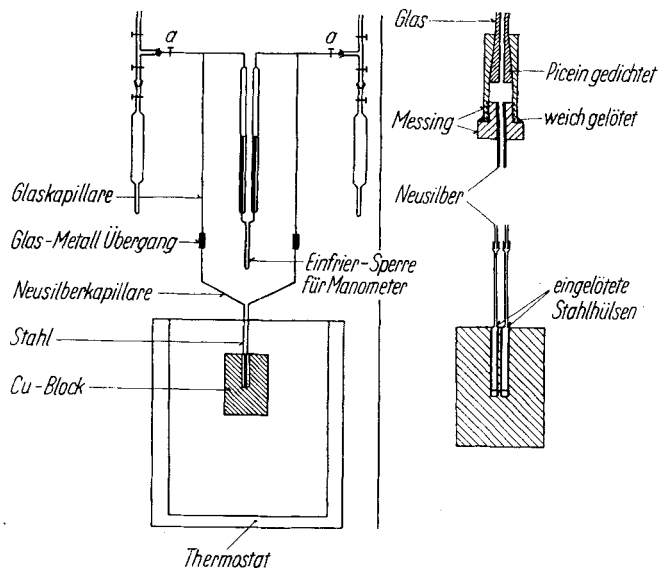
Bei Anwendung der Formel (2) ergibt sich, daß schon ein Gehalt an Wasser von 10^{-4} Molprozent einen Meßfehler von etwa 1 Torr im Dampfdruckunterschied hervorrufen kann.

B. Apparatur zur Messung der Dampfdruckdifferenz NH_3/ND_3 zwischen 0 und 20°C

1. Der Dampfdruckdifferenzmesser

Aufbau: Um das Dampfdruckverhältnis NH_3/ND_3 bestimmen zu können, ist der Dampfdruckunterschied zweier Proben von NH_3 und ND_3 zwischen 0 und 20°C gemessen worden.

Ammoniak hat bei 20°C einen Dampfdruck von 8,4585 atm. Der Glasteil des Dampfdruckdifferenzmessers (Bild 2) wurde aus Pyrexkapillaren (lichte Weite: 2 mm) und Pyrex-Rohr (lichte Weite: 6 mm; Wandstärke: 2 mm) hergestellt, das auf Druckfestigkeit bis zu 30 atü geprüft war. Als Absperrhähne (a) sind



A 743.2

Bild 2

Dampfdruckdifferenzmesser; rechts oben: Druckfester Glas-Metall-Übergang, unten Kupferblock

Durchgangsglashähne mit besonders großem Hahnkükendurchmesser, d. h. mit besonders großer Schließfläche, angefertigt worden. Die Hahnkükens wurden durch Spannvorrichtungen mit starken Schraubfedern in die Hähne gepreßt. Den Übergang vom Glas- auf den Metallteil ermöglicht eine drucksichere Schließverbindung.

Für den Dampfdruckunterschied NH_3/ND_3 kann man auf Grund der Extrapolation der Gleichung von Kirshenbaum und Urey bei

10 °C einen Meßwert von ungefähr 260 Torr erwarten. Für die Messung dieses Druckunterschiedes wurde ein Quecksilbermanometer mit Sperrvorrichtung vorgesehen. Diese Vorrichtung soll das Differenzmanometer beim Füllen und Leeren des Dampfdruckdifferenzmessers außer Betrieb setzen, was sich einfach erreichen läßt: Das Differenzmanometer ist am unteren Ende als vorgebogene Kapillare ausgebildet, die mit flüssiger Luft gekühlt werden kann. Der U-förmige Pfropfen aus festem Quecksilber sperrt dann das Manometer zuverlässig bis zu Differenzdrücken über 10 atm.

Der Dampfdruck des Ammoniaks steigt bei 20 °C um etwa 208 Torr/Grad, d. h. um etwa 3 % pro Grad. Für das Bad, in das der Kupferblock eintaucht, kann man daher einen Höppler-Thermostat verwenden, der die Temperatur der Meßkondensate auf $\pm 0,01$ Grad konstant hält, und die Temperatur mit einem $1/10$ -Grad-Thermometer messen. Da das Dampfdruckverhältnis p_1/p_2 eines Paares isotoper Stoffe mit steigender Temperatur abnimmt, ist die Steilheit der Funktion $\Delta p = f(T)$ kleiner als die der Dampfdruckkurve.

Die Temperatur der beiden Meßkondensate darf sich höchstens um 10^{-3} Grad unterscheiden, wenn der Fehler der Druckdifferenzmessung ± 1 % nicht überschreiten soll. Diese Temperaturgleichheit läßt sich erzielen, wenn die beiden Meßstellen dicht nebeneinander in einem Kupferblock angeordnet werden. Wie aus Bild 2 hervorgeht, wurden in den Kupferblock Stahlhülsen eingelötet. Die Kondensate dürfen nicht das Kupfer des Blocks berühren, da dann — offenbar infolge Bildung löslicher NH_3 -Komplexe aus Kupferoxyd — Dampfdruckänderungen auftreten. Glas hat sich an dieser Stelle wegen seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit als ungeeignet erwiesen. Die Stahlhülsen im Kupferblock haben eine lichte Weite von 2 mm.

Die Gasvolumina wurden beim Bau des Dampfdruckdifferenzmessers möglichst klein gehalten, damit trotz des hohen Dampfdrucks der überwiegende Teil des eingefüllten Ammoniaks als Flüssigkeit vorlag.

II. Herstellung der Meßgase

Aus der Fehlerabschätzung (A II) geht hervor, daß die zur Messung verwendeten Ammoniak-Proben keinen Dampfdruckunterschied über 1 Torr, das sind 0,016 % des Ammoniak-Dampfdrucks bei 20 °C, aufweisen dürfen, der durch Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung hervorgerufen wird, d. h. man muß das Meßgas in äußerster Reinheit herstellen. Die Gasproben wurden wie folgt geprüft:

Es wurden mehrere Chargen NH_3 und ND_3 hergestellt, durch Rektifikation bzw. Desorption fraktioniert, und die Dampfdrucke dieser Fraktionen mit Hilfe des Dampfdruckdifferenzmessers verglichen. Dabei wurden zwei Prüfmethode angewendet: Erstens wurden die beiden zu prüfenden Fraktionen in gleicher Menge in die Meßstellen eingefüllt und ihr Dampfdruckunterschied bei 20 °C gemessen, zweitens wurde anschließend das Kondensat in einer Meßstelle durch langsames Abdestillieren aus dem Dampfdruckdifferenzmesser bei einer Temperatur von einigen Graden oberhalb des Ammoniak-Tripelpunktes auf die Hälfte eingeeengt und die Dampfdruckdifferenz der Kondensate wieder bei 20 °C gemessen. Ebenso wurde dann die andere Vergleichsprobe geprüft.

Wenn alle Fraktionen gleichen Deuterium-Gehalts ohne Rücksicht darauf, aus welchem Herstellungsgang sie stam-

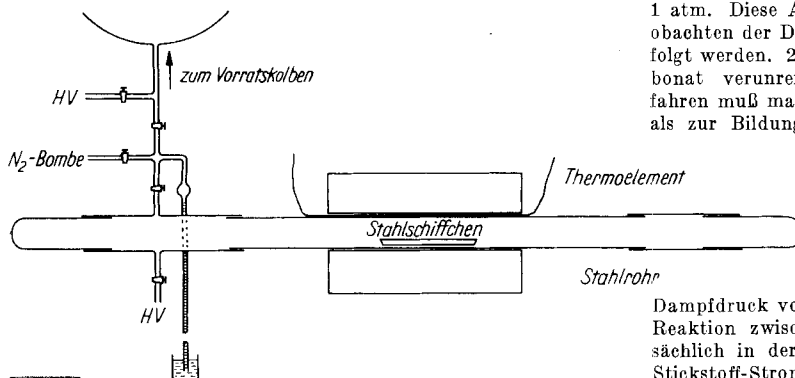


Bild 3. Magnesiumnitrid-Herstellung

men, bei dieser Prüfung untereinander keinen größeren Dampfdruckunterschied aufweisen als 1 Torr, so ist man sicher, daß mit dem verwendeten Herstellungsverfahren ein genügend gleichmäßig reines Gas zu gewinnen ist und bei der Messung des Dampfdruckunterschieds von Proben verschiedenen Deuteriums-Gehalts durch Verunreinigungen keine Meßfälschung über 1 Torr hervorgerufen wird. Für die Messung der Dampfdruckdifferenz NH_3/ND_3 werden etwa je 75 Ncm³ Ammoniak bzw. Trideuteroammoniak benötigt.

Zur Gewinnung des Trideuteroammoniaks stand schweres Wasser mit einem Gehalt von 99,77 % D_2O zur Verfügung. Durch Umsetzung mit Magnesiumnitrid wurde aus diesem Wasser der Trideuteroammoniak gewonnen. Das Magnesiumnitrid wurde aus reinstem Magnesium und Stickstoff hergestellt, da käufliche Präparate meistens nicht die erforderliche Reinheit besitzen. Bild 3 zeigt die Apparatur zur Darstellung des Magnesiumnitrids.

In einem Stahlrohr von 1 m Länge und 20 mm Durchmesser wurden reinste Magnesium-Späne in einem Stahlschiffchen mit Bombenstickstoff bei max. 800 °C umgesetzt. Das Magnesium mußte vor der Reaktion bei ca. 370 °C im Vakuum ausgeheizt werden. Magnesium hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck

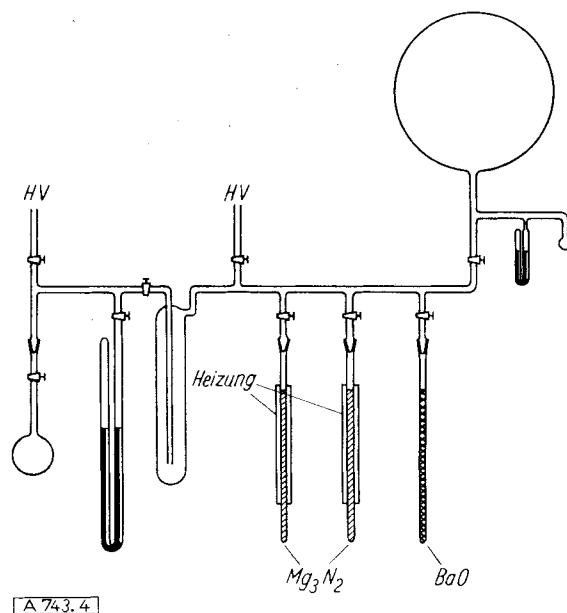


Bild 4
Ammoniak-Entwickler und Vortrocknung

von etwa 10^{-3} Torr, daher treten keine hohen Verdampfungsverluste auf. Die Umsetzung wurde nicht in strömendem Stickstoff vorgenommen, sondern in einem abgeschlossenen Reaktionsrohr, das mit einem etwa 20 l großen Stickstoff-Vorratskolben verbunden war. Der Stickstoff-Druck betrug zu Beginn der Reaktion etwa 1 atm. Diese Arbeitsweise hat folgende Vorteile: 1.) Durch Beobachten der Druckabnahme kann der Verlauf der Reaktion verfolgt werden. 2.) Man gewinnt ein weniger durch Oxyd und Carbonat verunreinigtes Magnesiumnitrid. Beim Strömungsverfahren muß man weit mehr Stickstoff über das Magnesium leiten als zur Bildung des Magnesiumnitrids benötigt wird; da aber Magnesium mit Sauerstoff sehr viel schneller reagiert als mit Stickstoff, wird praktisch der gesamte Sauerstoff-Gehalt des Stickstoffs zu MgO umgesetzt. 3.) Die Reaktion des festen Magnesiums mit dem Stickstoff verläuft auch bei Temperaturen um 600 °C noch sehr langsam. Bei 800 °C hat das Magnesium schon einen Dampfdruck von ca. 40 Torr und die dann wesentlich schnellere Reaktion zwischen Magnesium und Stickstoff verläuft hauptsächlich in der Gasphase. Bei diesen Bedingungen mit einem Stickstoff-Strom zu arbeiten ist unvorteilhaft, weil der Magnesiumnitrid-Staub auch bei schwachem Stickstoff-Strom durch die Apparatur verschleppt wird.

Die Apparatur zur Umsetzung des Wassers bzw. des schweren Wassers mit Magnesiumnitrid zeigt Bild 4. Zunächst wird das Wasser durch Umsublimieren im Vakuum entgast. Dann wird es in eines der Rohre destilliert, die mit Magnesiumnitrid gefüllt sind. Diese Rohre sind vorher 5 h bei 300 °C ausgeheizt worden. Da die Reaktion des Wassers mit Magnesiumnitrid zu Ammoniak auch bei Temperaturen von 100–150 °C langsam verläuft, sobald größere Mengen von Ammoniak gebildet worden sind, muß man das wasserhaltige Ammoniak häufig durch die geheizte Magnesiumnitrid-Schicht hindurchdestillieren. Die Umsetzung ist beendet, wenn trotz mehrmaligen Destillierens der Ammoniak-Druck in der Apparatur nicht mehr ansteigt. Da durch Reaktion des Wassers mit Resten von metallischem Magnesium im Magnesiumnitrid etwas Sauerstoff entsteht, muß das Ammoniak anschließend in eine Kühlfalle sublimiert werden, während gleichzeitig durch eine Hochvakuumpumpe der Wasserstoff abgesaugt wird. Das Vortrocknen mit erhitztem Magnesiumnitrid reicht nicht aus. Daher wird das Ammoniak in einem nächsten Trocknungsgang mit Bariumoxyd behandelt. Das hat den Vorteil, daß außer Wasser auch Spuren von Kohlendioxyd festgehalten werden, die aus Carbonat stammen, welches unter Umständen im Magnesiumnitrid enthalten ist. Kaliumhydroxyd kann hierfür nicht verwendet werden, da es mit ND₃ Wasserstoff gegen Deuterium austauschen kann. Das Bariumoxyd wurde durch thermische Zersetzung von wasserfreiem Bariumperoxyd bei 400 °C im Hochvakuum hergestellt.

Einengungsversuche und anschließende Dampfdruckdifferenzmessungen ergaben, daß außer den beiden beschriebenen Trocknungsgängen noch eine weitere Trocknung notwendig ist. Durch Wasser wird der Dampfdruck des Ammoniaks wegen der Verbindungsbildung besonders stark erniedrigt. Aus Bild 1, das den Dampfdruck von Ammoniak-Wasser-Mischungen zeigt, entnimmt man, daß der Dampfdruck des Ammoniaks bei rund 25 °C durch Zusatz von beispielsweise 2% Wasser von 10 atm auf etwa 2 atm herabgedrückt wird. Nach dem Raoult'schen Gesetz wäre in gleichem Falle eine Erniedrigung um 0,2 atm auf 9,8 atm zu erwarten. Die gemessene Dampfdruckerniedrigung ist also 40 mal größer. Man kann aber aus dem Verlauf der Siedekurven des Diagramms schließen, daß bei Wassergehalten unter 2% das Verhältnis von realer zu idealer Dampfdruckerniedrigung a_r ($p_{\text{real}}/p_{\text{ideal}} = a_r$) noch zunimmt. Zur Abschätzung der Dampfdruckerniedrigung, die durch kleinste Wasserbeimengungen hervorgerufen wird, ist für a_r der Wert 100 angenommen worden. (Bei dieser Überschlagsrechnung ist Gewichtsprozent = Molprozent gesetzt). Wie oben angegeben, ergibt sich dann, daß der Wassergehalt der Ammoniak-Proben die Größenordnung 10⁻⁴ Molprozent nicht übersteigen darf. Die Herstellung und das Arbeiten mit so weitgehend wasserfreiem Ammoniak in Glasapparaturen bedingt besondere Vorkehrungen, um die Wasserhaut des Glases zu entfernen. Alle Apparaturteile, in die hochtrockenes Ammoniak eingefüllt werden sollte, wurden längere Zeit auf Hochvakuum gepumpt, dann mit trockenem Ammoniak gespült und anschließend wieder mindestens drei Stunden gepumpt.

Für den dritten Trocknungsgang wurden zunächst zwei Wege — jedoch ohne befriedigenden Erfolg — versucht: 1. Je ca. 3 cm³ des vorgetrockneten flüssigen Ammoniaks wurden in einer kleinen Kolonne rektifiziert und die zuerst übergehenden Fraktionen untersucht; 2. Vorgetrocknetes flüssiges Ammoniak wurde nach dem Verfahren von Hart und Partington⁶⁾ bei –78 °C mit Natrium behandelt.

zur Nachreinigung

[A 743. 5]

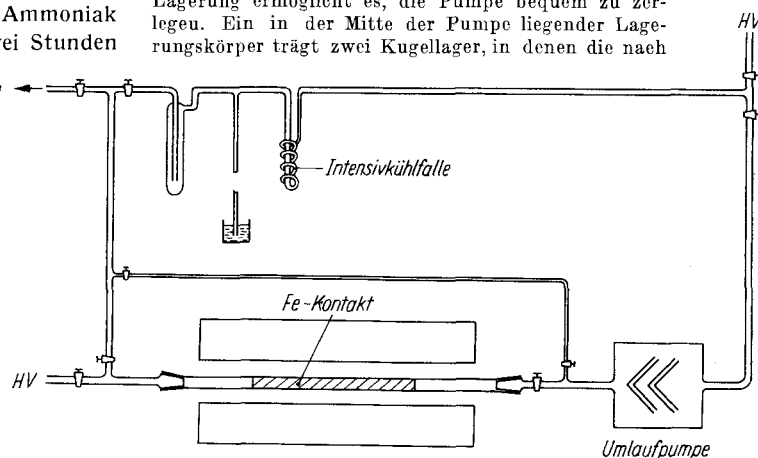
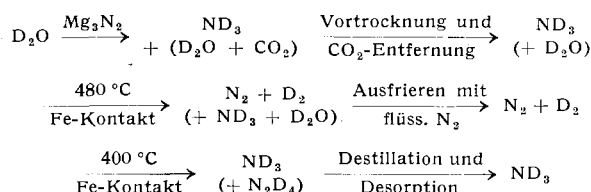


Bild 5
Ammoniak-Zerlegung und -Synthese

Für die Bestimmung des NH₃/ND₃-Dampfdruckverhältnisses in der Nähe des Ammoniak-Tripelpunktes reicht die so zu erzielende Trocknung aus. Bei Messungen im Bereich von 0 bis 20 °C sind höhere Reinheitsgrade erforderlich, wenn der Dampfdruckunterschied NH₃/ND₃ mit der gleichen Genauigkeit gemessen werden soll, weil der relative Dampfdruckunterschied schon auf etwa 1/10 des Wertes abgesunken ist, den er am Ammoniak-Tripelpunkt hat, und weil die eingefüllte Kondensatmenge bei den hohen Dampfdrücken ungleich stärker eingeengt wird. Nachdem mit so aussichtsreichen Verfahren die störenden letzten Spuren Wasser nicht zu beseitigen waren, wurde das Ammoniak aus trockenem Stickstoff und Wasserstoff synthetisiert. Dabei kann eine Apparatur zur katalytischen Ammoniak-Synthese gleichzeitig dazu dienen, den benötigten Stickstoff und Wasserstoff durch Zerlegen von vorgetrocknetem Ammoniak zu gewinnen. Da sich Ammoniak sehr bequem durch Umsublimieren im Hochvakuum von leichtflüchtigen Stoffen wie Sauerstoff reinigen läßt, ergibt sich eine geeignete Methode, den für diese Ammoniak-Synthese benötigten Sauerstoff-freien Stickstoff darzustellen. Bei der katalytischen Ammoniak-Gewinnung entsteht als Nebenprodukt Hydrazin, das durch fraktionierte Destillation und Desorption abgetrennt werden kann.

Das folgende Schema gibt eine Übersicht über die Arbeitsweise, in der die Gasproben für die Messung hergestellt wurden:

Schema der Darstellung von reinem NH₃ und ND₃



In Bild 5 ist die Apparatur zur katalytischen Ammoniak-Zerlegung und Synthese dargestellt. Für das Umpumpen der Gase bei Drucken von 50 bis 600 Torr wurde eine mechanische Umlaufpumpe gebaut. Der Strömungswiderstand des Kontakts ist so groß, daß ein einfacher Thermosyphon-Umlauf die Gase nicht schnell genug im Umlauf pumpt. Die Konstruktion der Pumpe zeigt Bild 6. Ein Turbogebälde ist mit einem Kurzschlußläufer verbunden. Diesen Läufer treibt ein Drehfeld, das durch die Wand des evakuierten Gefäßes wirkt, in dem die Pumpe eingebaut ist. In den Stator eines Drehstrommotors ist ein gut passendes Messingrohr mit einer Wandstärke von 1 mm eingesetzt. In diesem Rohr läuft der Kurzschlußanker mit einem Luftspalt von etwa 0,5 mm. Bei der kleinen Leistung, die für den Betrieb des Gebläses verbraucht wird, kann man die Wirbelstromverluste in dem Metallrohr in Kauf nehmen. Die Erwärmung des Gerätes durch diese Wirbelströme ist sehr gering. Die Art der Lagerung ermöglicht es, die Pumpe bequem zu zerlegen. Ein in der Mitte der Pumpe liegender Lagerungskörper trägt zwei Kugellager, in denen die nach

⁶⁾ J. R. Partington u. A. B. Hart, J. chem. Soc. [London] 1934, 104.

beiden Seiten über den Lagerungskörper hinausragende Achse läuft. Auf dem einen Ende der Achse ist der Kurzschlußläufer, auf dem anderen das Gebläserad befestigt. Am Lagerungskörper werden das Rohr mit dem Drehfeld und der feststehende Teil des Gebläses angeflanscht. Das Gebläse pumpt das Gas durch den Lagerungskörper und den Drehstrommotor hindurch. Der Kurzschlußläufer wurde aus dem Anker eines Drehstrommotors angefertigt, dessen Stator als Drehfeld für die Pumpe

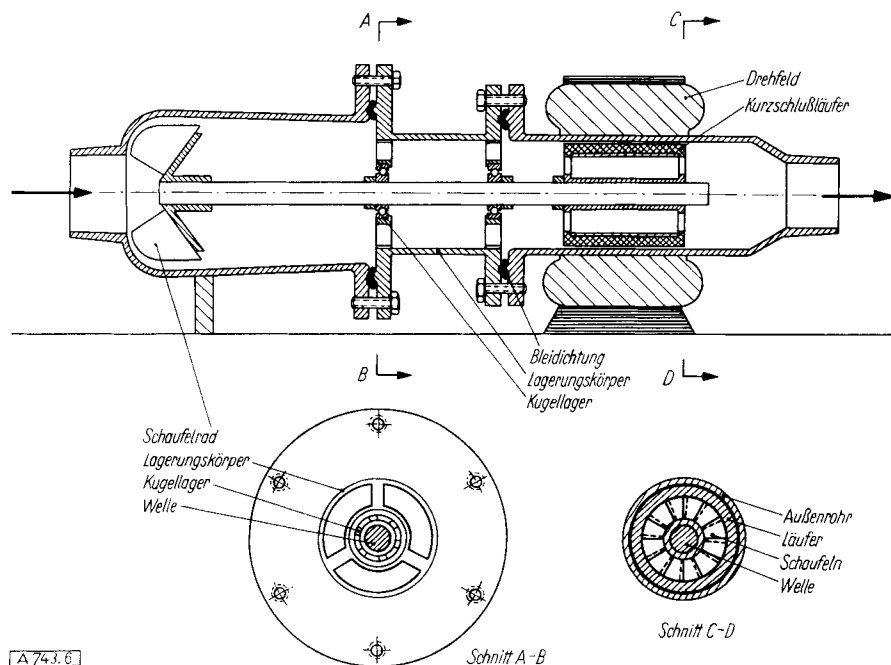


Bild 6. Umlaufpumpe

dient. Dieser Anker wurde innen ausgedreht und außen abgedreht, so daß ein Hohlzylinder mit einer Wandstärke von 5 mm übrig blieb. In dieser Wand liegen die Kupferstäbe, sie werden durch Kupferringe an den Enden des Läufers zusammengehalten. Die Zwischenräume dieses Käfigs sind durch Dynamoblech ausgefüllt. Der Hohlzylinder wird auf der Achse durch zwei Scheiben gehalten, die als Schaufelräder ausgebildet sind (siehe Schnitt C-D in Bild 6). Sie erhöhen die Druckleistung des Gebläses. Beim Betrieb mit 50-Hz-Drehstrom beträgt die Saugleistung dieser Pumpe 1 m³/h.

Am besten eignete sich hier reines Eisen als Kontaktmaterial für die Zerlegung und die Synthese des Ammoniaks. Es ist als guter Kontakt für die Bildung von Ammoniak aus den Elementen bekannt⁷⁾, soll allerdings sehr empfindlich gegen Vergiftung sein, ein Nachteil, der hier nicht ins Gewicht fällt. Das Rohr des Kontaktofens wurde mit 40 g von 0,2 mm starkem Draht aus reinem Eisen ausgefüllt. Der Kontakt katalysiert die Ammoniakbildung bei 400 °C noch gut. Kontaktmassen, die durch Reduktion aus Oxyden hergestellt werden, sind ungeeignet, da damit zu rechnen ist, daß sie über lange Zeit in der reduzierenden Atmosphäre des Synthesegases Sauerstoff abgeben und das Ammoniak mit Wasser verunreinigen. Der Eisenkontakt muß vor Gebrauch ausgeheizt, mit Wasserstoff reduziert und anschließend durch abwechselnde Zerlegung und Synthese von Ammoniak formiert werden. Zwischen Zerlegung und Synthese wird der Kontakt etwa 3 h im Vakuum ausgeheizt. Bei der Formierung hat der Kontakt größere Mengen an Wasserstoff aufgenommen, der beim Ausheizen

im Vakuum abgepumpt wird und das Eisen in hochaktivem Zustand zurückläßt.

Arbeitsgang der Zerlegung und Synthese: In das durch Ausheizen des Katalysators usw. vorbereitete Kreislaufsystem für die Kontaktsynthese wurde vorgetrocknetes Ammoniak bzw. Deuteroammoniak (300 Torr) eingefüllt. Innerhalb von etwa 5 h hat sich das Ammoniak an dem 480 °C heißen Kontakt praktisch vollständig zersetzt; der Druck im Kreislaufsystem stieg dann nicht mehr weiter an. Darauf wurde das Kontaktrohr abgesperrt und das darin eingeschlossene Gas auf die Umgehungsleitung expandiert (Bild 4). Das restliche Gas im Kontaktrohr mußte verworfen werden und der Katalysator wurde etwa 3 h bei 480 °C ausgeheizt.

Bei wesentlich längerem Ausheizen verringert sich die Aktivität des Katalysators durch Rekristallisation. Zur Trocknung wurde das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch 5 h über die Umgehungsleitung durch die jetzt mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ausfrierfallen im Kreislauf gepumpt. Hierdurch wurde der Rest unzeretzten Ammoniaks zusammen mit Spuren von Wasser praktisch vollständig entfernt, die das zur Herstellung des Synthesegasgemisches verwendete vorgetrocknete Ammoniak noch enthielt. Wie sich aus einer Extrapolation der Dampfdruckkurve des Ammoniaks ergibt, liegt der Dampfdruck des Ammoniaks bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs unter 10⁻⁵ Torr. Da der Gesamtdruck des Synthesegases ca.

500 Torr beträgt, kann der Molenbruch des Ammoniaks im getrockneten Gas nicht größer als 2·10⁻⁸ sein. Der Wassergehalt dieses Gasgemisches ist zweifellos noch wesentlich kleiner als der Ammoniak-Gehalt.

Nach diesem Arbeitsgang wurden die Kühlfallen vom übrigen Kreis abgesperrt, ausgepumpt und ausgeheizt. Bei der nun folgenden Synthese lief das Gas im Kreislauf durch den jetzt auf 400 °C geheizten Kontakt. Das dabei entstandene Ammoniak wurde in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ausfrierfallen ausgefroren. Bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von einer Atmosphäre befinden sich 0,44 Molprozent Ammoniak im Gleichgewicht mit dem Synthesegas. Während der Reaktion sinkt der Druck von 600 bis auf 40 Torr ab, so daß die im Gleichgewicht befindliche Ammoniak-Menge noch erheblich kleiner wird. Das Synthesegas muß also sehr häufig umlaufen, wenn es mit hoher Ausbeute zu Ammoniak umgesetzt werden soll. Dazu ist eine leistungsfähige Umlaufpumpe unumgänglich nötig.

Der Fortgang der Ammoniak-Bildung wurde an der Druckabnahme im Synthesekreislauf verfolgt. Die Geschwindigkeit

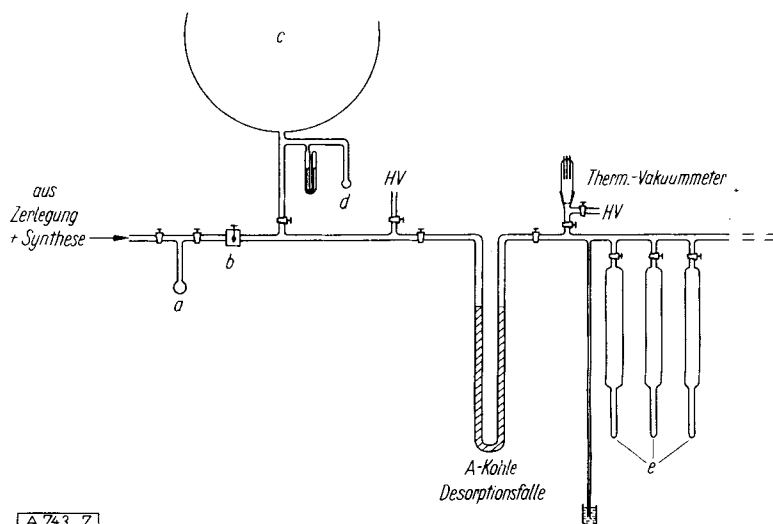


Bild 7. Hydrazin-Abtrennung

⁷⁾ A. Mittasch u. W. Frankenberger, Z. Elektrochem. 35, 920 [1929].

nimmt mit sinkendem Druck ab; bei einem Restdruck von etwa 40 Torr wurde die Reaktion beendet. Der Synthesearbeitsgang dauert je nach Aktivität des Kontaktes 7 bis 10 h.

Nach Beendigung der Synthese wurde das entstandene Ammoniak durch Umsublimation im Vakuum vom restlichen Stickstoff und Wasserstoff gereinigt (vgl. S. 608). Dann folgte eine *Rayleigh*-Destillation zur Entfernung des als Nebenprodukt der Synthese in einer Menge von etwa 0,2 % entstandenen Hydrazins. Aus dem Destillationsköhlchen a (Bild 7) strömte das Gas durch das Feinregelventil b in den 10 l-Vorratskolben c. Die Temperatur im Destillationsköhlchen wurde durch ein Methanol-Kühlbad drei Grad über der Tripelpunkttemperatur des Ammoniaks gehalten. Es wurde darauf geachtet, daß der Ammoniak während der Destillation immer flüssig blieb. Aus diesem Grunde, und um eine möglichst nahe am idealen Trenneffekt liegende Trennung zu erreichen, wurde sehr langsam destilliert. Die Destillation dauerte 10 h. Die Menge des flüssigen Ammoniaks ist dabei auf etwa ein Zehntel eingeeengt und der Rest verworfen worden.

Wenn man voraussetzt, daß sich ein Gemisch von Hydrazin und Ammoniak als ideales Zweistoffgemisch verhält, kann die *Rayleigh*-Formel angewendet werden:

$$\frac{L_0}{L} \cdot \left[\frac{S}{S_0} \right]^q = \left[\frac{V_0}{V} \right]^{q-1}$$

L = Konzentration der leichtflüchtigen Komponente in Mol/Volumen

L_0 = Konzentration der leichtflüchtigen Komponente zu Beginn der Destillation in Mol/Volumen

S = Konzentration der schwerflüchtigen Komponente in Mol/Volumen

S_0 = Konzentration der schwerflüchtigen Komponente zu Beginn der Destillation in Mol/Volumen

V = Volumen der Flüssigkeit

V_0 = Volumen der Flüssigkeit zu Beginn der Destillation

q = Dampfdruckverhältnis = $p_{\text{Ammoniak}}/p_{\text{Hydrazin}}$

Eine Übersichtsrechnung ergibt, daß bei einer *Rayleigh*-Destillation unter Annahme idealer Bedingungen das Hydrazin praktisch vollständig im Rückstand bleibt. Die im Ammoniak etwa noch vorhandenen Spuren an Hydrazin werden bei einer fraktionierten Desorption des Ammoniaks an Aktivkohle zurückgehalten.

Für diese Fraktionierung wurde der in Bild 7 gezeigte Apparat benutzt. Das mit Aktivkohle-Granulat beschickte und bei 500 °C ausgeheizte U-Rohr aus Pyrex-Glas wurde zunächst mit einer Trockeneis-Methanol-Mischung gekühlt; dann wurde das zu fraktionierende Ammoniak aus dem Vorratskolben an der Aktivkohle adsorbiert. Durch Kondensieren des Ammoniaks im Ausfrierfinger d mit einem Petroläther-Kältebad von -115 °C wurde die Geschwindigkeit der Adsorption an der Kohle so eingestellt, daß praktisch die gesamte Gasmenge von den ersten cm der Kohlensäule aufgenommen wurde. Anschließend wurde der Hahn zum Vorratskolben geschlossen, die Verbindung zu einer der Gasvorratsflaschen e hergestellt, deren Ausfrierfinger mit flüssiger Luft gekühlt und das Aktivkohlerohr erwärmt, bis das Wärmeleitfähigkeitsmanometer einen Desorptionsdruck von 10^{-2} Torr anzeigte. Dieser Druck wurde während der ganzen Dauer der Desorption durch allmähliche Steigerung der Temperatur des Kohlerohrs konstant gehalten. Bei einer Temperatur von +80 °C wurde die Desorption beendet. Die Abtrennung von Hydrazin-Spuren gelingt bei dieser Arbeitsweise besonders gut, da eine zusätzliche Fraktionierungswirkung auftritt^{8,9,10}).

III. Vorbereitung der Proben für die massenspektrometrische H/D-Analyse

Zur massenspektrometrischen H/D-Analyse wurde das Ammoniak über Kupferoxyd verbrannt und das gebildete Wasser mit Zink zu Wasserstoff reduziert. Den verwendeten Verbrennungs- und Reduktionsapparat zeigt Bild 8. Nach Einfüllen der Probe wurde das Ammoniak im Kreislauf umgepumpt und über Kupferoxyd bei 800 °C vollständig verbrannt. Der Verlauf der Verbrennung kann an der Druckzunahme verfolgt werden. Das Volumen des Apparates war so dimensioniert, daß der Wasserdampf nicht kondensierte. Nach Erreichen der Druckkonstanz lief das Gas noch eine Stunde im Verbrennungskreislauf um, dann wurde das entstandene Wasser in der Kühlfalle a mit flüssiger Luft ausge-

froren. Wegen der Diffusionshemmung durch den Stickstoff ist zur vollständigen Sammlung des Wassers eine Umwälzung des Gases erforderlich. Nach dem Ausfrieren des Wassers wurde der Stickstoff abgepumpt. Schließlich mußte das so gewonnene

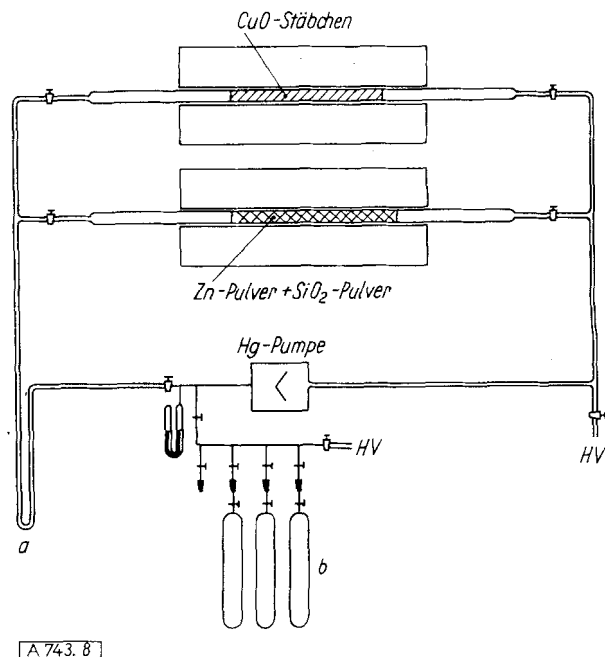


Bild 8
Verbrennungs- und Reduktions-Apparat

Wasser mit Zinkpulver reduziert werden. Es genügt etwa ein-stündiges Umpumpen, um aus dem schweren Wasser durch Reduktion mit Zink bei 400 °C völlig trockenes Deuterium zu gewinnen, das mittels der Quecksilberdampfstrahlpumpe in den Vorratsgefäßen gesammelt wird. Die Aufarbeitung und Analyse so hoch angereicherter Deuterium-Verbindungen erfordert sorgfältiges Ausheizen und Pumpen der benutzten Apparatur. Außerdem wurde vor der Herstellung der H/D-Analyseproben aus dem für die Messung benutzten schweren Ammoniak der ganze Verbrennungs- und Reduktionsapparat mit Trideuteroammoniak vorbehandelt¹¹).

C. Messung und Ergebnisse

In mehreren Herstellungsgängen wurde Ammoniak mit normalem Gehalt an Deuterium bzw. Trideuteroammoniak mit einem Deuterium-Gehalt von 99,77 % gewonnen, der zur Messung des Dampfdruckunterschieds NH_3/ND_3 verwendet werden konnte. Die Dampfdruckunterschiede zwischen allen Desorptionsfraktionen mit gleichem Gehalt an Deuterium sind gemessen worden, wie es in B II beschrieben wurde. Dabei traten keine Dampfdruckunterschiede über 1 Torr auf. Eine Isotopentrennwirkung der fraktionierten Desorption wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet¹²).

Die Messungen wurden in vier Reihen durchgeführt. Dabei wurden jeweils andere Proben an Ammoniak mit dem normalen Deuterium-Gehalt bzw. an Trideuteroammoniak verwendet. Der Deuterium-Gehalt wurde massenspektrometrisch nach der Messung bestimmt. Der Unterschied des Deuterium-Gehalts der benutzten schweren und leichten Ammoniak-Proben betrug 99,76 %. Die Differenz der Sättigungsdrucke der beiden Kondensate wurde mit Hilfe eines Kathetometers auf $\pm 0,1$ Torr genau abgelesen, d. h. auf ca. 0,05 % des Meßwertes. Bei der Messung der Reihen A, C und D wurden jeweils 100 Ncm³ verschiedener Proben leichten und schweren Ammoniaks eingefüllt. Für die Meßreihe B sind 200 Ncm³ Ammoniak und 100

⁸⁾ G. Z. Damköhler, Z. physik. Chem. 27 B, 130 [1934].

⁹⁾ P. Harteck u. K. A. Suhr, diese Ztschr. 56, 120 [1943].

¹⁰⁾ W. Groth u. P. Harteck, Naturwissenschaften 29, 535 [1941].

¹¹⁾ J. Kirshenbaum: Physical Properties and Analysis of Heavy Water, McGraw-Hill, New York 1951.

¹²⁾ G. A. Melkonian u. B. Reys, Z. Elektrochem. 58, 616 [1954].

Ncm³ Trideuteroammoniak verwendet worden. Der Ammoniak-Dampfdruck wurde durch Messung der Temperatur des Thermostaten unter Verwendung der Dampfdrucktabelle von *Cragoe, Meyers und Taylor*⁵⁾ ermittelt. Die folgende Tabelle 1 enthält die Meßergebnisse. Die Werte für den Dampfdruckunterschied sind umgerechnet auf eine Quecksilbersäule von 0 °C und auf einen Unterschied im Deuterium-Gehalt beider Proben von 100%.

Δp atm	p_{NH_3} atm	T Grad K	$q = \frac{p_{NH_3}}{p_{ND_3}}$
Reihe A			
0,3276	4,991	277,61	1,07024
0,3299	5,069	278,11	1,06961
0,3541	5,675	281,26	1,06654
0,3799	6,322	284,36	1,06393
0,4086	7,110	287,86	1,06097
0,4212	7,430	289,16	1,06009
0,4487	8,280	292,51	1,05729
Reihe B			
0,2986	4,239	273,16	1,07577
0,4178	7,257	288,46	1,06109
0,4566	8,471	293,21	1,05697
Reihe C			
0,2947	4,254	273,26	1,07444
0,3049	4,465	274,56	1,07330
0,3378	5,257	279,06	1,06867
0,3519	5,564	280,66	1,06733
0,3632	5,883	282,26	1,06578
0,3730	6,132	283,46	1,06477
0,3898	6,543	285,36	1,06333
0,4067	7,022	287,46	1,06148
0,4270	7,578	289,76	1,05971
0,4345	7,829	290,76	1,05875
0,4414	8,058	291,66	1,05796
0,4547	8,459	293,16	1,05680
0,4629	8,705	294,06	1,05604
Reihe D			
0,2958	4,238	273,16	1,07503
0,3172	4,752	276,26	1,07154
0,3823	6,385	284,66	1,06368
0,3984	6,836	286,66	1,06189
0,4166	7,333	288,76	1,06023
0,4284	7,677	290,16	1,05910
0,4372	7,982	291,36	1,05796
0,4455	8,192	292,16	1,05752

Tabelle 1

Fehlerrechnung:

$$q - 1 = \frac{p_{NH_3} - p_{ND_3}}{p_{ND_3}}$$

$$\frac{\Delta(q-1)}{q-1} = \pm \frac{\Delta(p_{NH_3} - p_{ND_3})}{p_{NH_3} - p_{ND_3}} \pm \frac{\Delta p_{ND_3}}{p_{ND_3}}$$

Der Ablesefehler der Dampfdruckdifferenz ist kleiner als 0,1 Torr, d. h. kleiner als 0,03%. Auf Grund der Untergrundmessungen an Proben gleichen Deuterium-Gehalts muß man jedoch mit einem relativen Fehler der Dampfdruckdifferenzmessung von 0,2% rechnen.

Die Temperatur des Bades wurde auf $\pm 0,03^\circ\text{C}$ genau gemessen; der Ammoniak-Dampfdruck ist bei 20°C 8,46 atm, $\frac{dp}{dT} = 0,28 \frac{\text{atm}}{\text{Grad}}$; daraus ergibt sich der relative Fehler des Ammoniak-Dampfdruckes zu 0,1%. Daher ist $\frac{\Delta(p-1)}{p-1} = 0,3\%$.

Aus den Meßergebnissen lassen sich folgende Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckverhältnisse p_{NH_3}/p_{ND_3} und p_{NH_3}/p_{NH_2D} errechnen:

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{ND_3}} = 2,2105 \cdot 10^8 \cdot T^{-3,8869} + 1 \quad (\pm 0,0002) \tag{3}$$

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{NH_2D}} = 4,8118 \cdot 10^7 \cdot T^{-3,8156} + 1 \quad (\pm 0,0001) \tag{4}$$

Diese Gleichungen gelten im Temperaturbereich von 0 bis 21°C . Bei der Aufstellung der Gleichung (4) wurde die Gültigkeit der Beziehung $p_{NH_3}/p_{NH_2D} = (p_{NH_3}/p_{ND_3})^{1/2}$ vorausgesetzt⁴⁾. Tabelle 2 gibt Beispiele für die gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den aus der Gleichung (3) errechneten Werten für das Dampfdruckverhältnis NH_3/ND_3 .

T Grad K	$q_{\text{gem.}}$	$q_{\text{ber.}}$	$q_{\text{gem.}}$
273,16	1,07503	1,07496	+ 0,00007
274,56	1,07330	1,07330	$\pm 0,00000$
279,09	1,06867	1,06882	- 0,00015
284,36	1,06393	1,06394	- 0,00001
287,46	1,06168	1,06135	+ 0,00013
293,16	1,05680	1,05678	+ 0,00002
294,06	1,05604	1,05617	- 0,00013

Tabelle 2

Bild 9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckverhältnisse NH_3/ND_3 und NH_3/NH_2D zwischen 0 und 21°C .

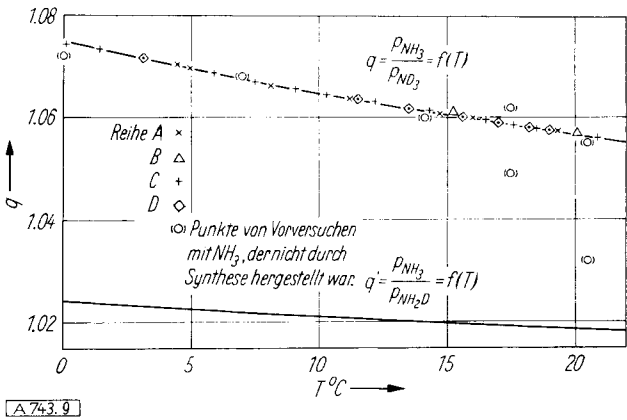


Bild 9
Temperaturabhängigkeit von q

Die eingeklammerten Kreise im Bild 9 stellen Werte dar, die aus Messungen an Ammoniak und Deuteroammoniak gewonnen wurden, welche nicht durch Synthese aus permanenten Gasen hergestellt waren. Das Herstellungsverfahren für Ammoniak und Deuteroammoniak, das *Kirshenbaum und Urey*⁴⁾ für ihre Messungen bei niedrigem Druck mit Erfolg verwendet haben, reichte nicht aus. Die Reinheit der so gewonnenen Gase genügte nicht, um wirklich genaue Werte des Dampfdruckverhältnisses NH_3/ND_3 zu erhalten, die als Berechnungsunterlage für eine bei Zimmertemperatur arbeitende Ammoniak-Destillationskolonne dienen können. Aus diesem Grunde wurde der umständliche Weg einer Ammoniak-Synthese aus permanenten trockenen Gasen beschritten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit, besonders für das verwendete Massenspektrometer.

Eingegangen am 13. Juni 1956 [A 743]