

Der Stickstoff

Die Pentele im Überblick

Metalcharakter nimmt zu →

Property	N	P	As	Sb	Bi
Atomic number, Z	7	15	33	51	83
Ground state electronic configuration	[He] $2s^2 2p^3$	[Ne] $3s^2 3p^3$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Enthalpy of atomization, $\Delta_a H^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	473 [‡]	315	302	264	210
Melting point, mp / K	63	317	887 sublimes	904	544
Boiling point, bp / K	77	550	—	2023	1837
Standard enthalpy of fusion, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{mp}) / \text{kJ mol}^{-1}$	0.71	0.66	24.44	19.87	11.30
First ionization energy, $IE_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1402	1012	947.0	830.6	703.3
Second ionization energy, $IE_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	2856	1907	1798	1595	1610
Third ionization energy, $IE_3 / \text{kJ mol}^{-1}$	4578	2914	2735	2440	2466
Fourth ionization energy, $IE_4 / \text{kJ mol}^{-1}$	7475	4964	4837	4260	4370
Fifth ionization energy, $IE_5 / \text{kJ mol}^{-1}$	9445	6274	6043	5400	5400
Metallic radius, $r_{\text{metal}} / \text{pm}$	—	—	—	—	182
Covalent radius, $r_{\text{cov}} / \text{pm}^*$	75	110	122	143	152
Ionic radius, $r_{\text{ion}} / \text{pm}^{**}$	171 (N^{3-})	—	—	—	103 (Bi^{3+})
NMR active nuclei (% abundance, nuclear spin)	^{14}N (99.6, $I = 1$) ^{15}N (0.4, $I = \frac{1}{2}$)	^{31}P (100, $I = \frac{1}{2}$)	^{75}As (100, $I = \frac{3}{2}$)	^{121}Sb (57.3, $I = \frac{5}{2}$) ^{123}Sb (42.7, $I = \frac{7}{2}$)	^{209}Bi (100, $I = \frac{9}{2}$)

[‡] For nitrogen, $\Delta_a H^\circ = \frac{1}{2} \times$ dissociation energy of N_2 .

* For 3-coordination.

** For 6-coordination.

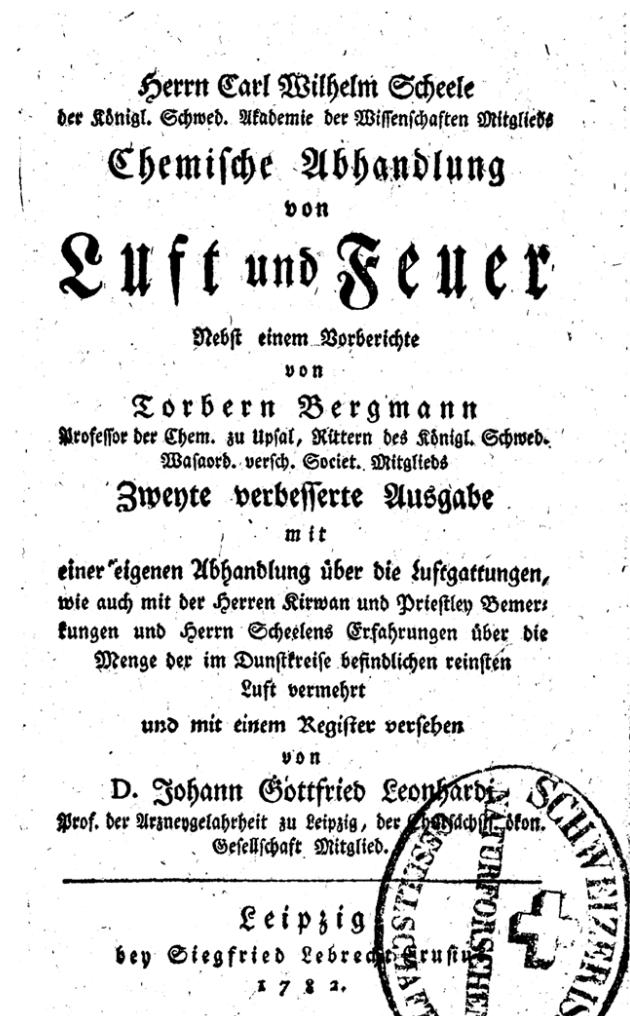
Stickstoff - Historisches

Carl Scheele (1772): erkannte das Element Stickstoff \Rightarrow aus der Analyse von Luft:
Feuerluft (**Sauerstoff**) und "verdorbene Luft" (**Stickstoff**)

Nahezu zeitgleich erkannt ebenfalls von **Henry Cavendish** und **Daniel Rutherford**

A. L. Lavoisier: Name **Azote** (von azotikos (griech.) - das Leben nicht unterhaltend

J. A. C. Chaptal (1790): Name **Nitrogen** (Salpeterbildner)



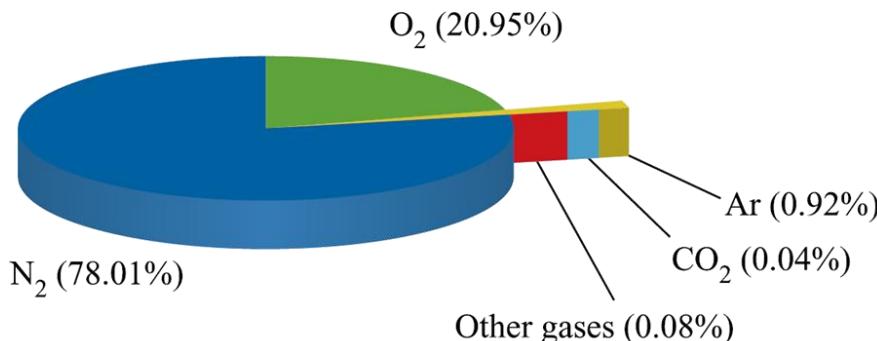
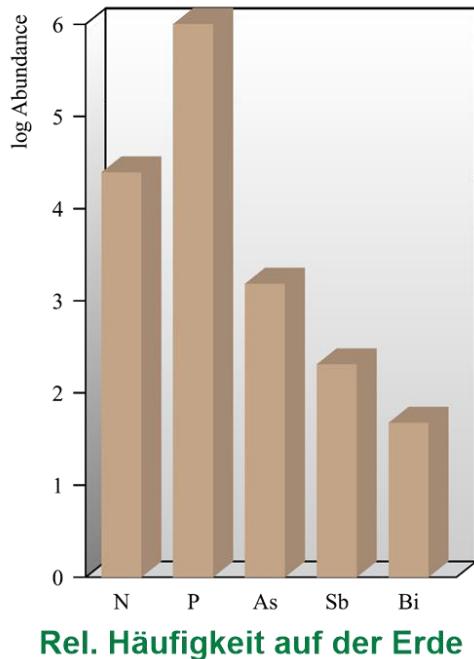
Carl Scheele
(1742-1786)

Zweyter Versuch.
§. 33.

Als ich zwey Theile zart pulverisierten Braun-
stein mit einem Theil der phosphorischen Urinsäure
auf eben die Art, wie im vorhergehenden §. angezei-
get, destillirte, erhielt ich ebenfalls die Feuerluft.

Stickstoff - Vorkommen

Vorkommen von Stickstoff: \Rightarrow elementar (N_2) in **Luft**; beinhaltet **99 %** des auf der Erde vorhandenen Stickstoffs.



\Rightarrow in gebundener Form: **NaNO₃ (Chilesalpeter)**
KNO₃ Nitrokalit (Indien)



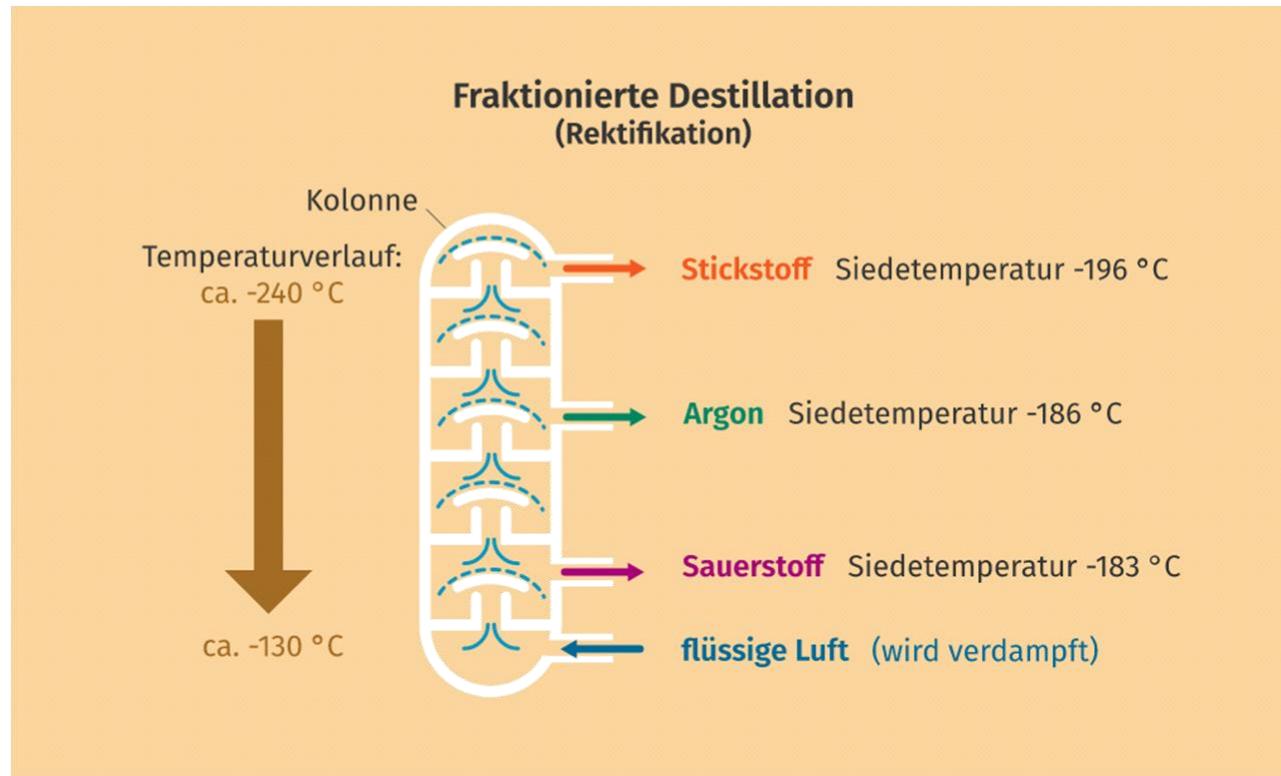
Chilesalpeter



Nitrokalit

Stickstoff - Gewinnung

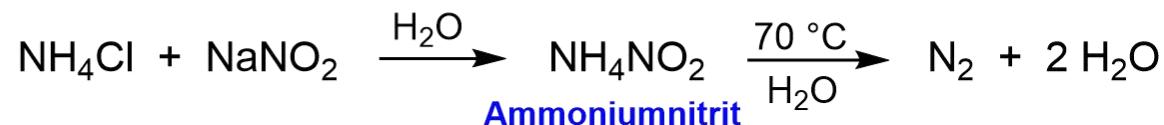
⇒ Grosstechnisch: durch fraktionierende Destillation von flüssiger Luft



⇒ Im Labor: Entfernen von O₂ aus Luft mittels Kupfer



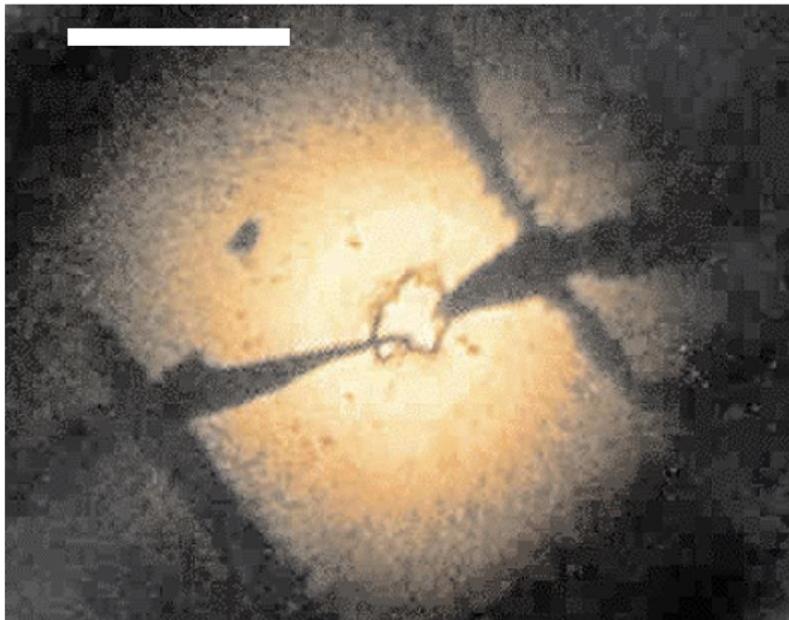
Reiner Stickstoff durch Komproportionierung von NH₃ und HNO₂ (NH₄NO₂)



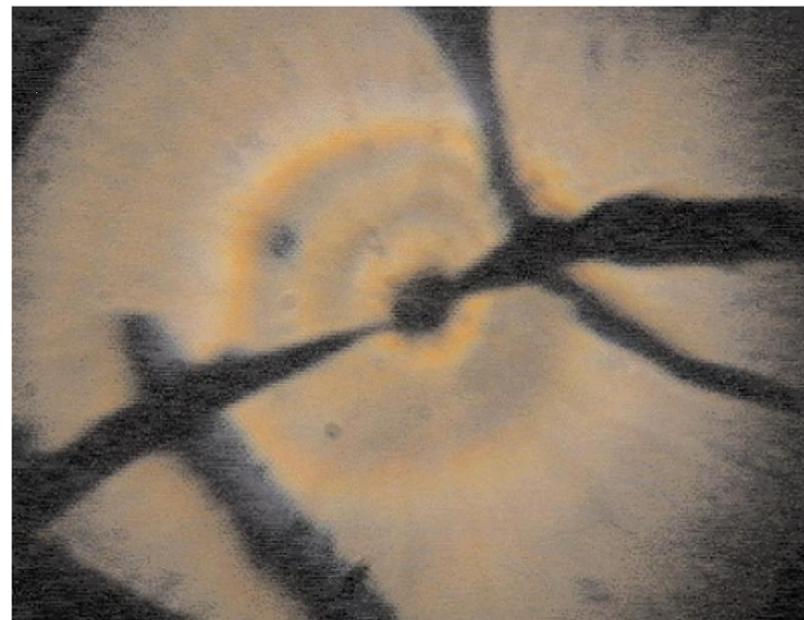
Stickstoff – Eigenschaften und Polymorphe

- ⇒ Farbloses, geschmackloses und geruchsloses Gas, Sdp.: -195.82 °C (77.33 K), Schmp.: -209.99 °C (63.16 K).
- ⇒ N₂-Moleküle; in kristalliner Form: $\alpha\text{-N}_2$ (ccp aus N₂), $\beta\text{-N}_2$ (hcp aus N₂).
- ⇒ Fester Stickstoff: erste Versuche von M. I. Eremets (2001) ⇒ N₂ bei hohem Druck in Diamantstempelzelle bei 300 - 80 K und 110 - 240 GPa. (1 GPa = 10 kbar)
- ⇒ Bei 190 GPa abrupte Phasenumwandlung ⇒ Probe wird dunkel, NN-Schwingungsbande verschwindet ⇒ aus Leitfähigkeitsmessungen ⇒ halbleitendes Material.

< 190 GPa



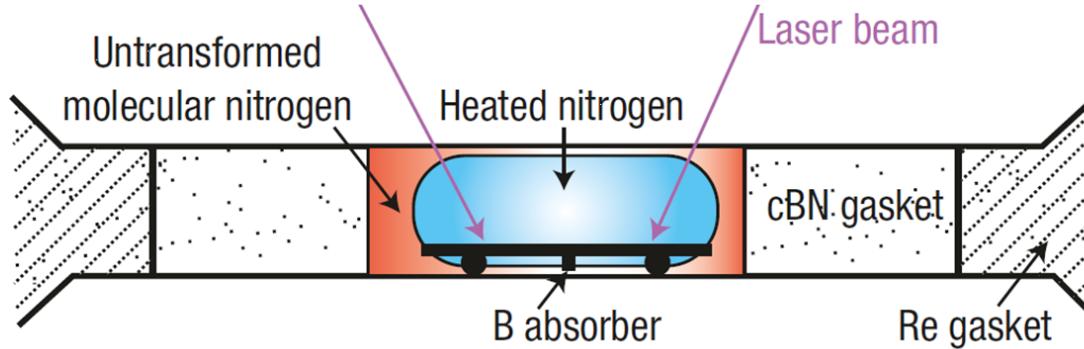
> 190 GPa



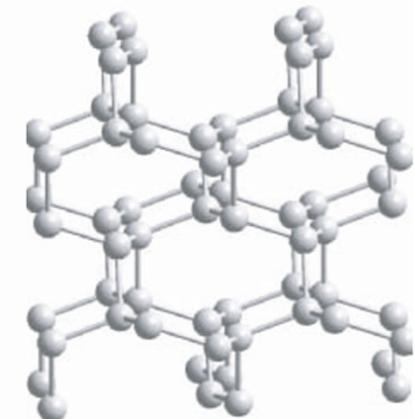
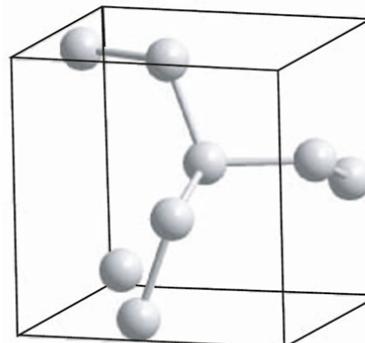
Stickstoff – Eigenschaften und Polymorphe

Aufklärung der Struktur \Rightarrow Kristallisation bei **hohem Druck** und **hoher Temperatur**.

Dichtungen aus **BN** und **Epoxyharz**; Möglichkeit für *in situ* **Röntgenbeugung**; Heizen mittels **Laser**.



- \Rightarrow Druck bis **140 GPa** und **300 K** \Rightarrow Probe wird dunkler.
- \Rightarrow Aufheizen auf **980 K** \Rightarrow Probe verdunkelt sich weiter.
- \Rightarrow Erhitzen auf **1700 K** \Rightarrow Probe wird noch dunkler.
- \Rightarrow Bei **1980 K** \Rightarrow Druck **sinkt** auf **120 GPa**;
NN-Schwingung verschwindet.
- \Rightarrow Bei **2000 K** \Rightarrow **transparente** Probe, Druck
sinkt auf **115 GPa**, neue Schwingungsbande
bei **840 cm⁻¹**.
- \Rightarrow Struktur aus Röntgenbeugungsdaten,
dreifach koordinierte N-Atome.



Polystickstoff - Spezies

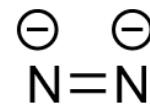
Isolierbare und charakterisierte **Polystickstoff-Spezies**:



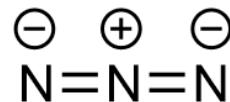
Distickstoff



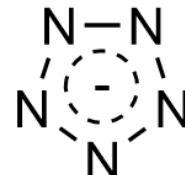
Polymerer
Stickstoff



Diazenid



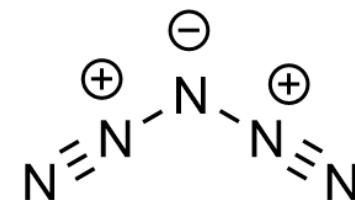
Azid



Pentazolid



Hexazin-
Tetraanion



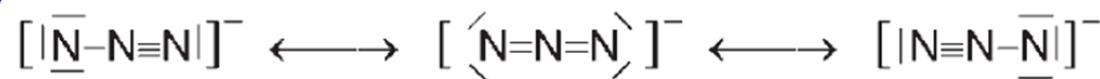
N_5^+ -Kation

Polystickstoff - Spezies

Warum sind Polystickstoff-Verbindungen schwer herzustellen und zu handhaben?

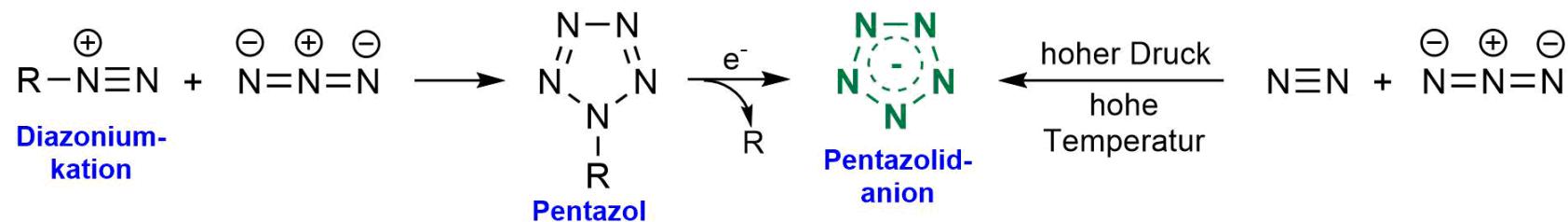
<u>Carbon bond enthalpies</u>		<u>Nitrogen bond enthalpies</u>	
C-C	356 kJ/mol	N-N	159 kJ/mol
C=C	599 kJ/mol	N=N	419 kJ/mol
C≡C	812 kJ/mol	N≡N	946 kJ/mol
$(-\text{HC}=\text{CH})_n -$	$+143 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH}$	$(-\text{N}=\text{N})_n -$	$-368 \rightarrow \text{N}\equiv\text{N}$
$356 + 599$	812	$159 + 419$	946
stable polymers, unstable monomers		unstable polymers, stable monomer	

- ⇒ Unterschied in den **Bindungsenergien** für Einfach- Doppel- und Dreifachbindung.
- ⇒ Stabilisierung durch **Delokalisierung** der Elektronen (Beispiel Azid-Anion).

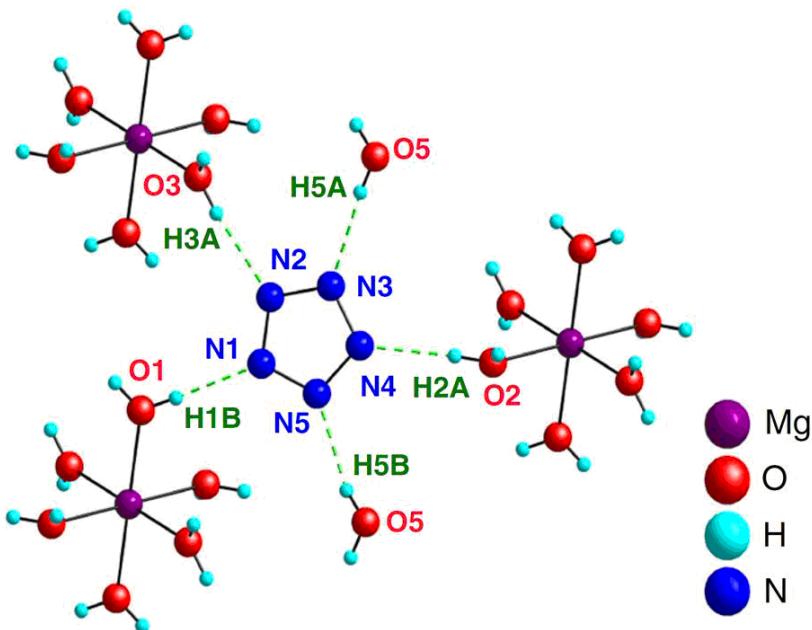


Polystickstoff - Spezies

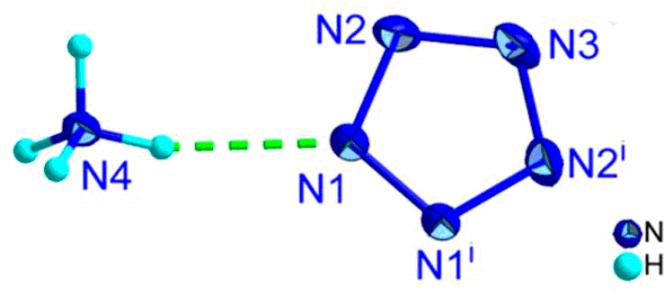
Das Pentazolid-Anion *cyclo-N₅⁻*:



$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{N}_5)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$,
farblose luftstabile Kristalle



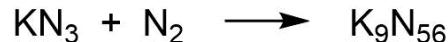
$[\text{NH}_4]\text{N}_5$, farblose luftstabile Kristalle
Zersetzung ab 100 °C



Polystickstoff - Spezies

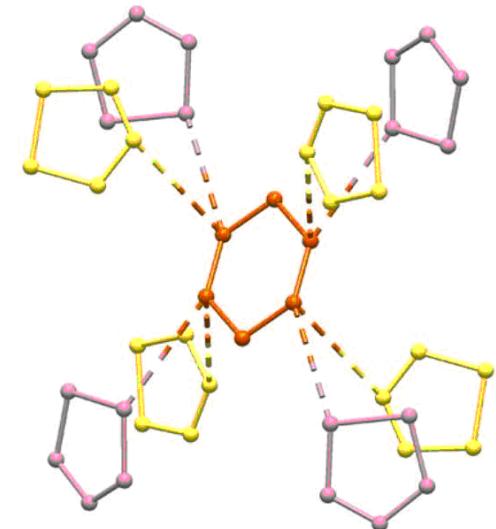
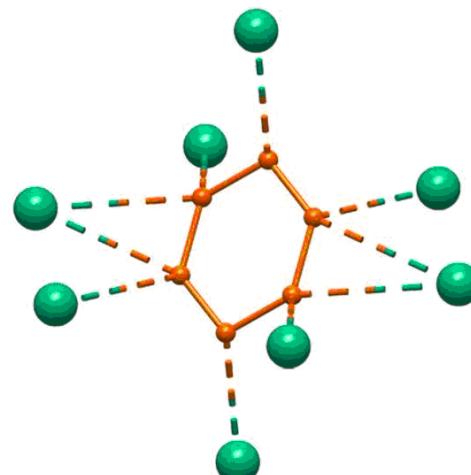
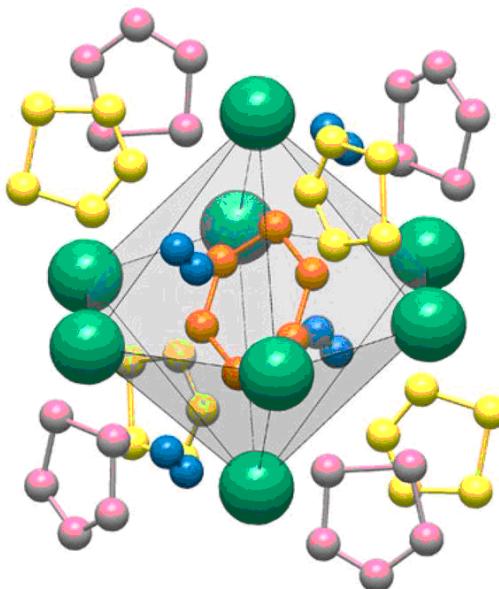
Das Hexazin cyclo- N_6^{4-} Anion:

In Diamantstempelzelle: **Kaliumazid** (KN_3) und **N_2 -Gas** (1200 bar); **N_2** dient als **Reagenz** und als **Druck-übertragendes** Medium; Druck auf **46 GPa** eingestellt; mit Laser auf **3200 K** erhitzt.



K_9N_{56} nur **Zusammensetzung**; Strukturaufklärung über Röntgenbeugung; nur **unter Druck** stabil.

Chemische Formel: $[\text{K}^+]_{72}[\text{N}_6^{4-}]_4[\text{N}_5^-]_{56}[\text{N}_2]_{72} \Leftrightarrow$ enthält N_6^{4-} Ionen und N_5^- Ionen.



N_5^- und N_6^{4-} aromatisch; **Hückel-Regel** ($4n+2$) π -Elektronen; N_5^- (6π); N_6^{4-} (10π).

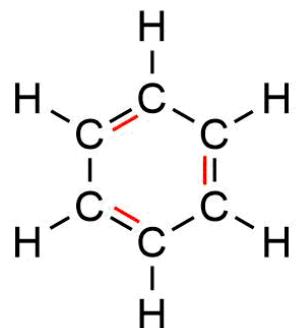
Laniel, D.; Trybel, F.; Yin, Y.; Fedotenko, T.; Khandarkhaeva, S.; Aslandukov, A.; Aprilis, G.; Abrikosov, A. I.; Masood, T. B.; Giacobbe, C.; Bright, E. L.; Glazyrin, K.; Hanfland, M.; Wright, J.; Hotz, I.; Abrikosov, I. A.; Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N. *Nature Chemistry* 2023, 15, 641-646.

Aromatizität

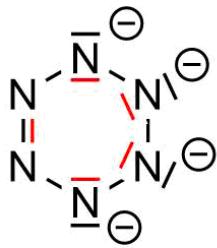
Hückel-Regel:

Cyclische Verbindungen mit $4n+2$ konjugierten und delokalisierten π -Elektronen zeichnen sich durch eine besondere Stabilität aus. Sie werden als "Aromaten" bezeichnet.

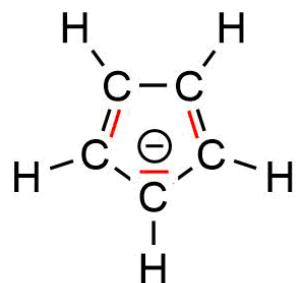
Klassisches Beispiel: **Benzol C₆H₆** \Rightarrow weist einen charakteristischen aromatischen Geruch auf.



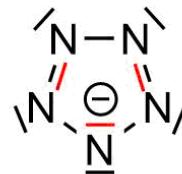
Benzol
(6 π)



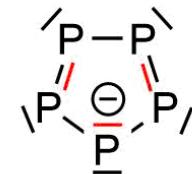
cyclo-N₆⁴⁻
(10 π)



Cyclopentadienid-
anion C₅H₅⁻
(6 π)



Pentazolidid-
anion N₅⁻
(6 π)



Pentaphospholid-
anion P₅⁻
(6 π)

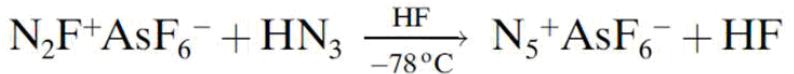
Polystickstoff – Spezies: das N_5^+ -Kation

K. O. Christe (1999)

N_5^+ : A Novel Homoleptic Polynitrogen Ion as a High Energy Density Material**

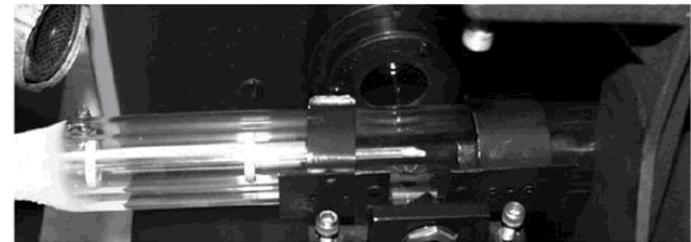
Karl O. Christe,* William W. Wilson,
Jeffrey A. Sheehy, and Jerry A. Boatz

Dedicated to Professor George Olah

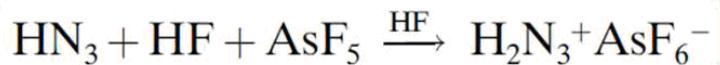


$\begin{array}{c} + \\ N \equiv N - F \end{array}$ farbloser Festkörper
schwerlöslich in HF
stabil bei 22 °C

über Wochen haltbar bei -78 °C

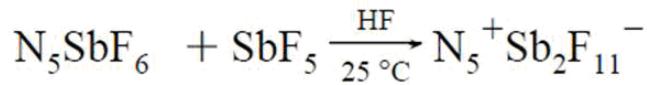


- ⇒ Wahl des Lösemittels (fl. HF): hohes Dipolmoment, niedriger Schmelzpunkt (-80 °C), hohe Flüchtigkeit.
- ⇒ Nebenprodukt: protoniertes HN₃ als AsF₆⁻ Salz.

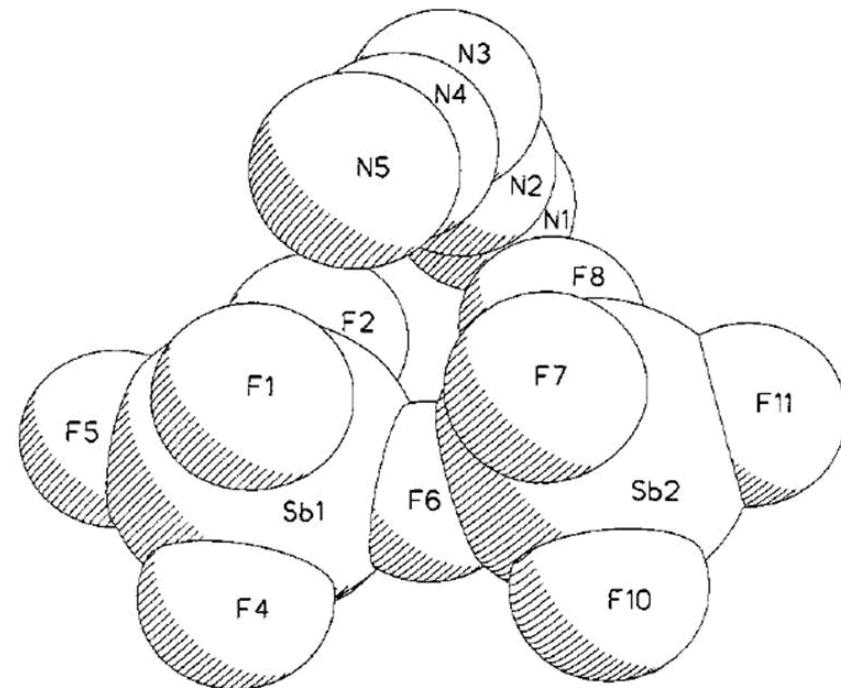
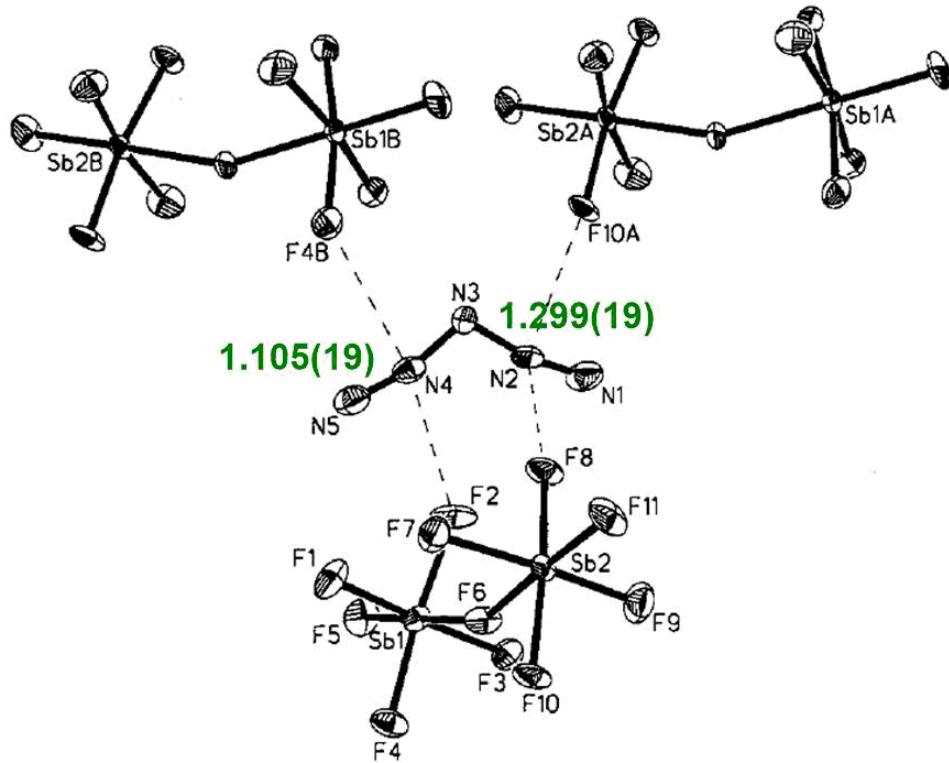


Polystickstoff – Spezies: das N_5^+ -Kation

Moleköl und Kristallstruktur von $[N_5^+][Sb_2F_{11}^-]$

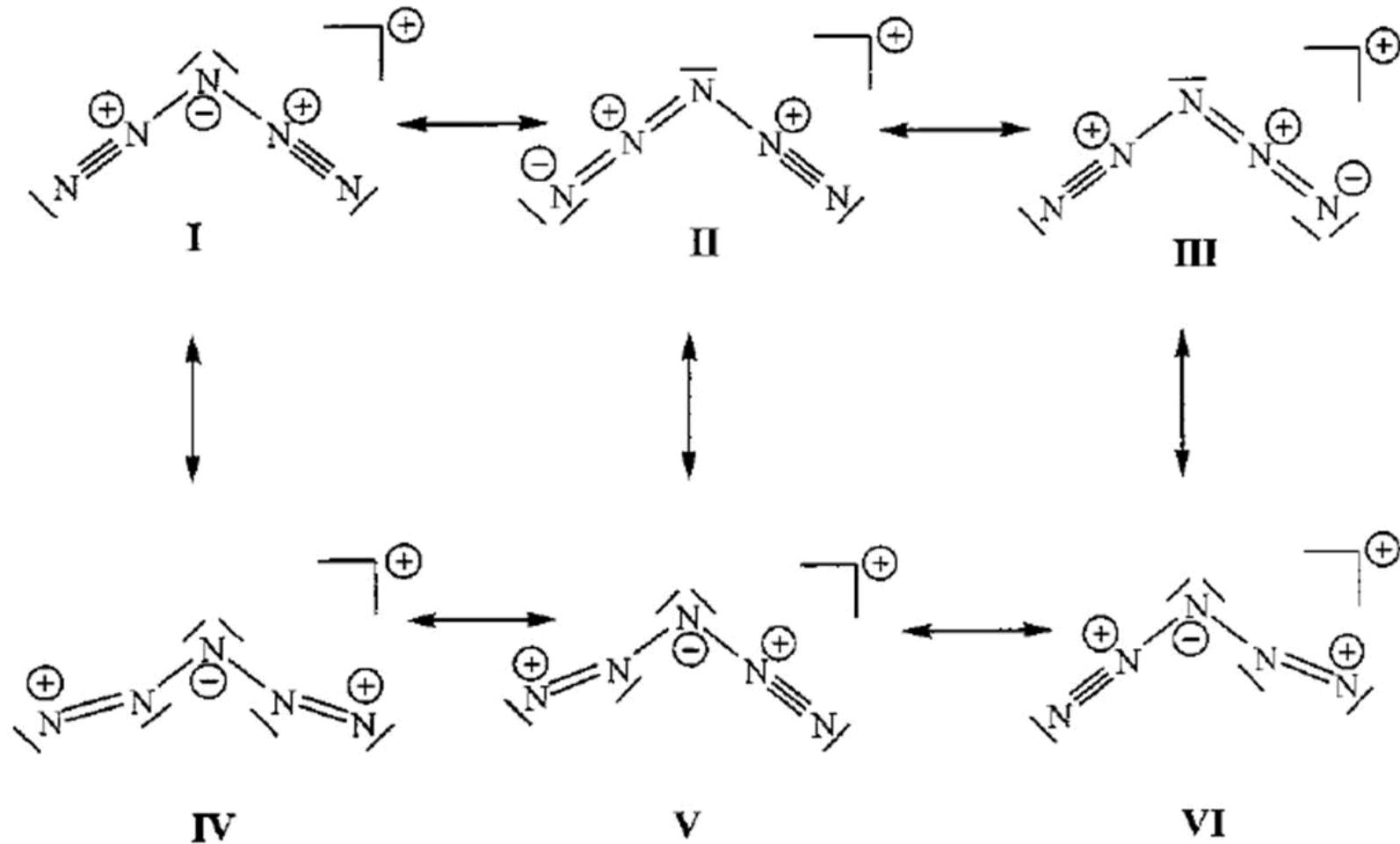


farbloser Festkörper
Schmp. 30 °C
Zersetzung ab 70 °C



Polystickstoff – Spezies: das N_5^+ -Kation

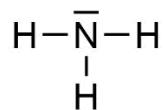
Bindungsverhältnisse im N_5^+ -Kation:



Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs



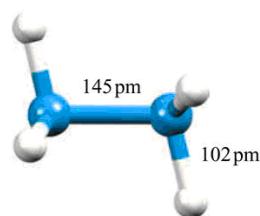
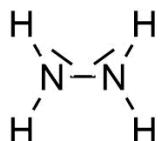
Ammoniak
(Azan)



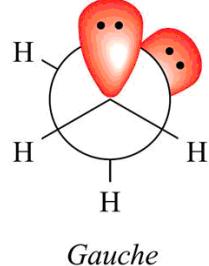
trigonal
pyramidal



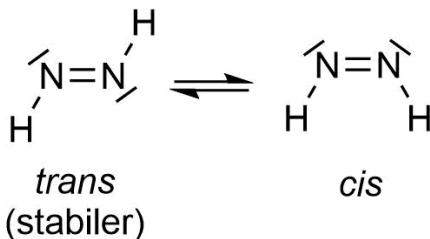
Hydrazin
(Diazan)



N: pyramidal
 NH_2 -Hälfte
verdreht
(gauche)



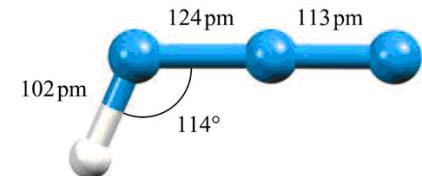
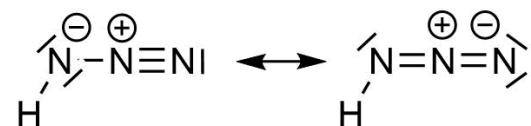
Diimin
(Diaz'en)



cis

trans
(stabiler)

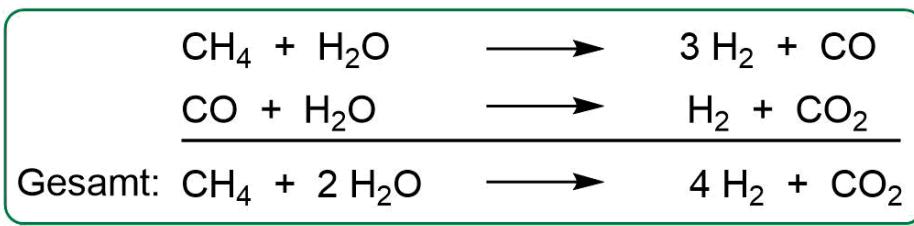
Stickstoff-
wasserstoff-
säure



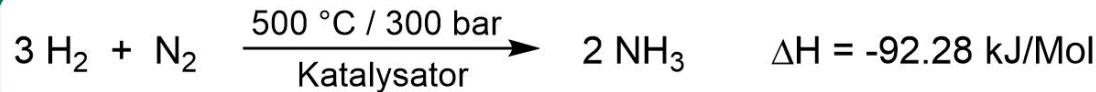
Ammoniak: Haber-Bosch-Verfahren

Synthese von NH₃: grosstechnisch aus den Elementen H₂ und N₂:

- ⇒ N₂ durch fraktionierende Destillation von flüssiger Luft.
- ⇒ H₂ durch Reaktion von Kohlenwasserstoffen (Erdgas,Erdöl) mit Wasser bei hohen Temperaturen:



- ⇒ Reaktion von H₂ mit N₂ zu NH₃:



- ⇒ Ziel ist eine optimale Ausbeute!
- ⇒ Reaktion exotherm: Niedrige Temperaturen verschieben das Gleichgewicht nach rechts (Produktseite)
- ⇒ Reaktionsgeschwindigkeit ist bei RT allerdings sehr klein.
- ⇒ Katalysator: Fe₃O₄ oder Fe₂O₃; aktiver Katalysator: α-Eisen, durch Reduktion mit H₂; aktiv allerdings erst bei 500 °C!
- ⇒ Hoher Druck (300 bar), begünstigt Produktseite (2 Mol Gas) gegenüber Eduktseite (4 Mol Gas).
- ⇒ Gerschickte Anwendung des Prinzips des kleinsten Zwangs (Prinzip von Le Chatelier).

Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

Synthese von **NH₃** aus **H₂** und **N₂** ⇒ einer der **wichtigsten** Prozesse in der chemischen Industrie ⇒ Jahresproduktion **mehr als 140 Millionen Tonnen**.

Haber-Bosch Prozess, eingeführt **1913** von **BASF** ⇒ **erster** industrieller **Hochdruckprozess** ⇒ durchgeführt bei **300 bar** und **500 °C** auf **Fe-Katalysator** mit geringen Mengen der **Promotoren** Al₂O₃, K₂O und CaO.

RG-bestimmender Schritt: Dissoziation von N₂ auf der Katalysatoroberfläche - (1 1 1) von **α-Eisen** ⇒ adsorbierte Spezies reagieren **schrittweise zu NH₃**, welches dann desorbiert wird ⇒ belegt durch Untersuchungen von G. Ertl.

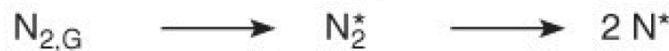


Fritz Haber
1868 - 1934



Carl Bosch
1874 - 1940

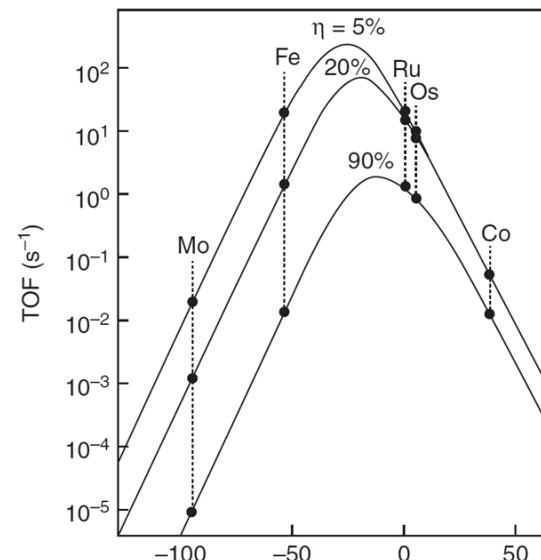
1) Dissociative chemisorption of starting materials



2) Reaction of adsorbed atoms

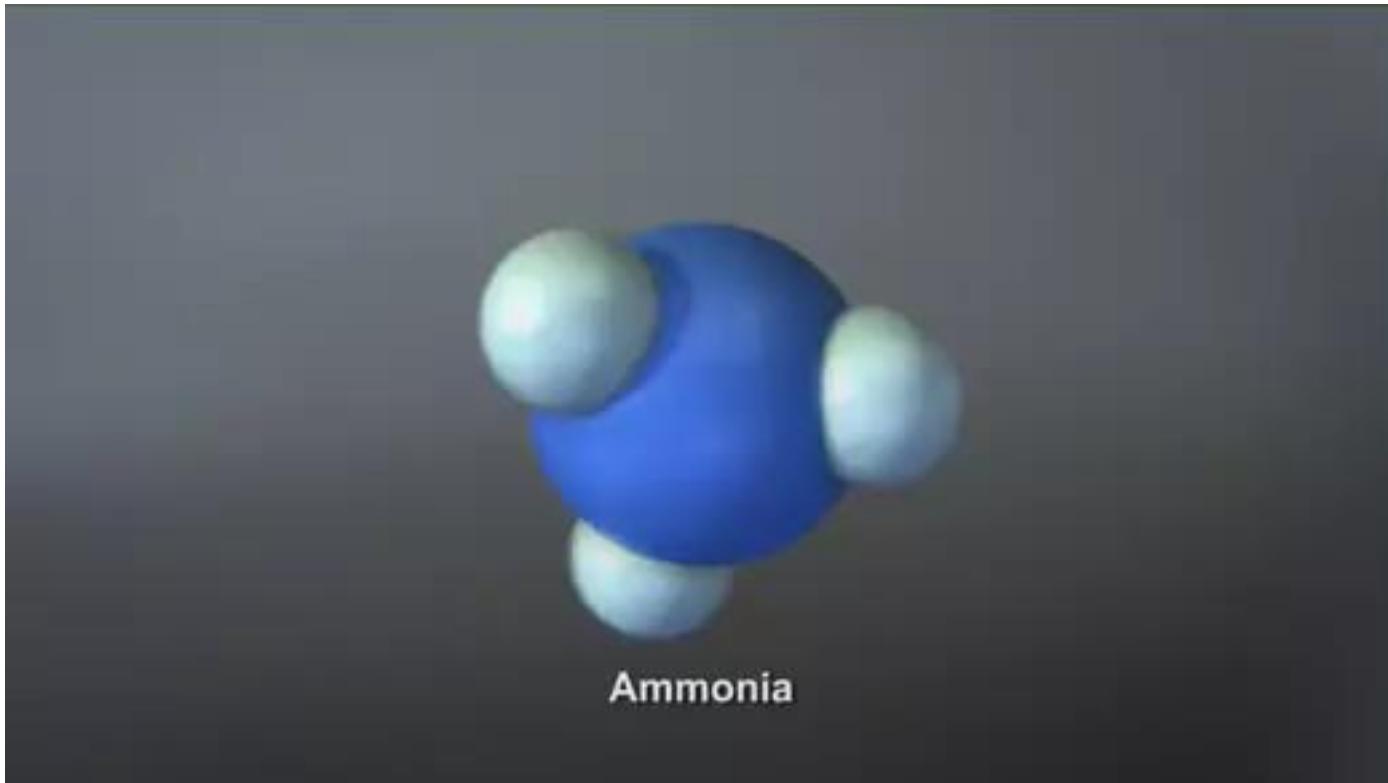


3) Desorption of product

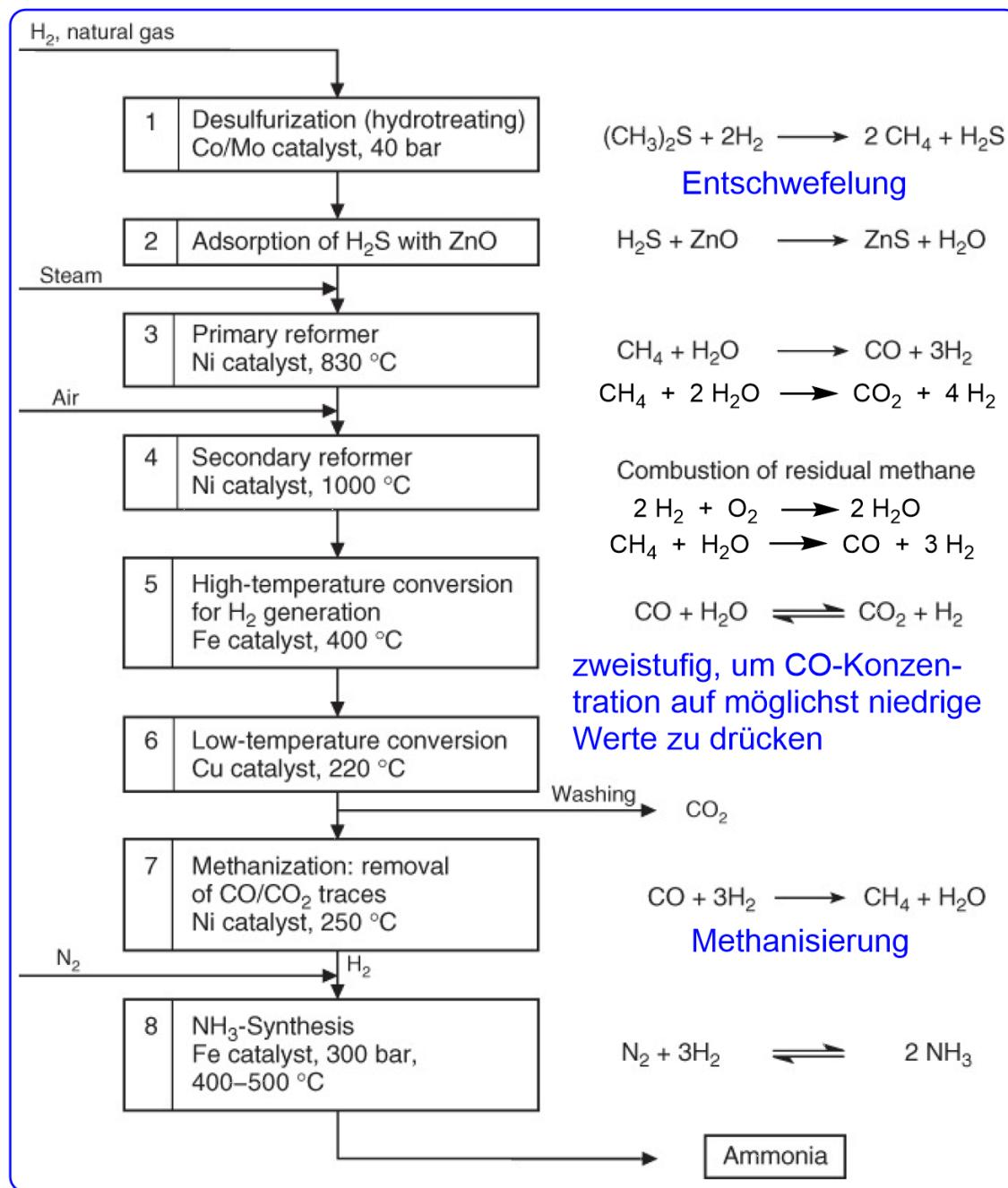


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

Notwendig sind **hohe Drücke, hohe Temperatur und Katalysator!**

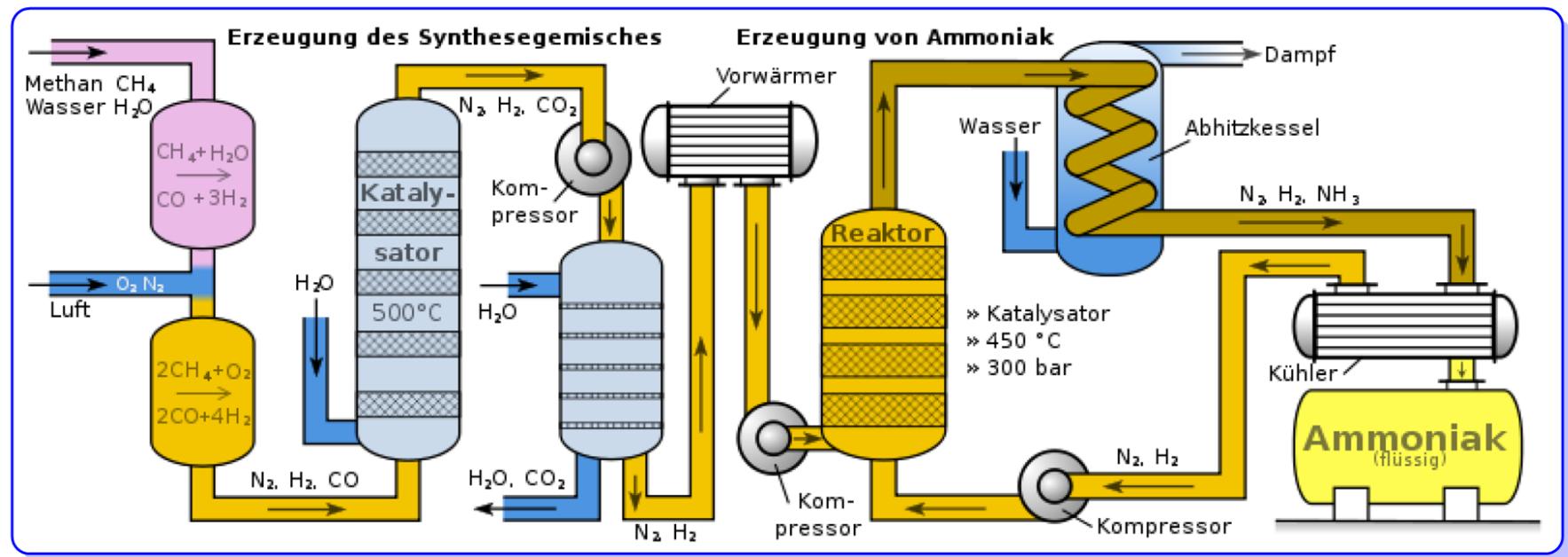


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

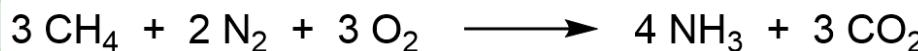


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

Industrie-Katalysator: **Fe-Oxide (60 - 70% Fe)** vermischt mit **Oxiden von Al, Ca, Mg und K** ⇒ **6 - 20 mm** Teilchengröße ⇒ bei **Aktivierung** des Katalysators ⇒ Bildung von **Fe-Kristalliten** mit **innerer Oberfläche** von **10 - 20 m² g⁻¹** ⇒ Oxide der **Promotoren** an der **Oberfläche**.



Gesamtgleichung der NH_3 -Synthese:



Berechneter **Mindestbedarf** an Energie: $2 \cdot 10^7 \text{ kJ}$ pro Tonne NH_3 .

Tatsächlicher Energieverbrauch von modernen Produktionsprozessen ausgehend von **Erdgas**: $3 \cdot 10^7 \text{ kJ}$ pro Tonne NH_3 .

Moderne Anlagen produzieren bis zu **3000 Tonnen NH_3 am Tag**.

Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

Schema der Apparatur, benutzt von Fritz Haber

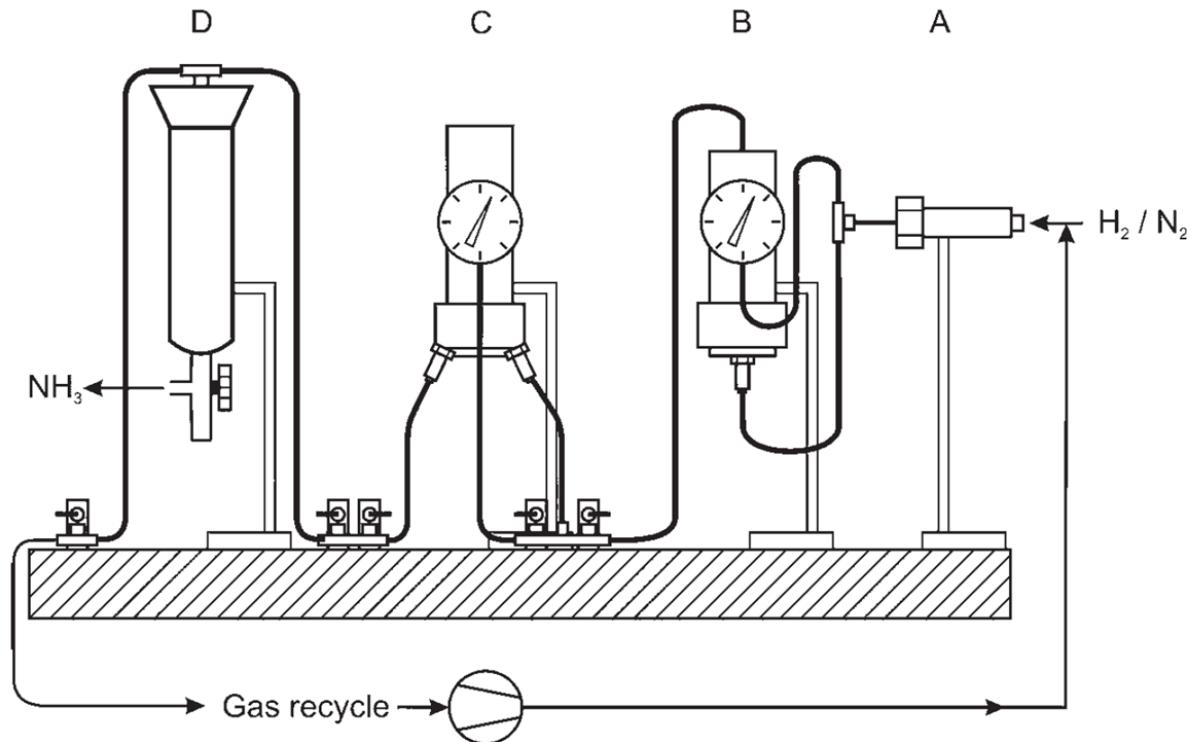
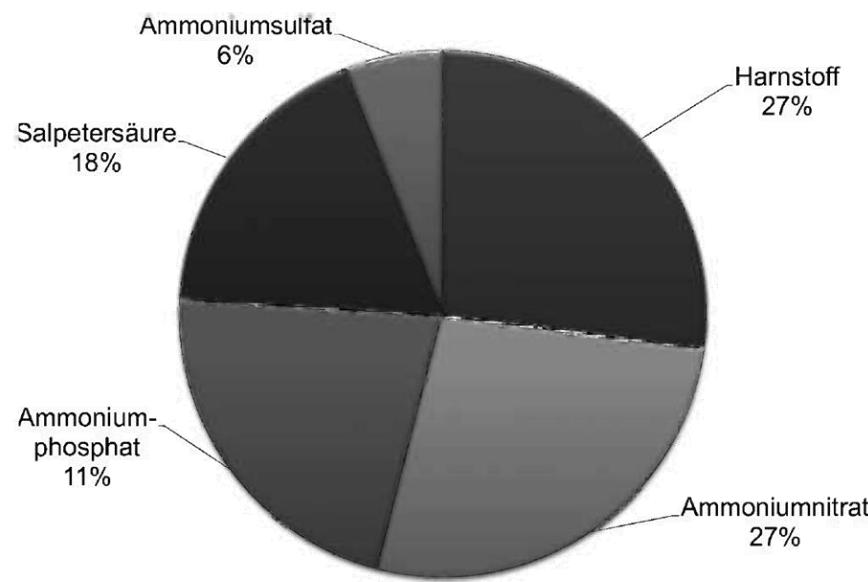


Figure 6.1.1 Schematic presentation of laboratory apparatus of Fritz Haber and his assistant *Robert Le Rossignol* for ammonia synthesis; the original can be seen in the German museum (Deutsches Museum), Munich, Germany. (A) Catalytic oxidation of traces of oxygen by hydrogen present in the feed gas by a platinum catalyst. (B) Separation of steam formed in (A). (C) Water-cooled laboratory-scale NH_3 reactor. (D) Cooled vessel for separation of NH_3 .

Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

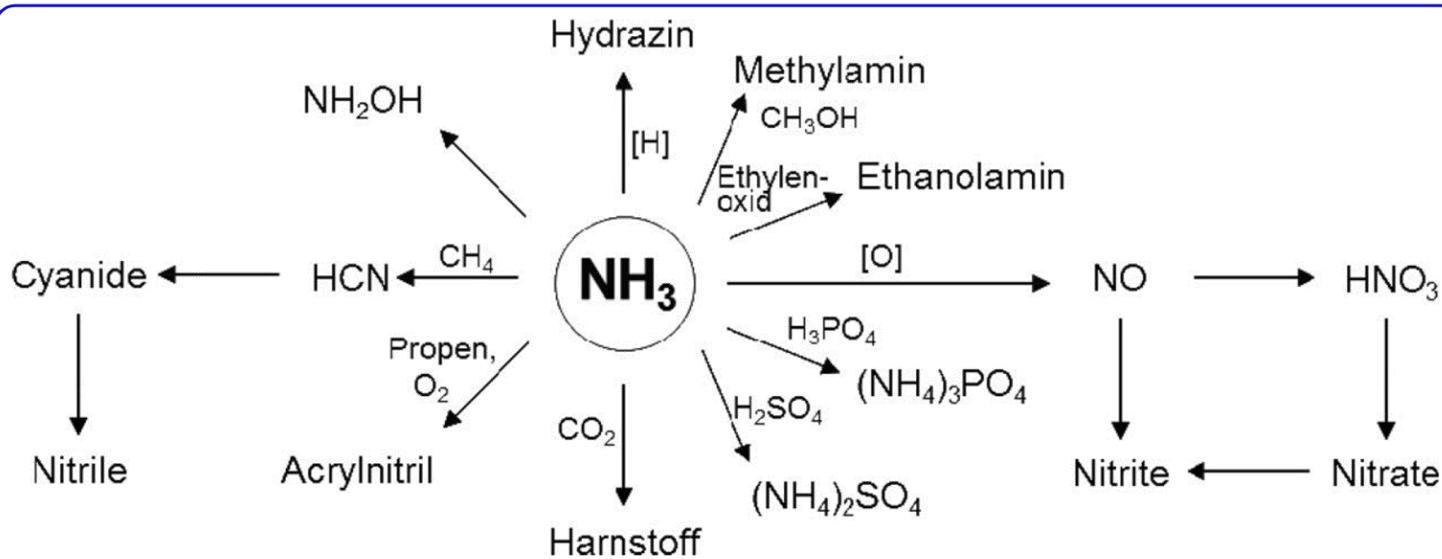


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess



Grundstoffe auf NH₃-Basis in den USA 2010.

Land	2010 Mio. t	2011 Mio. t
China	40,9	41,0
Indien	11,5	12,0
Russland	10,4	11,0
USA	8,3	8,1
Trinidad und Tobago	5,0	5,6
Indonesien	4,8	4,8
Katar	1,7	3,9
Ägypten	3,0	3,5
Ukraine	3,4	3,4
Saudi-Arabien	2,6	3,0
Deutschland	2,7	2,7
Andere	36,7	40,0
Insgesamt	131,0	136,0



Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

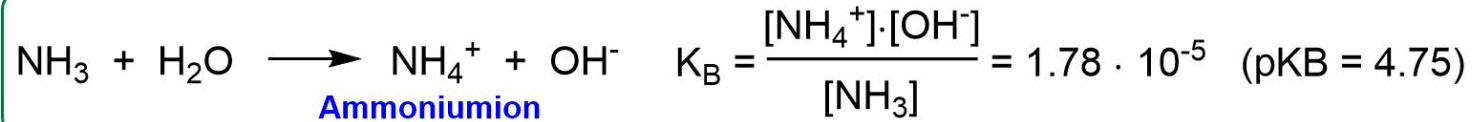


NH₃-Produktionsanlage in Slowenien

Ammoniak: Eigenschaften

NH_3 ist ein **farbloses Gas** von charakteristischem, **stechendem, zu Tränen reizendem** Geruch; ist wesentlich **leichter als Luft**; Sdp.: -33.43 °C; Schmp.: -77.76 °C.

- ⇒ **Hohe Verdampfungsenthalpie** ⇒ Verwendung in der **Kälteindustrie**
- ⇒ **Sehr leicht löslich in Wasser** ⇒ Salmiakgeist.
- ⇒ NH_3 wird **von O_2** in Gegenwart eines **Katalysators zu NO oxidiert** ⇒ wichtig für die Synthese von **Salpetersäure (Ostwald-Verfahren)**.
- ⇒ Bildet (durch **Deprotonierung**) die Anionen **NH_2^- (Amid), NH^{2-} (Imid) und N^{3-} (Nitrid)**.
- ⇒ NH_3 ist eine **schwache Brönstedt Base**:



- ⇒ **NH_3 -Gas** und **HCl-Gas** reagieren heftig miteinander unter Bildung **weißer Nebel**:



- ⇒ **Flüssiges NH_3** ist ein **polares Reaktionsmedium** ⇒ **Eigendiffusionsreaktion**:



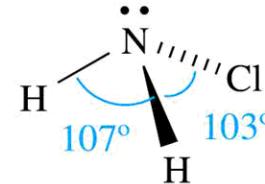
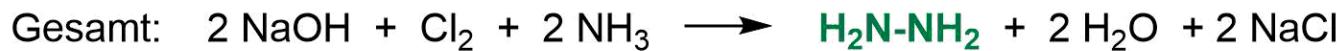
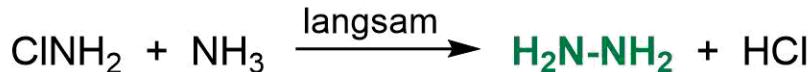
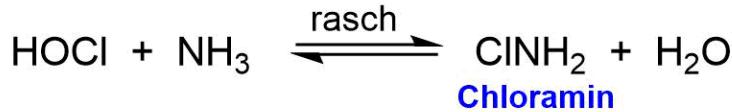
- ⇒ NH_3 ist ein **guter Ligand** für **weiche Metallionen** ⇒ löst AgCl auf:



Hydrazin

Industrielle Herstellung von Hydrazin:

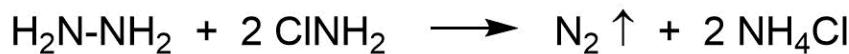
⇒ Aus NH_3 durch **Oxidation** mit Natriumhypochlorit NaOCl in H_2O (**Raschig-Verfahren**):



Fritz Raschig
(1863-1928)

⇒ Letztendlich sind die **Ausgangsprodukte** NaOH , Cl_2 und NH_3 .

⇒ Bildung von **Chloramin** als **Zwischenstufe**; kann auch mit entstandenem Hydrazin reagieren; **katalysiert** durch Spuren von **Schwermetallionen**, z. B. Cu^{2+} ; unerwünschte Reaktion:



⇒ Zusatz von **Gelatine** zur **Bindung** (Komplexierung) der Schwermetallionen.

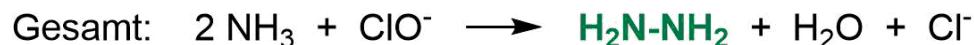
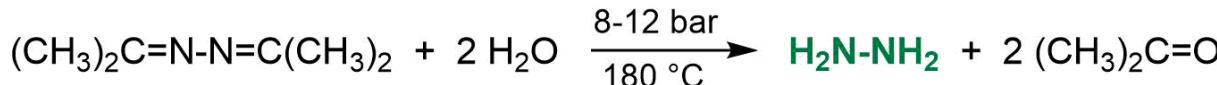
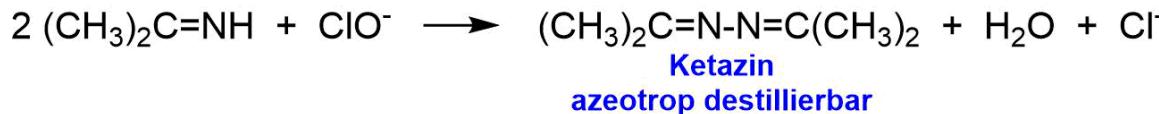
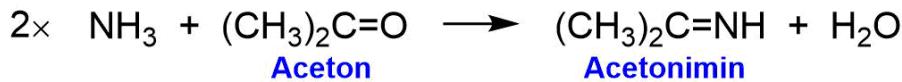
⇒ Gesamtausbeute **bis zu 70 %**.



Raschig-
Ringe

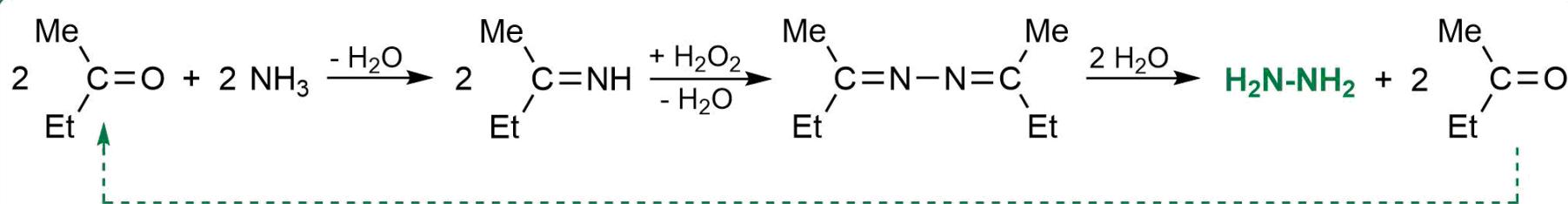
Hydrazin

⇒ Oxidation von **NH₃** mit **NaOCl** in Gegenwart von **Aceton** (Bayer-Verfahren):



⇒ Das **Aceton** wird zurückgeführt; **Nachteile** sind die Verwendung von **NaOCl** (**Cl₂**) und die Bildung von **NaCl** als **Nebenprodukt** ⇒ **Atomökonomie!**

⇒ Oxidation von **NH₃** mit **H₂O₂** in Gegenwart von **Methylethylketon** (Pechiney-Ugine-Kuhlmann-Verfahren):



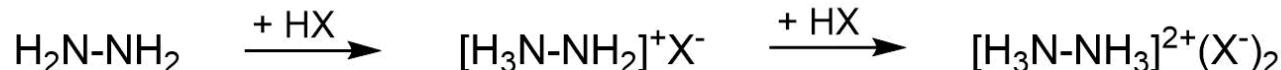
⇒ **Vorteile:** geringer Energieverbrauch, kein NaCl als Nebenprodukt, H₂O₂ umweltfreundliches Oxidationsmittel (bildet Wasser als Reduktionsprodukt).

Hydrazin

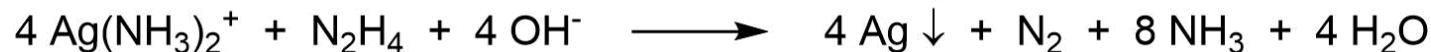
Reines Hydrazin: bei RT **farblose, ölige**, an Luft **rauchende, toxische Flüssigkeit**; Geruch erinnert an **NH₃**; **Flüchtigkeit** entspricht der von **H₂O**; Sdp.: 113.5 °C, Schmp.: 2.0 °C.

Hydrazin Hydrat: H₂N-NH₂ · H₂O: **schwerbewegliche**, an Luft **rauchende, fischartig riechende** Flüssigkeit, Sdp.: 118.5 °C, Schmp.: -51.7 °C.

- ⇒ Bei **thermischer Belastung disproportioniert**, z. T. explosionsartig, in **N₂** und **NH₃**. N₂H₄ ist eine **endotherme** Verbindung.
- ⇒ N₂H₄ ist eine **Base** und bildet mit Säuren HX Salze:



- ⇒ N₂H₄ ist in **reiner Form** oder in **wässriger Lösung** ein **starkes Reduktionsmittel**. Als **Oxidationsprodukt** entsteht **N₂**.
- ⇒ Beispiel: **Silberspiegel**



Verwendung von Hydrazin:

- ⇒ **Weltjahresproduktion**: 137182 Tonnen in 2013, 148616 Tonnen in 2017, **erwartet 187381 Tonnen in 2024**.
- ⇒ Gewinnung von **Hydrazinderivaten**: **Treibmittel**, **Radikalstarter** für Polymerisationen, **Herbizide** und **Pharmaka**.
- ⇒ **Wasserfreies Hydrazin** und die Methyllderivate **CH₃NH-NH₂** (MMH) und **(CH₃)₂N-NH₂** dienen als **Raketentreibstoffe**.

Stickstoffwasserstoffsäure

Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) wird ausgehend von **Natriumazid NaN_3** hergestellt.

⇒ Problem: Bildung einer **Kette aus drei N-Atomen** ⇒ Ausgangsverbindungen bereits mit **einer N-N-Bindung** ⇒ Distickstoffoxid N_2O oder Hydrazin N_2H_4 .

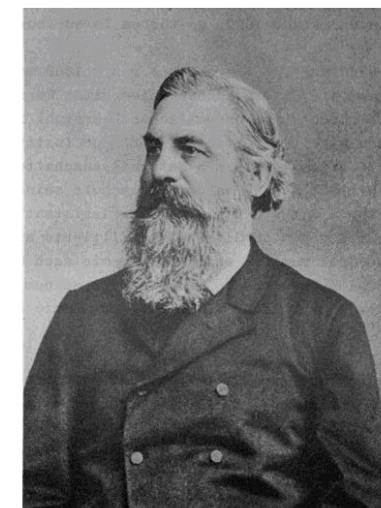
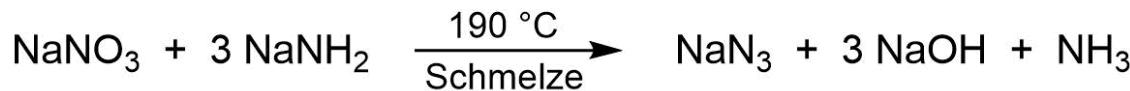
⇒ Herstellung von **NaN_3** ausgehend von **N_2O (Wislicenus-Prozess)**:



⇒ In der Praxis wird **trockenes N_2O über flüssiges NaNH_2** geleitet.

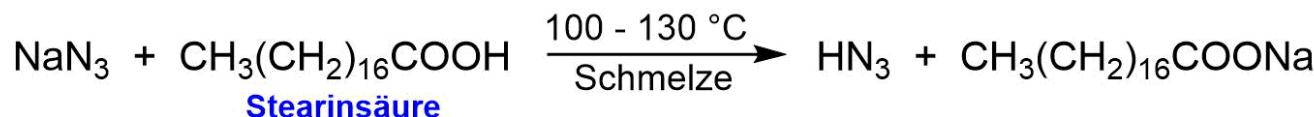
⇒ Weltjahresproduktion **2004: 250 Tonnen**.

⇒ Aus Natriumnitrat **NaNO_3** und Natriumamid **NaNH_2** :

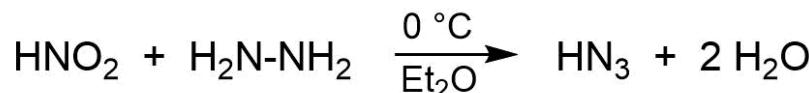


Johannes Wislicenus
(1835-1902)

⇒ HN_3 durch **Protonierung** von N_3^- in NaN_3 mittels **Stearinsäure**:

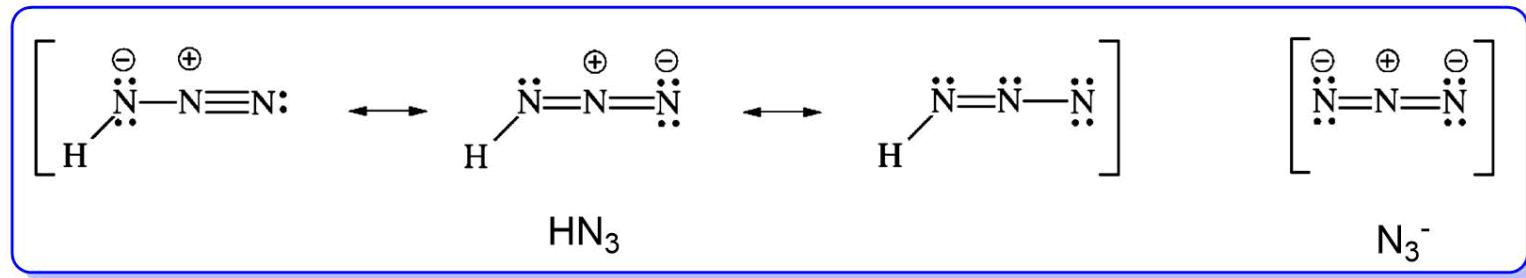


⇒ Aus **Hydrazin** mit **Salpetriger Säure**:

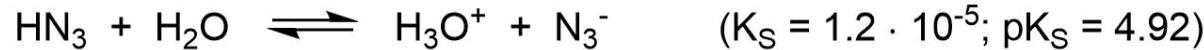


Stickstoffwasserstoffsäure

Wasserfreies HN_3 : farblose leicht bewegliche Flüssigkeit; stark endotherme Verbindung; "durchdringender unerträglicher" Geruch; sehr toxisch (wie HCN); Sdp.: 35.7 °C, Schmp.: -80 °C.



⇒ HN_3 ist eine schwache Säure:



⇒ Flüssiges HN_3 zersetzt sich thermisch oder durch Schlag explosionsartig in die Elemente:



⇒ Alkalimetallazide: Salze, thermische Empfindlichkeit nimmt mit schwerer werdendem Alkalimetall ab:



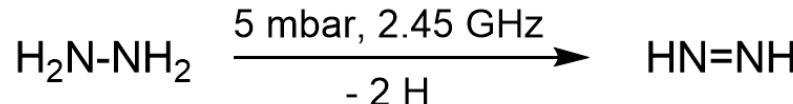
Verwendung: Alkalimetallazide ⇒ Herstellung von spektralreinem N_2 .

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$: aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 , Sprengstofftechnik (Initialzündung).

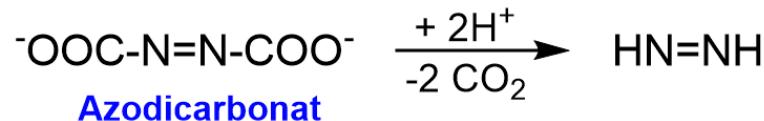
Diimin

Grundkörper aller organischer **Azoverbindungen** (Farbstoffe): **Diimin HN=NH**

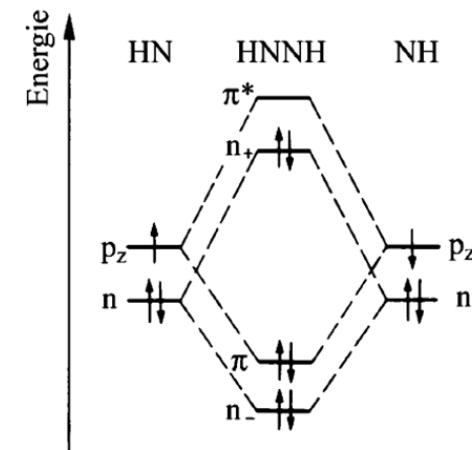
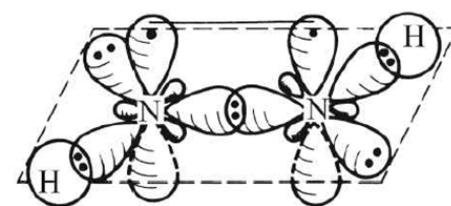
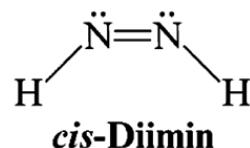
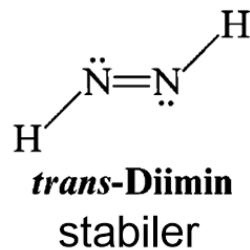
⇒ **Dehydrierung von Hydrazin** (Mikrowellenentladung); $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ wird bei tiefen Temperaturen kondensiert:



⇒ Durch **Protonierung** von **Azodicarbonat**; Lösungen in H_2O , Alkoholen oder CH_2Cl_2 :



Stabil nur **unterhalb -180 °C**, leuchtend gelber Festkörper, $n \rightarrow \pi^*$ Übergang bei **386 nm**.

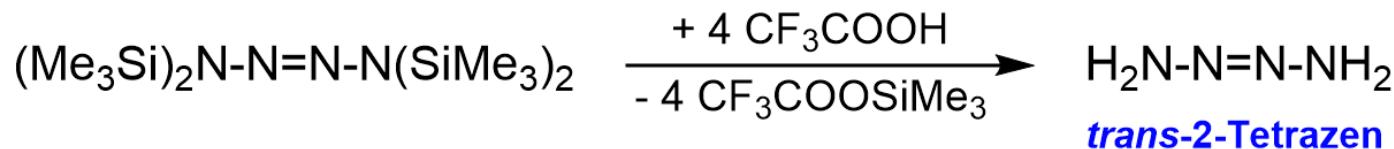


⇒ **Zersetzung** unter **Disproportionierung**



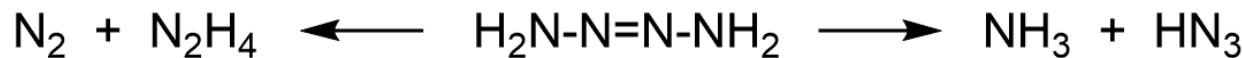
Tetrazen

Herstellung durch **Protopolyse** von $\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_4$ mit Trifluoressigsäure CF_3COOH :

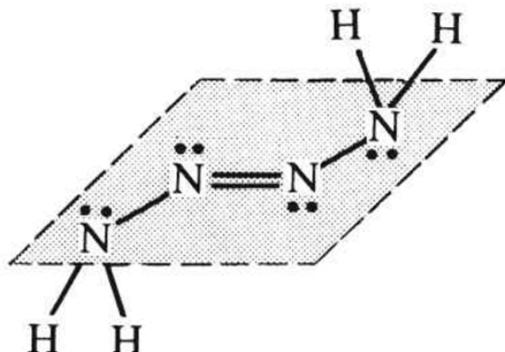


Farblose Nadeln, Reinigung durch **Sublimation bei -20°C** , bei $< -30^\circ\text{C}$ praktisch unbegrenzt haltbar, **Zersetzung bei 0°C** - gelegentlich **explosionsartig**.

Zersetzung unter **Disproportionierung**:



Von allen denkbaren Isomeren ist ***trans-2-Tetrazen*** am **stabilsten**:



Oxide des Stickstoffs

Oxidationsstufe des Stickstoffs	Oxide NO_n Name	Formel	Oxide N_2O_n Formel	Name
+ I			N_2O	Distickstoffmonoxid Distickstoff(I)-oxid
+ II	Stickstoffmonoxid Stickstoff(II)-oxid	$2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$		Distickstoffdioxid Distickstoff(II)-oxid
+ III		$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$		Distickstofftrioxid Distickstoff(III)-oxid
+ IV	Stickstoffdioxid Stickstoff(IV)-oxid	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$		Distickstofftetraoxid Distickstoff(IV)-oxid
+ V		$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5$		Distickstoffpentaoxid Distickstoff(V)-oxid
+ V ^{b)}	Stickstofftrioxid Stickstoff(V)-oxid	$2\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_6$		Distickstoffhexaoxid Peroxodistickstoff(V)-oxid

Oxide des Stickstoffs

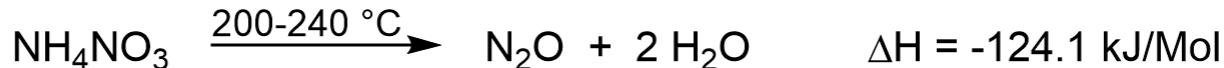
Alle Oxide des Stickstoffs sind **endotherme Verbindungen** mit **Ausnahme** von **festem N₂O₅**.

	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅
→ Name	Dinitrogen monoxide [†]	Nitrogen monoxide [†]	Dinitrogen trioxide	Nitrogen dioxide	Dinitrogen tetroxide	Dinitrogen pentaoxide
Melting point / K	182	109	173	–	262	303
→ Boiling point / K	185	121	277 dec.	–	294	305 sublimes
→ Physical appearance	Colourless gas	Colourless gas	Blue solid or liquid	Brown gas	Colourless solid or liquid, but see text	Colourless solid, stable below 273 K
Δ _f H°(298 K) / kJ mol ^{−1}	82.1 (g)	90.2 (g)	50.3 (l) 83.7 (g)	33.2 (g)	−19.5 (l) 9.2 (g)	−43.1 (s)
Dipole moment of gas-phase molecule / D	0.16	0.16	–	0.315	–	–
→ Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic

[†] N₂O and NO are commonly called nitrous oxide and nitric oxide, respectively.

Distickstoffmonoxid (Lachgas)

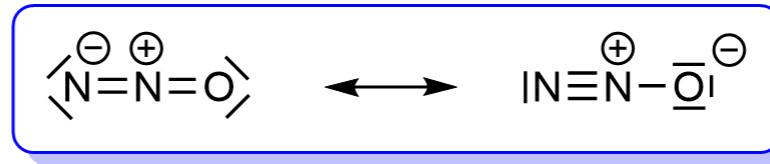
Technische Gewinnung von N₂O durch thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat NH₄NO₃ oder eines 1:4-Gemisches aus NH₄NO₃ und (NH₄)HSO₄ / (NH₄)₂SO₄ bei 200 - 240 °C:



Temperatur muss exakt eingehalten werden; bei T > 300 °C explosionsartige Zersetzung.

N₂O ist ein farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch, Schmp.: -90.86 °C, Sdp.: -88.48 °C; recht gut löslich in kaltes Wasser.

N₂O ist linear aufgebaut:



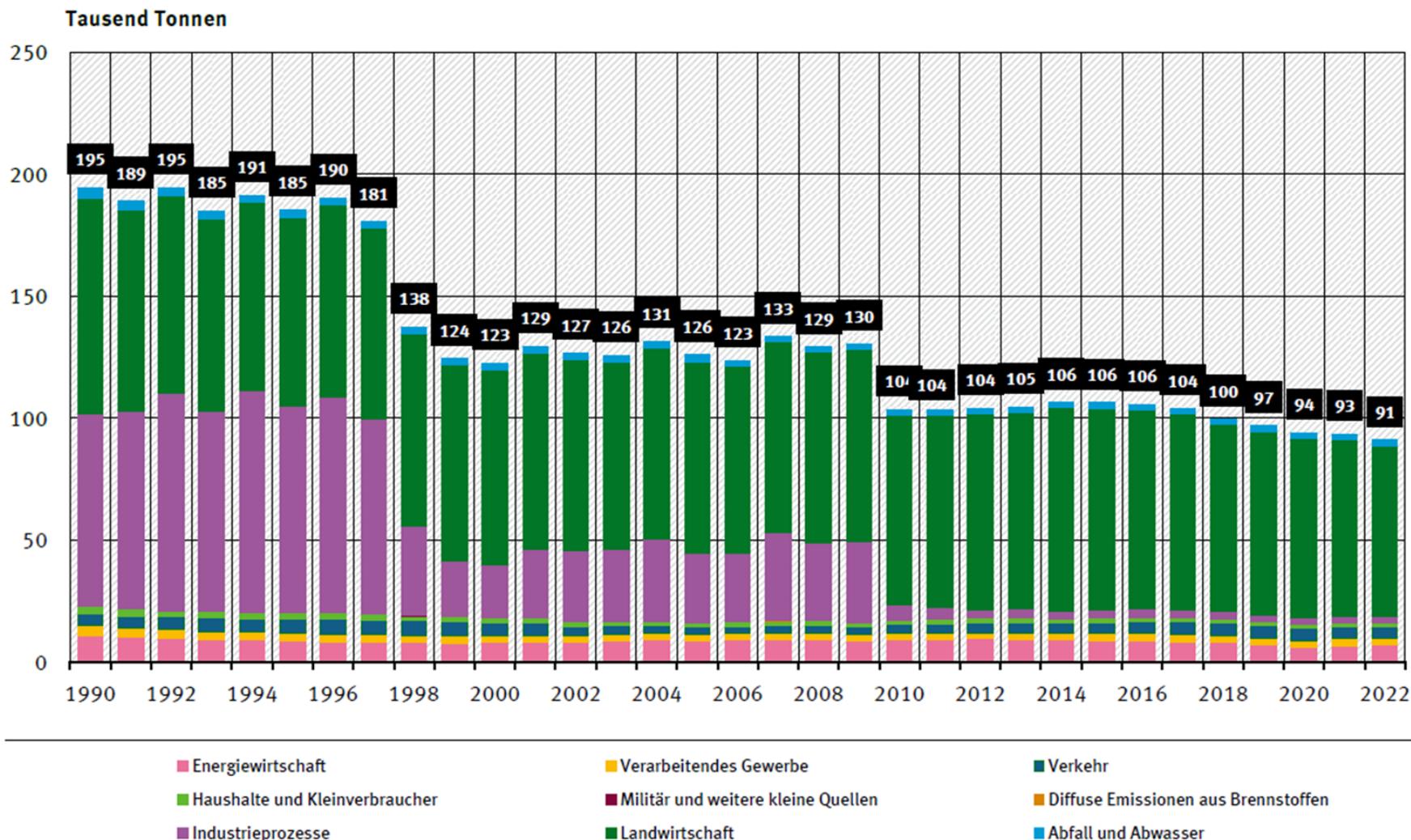
N₂O ist bei Raumtemperatur recht inert.

Physiologische Wirkung und Verwendung: in geringen Mengen ⇒ rauschartiger Zustand, krampfhafte Lachlust (Lachgas); im Gemisch mit O₂ als Narkosegas; Treibgas für Sprays (Schlagsahne, Speiseeis).

Distickstoffmonoxid (Lachgas)

N₂O ist ein bedeutendes Treibhausgas; Wirkung deutlich größer als die von CO₂!

Distickstoffoxid-Emissionen nach Kategorien



Energiewirtschaft

Haushalte und Kleinverbraucher

Industrieprozesse

Verarbeitendes Gewerbe

Militär und weitere kleine Quellen

Landwirtschaft

Verkehr

Diffuse Emissionen aus Brennstoffen

Abfall und Abwasser

Emissionen ohne Landnutzung, Landnutzungsänderung und Forstwirtschaft

Verkehr: ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr

Haushalte und Kleinverbraucher: mit Militär und weiteren kleinen Quellen (u.a.

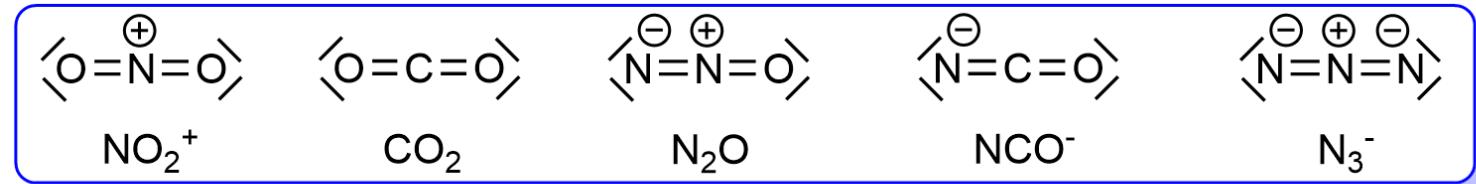
land- und forstwirtschaftlichem Verkehr)

Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Treibhausgas-Inventare 1990 bis 2021 (Stand 03/2023), für 2022 vorläufige Daten (Stand 15.03.2023)

Isoelektronische und isostere Moleküle

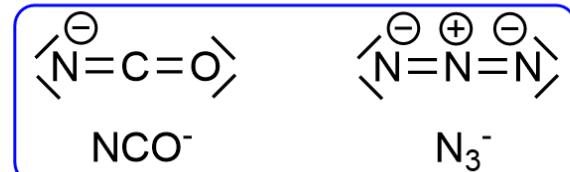
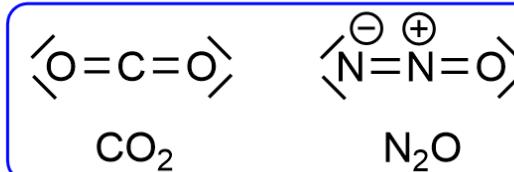
Moleküle, Ionen oder Formeleinheiten, die gleiche Anzahl von Atomen, gleiche Anordnung der Atome, gleiche Zahl von Valenzelektronen und gleiche Anordnung der Valenzelektronen aufweisen, bezeichnet man als **isoelektronisch (isovalenzelektronisch)**.

Beispiele: Teilchen mit 16 Valenzelektronen



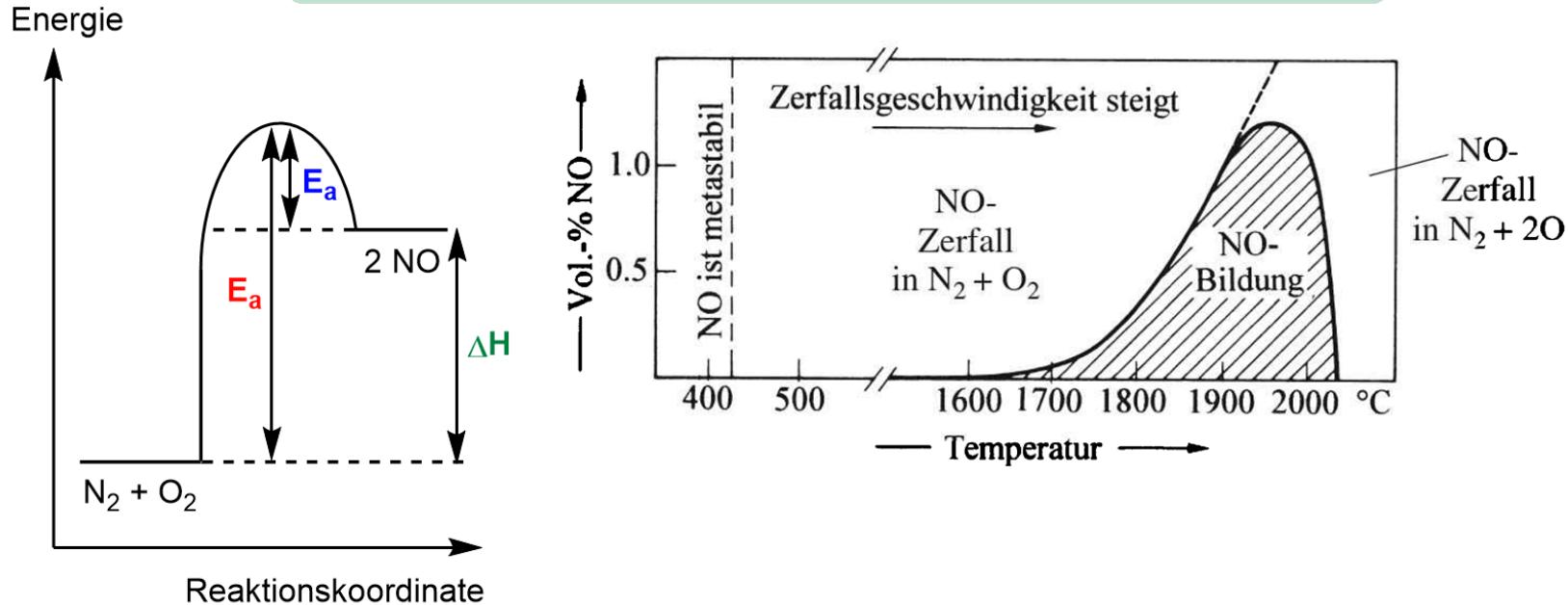
Moleküle, Ionen oder Formeleinheiten, welche zusätzlich auch die gleiche Summe der Kernladungen aufweisen, werden als **isoster** bezeichnet.

Beispiele:



Stickstoffmonoxid

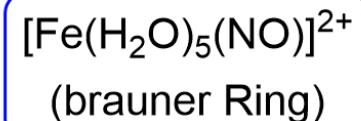
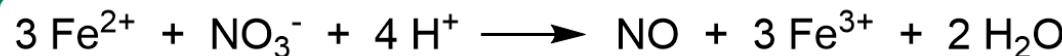
NO ist eine **stark endotherme** Verbindung; **aus den Elementen nur mit schlechter Ausbeute** zugänglich:



Großtechnische Synthese durch katalytische Verbrennung von NH₃:



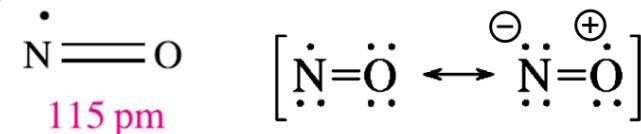
Im Labor: durch Reduktion von NO₃⁻ mit Fe²⁺ (Ringprobe):



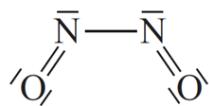
Stickstoffmonoxid

NO ist ein **farbloses**, giftiges Gas, Schmp.: -164 °C, Sdp.: -152 °C.

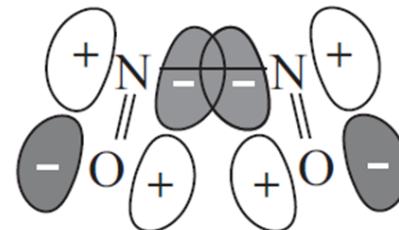
⇒ Radikal, dimerisiert erst bei **tiefen Temperaturen**.



Das Dimere besteht aus **planaren cis-N₂O₂-Molekülen**.

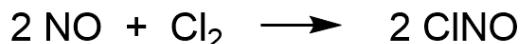


$$\begin{aligned} d(\text{NN}) &= 227.7 \text{ pm} \\ d(\text{NO}) &= 115.5 \text{ pm} \\ \text{Winkel(ONN)} &= 97.9^\circ \end{aligned}$$



Planarität und **cis-Orientierung** werden durch **π^* - π^* -Wechselwirkungen** zwischen den **SOMOs** der beiden NO-Hälften bedingt.

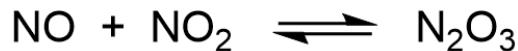
NO ist ein **Reduktionsmittel** ⇒ gibt das ungepaarte Elektron gerne ab und Bildet **NO⁺**:



Nitrosylchlorid

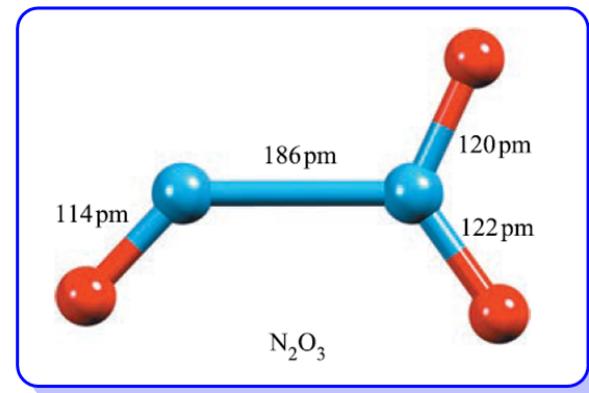
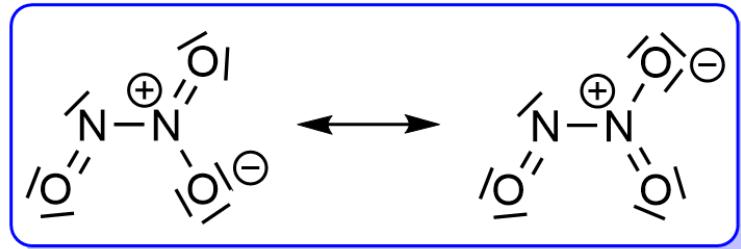
Distickstofftrioxid

Reversible Bildung aus **NO** und **NO₂** bei tiefen Temperaturen:

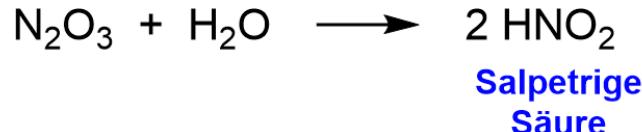


Nur bei tiefen Temperaturen beständig; tiefblaue Flüssigkeit; bei -100.7 °C **blassblauer kristalliner Festkörper**; löst sich in organischen Lösemitteln mit blauer Farbe.

Molekül **planar**; **schwache** N-N-Bindung.



N_2O_3 ist das **Anhydrid** der **Salpetrigen Säure**:



Stickstoffdioxid

Großtechnische Synthese (Zwischenprodukt bei der Herstellung von Salpetersäure) durch Oxidation von **NO** mit **O₂**.

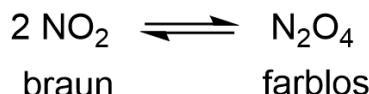
Im Labor: \Rightarrow durch Oxidation von Kupfer mit konz. Salpetersäure:



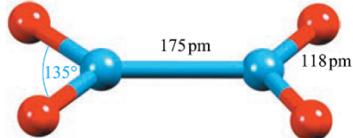
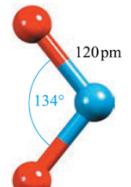
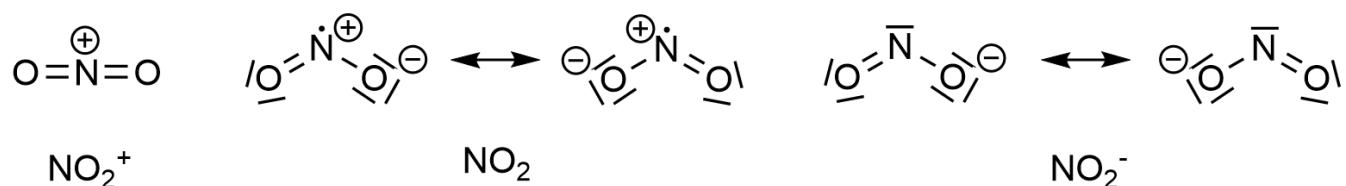
→ durch Erhitzen von **Schwermetallnitraten** im **O₂-Strom**:



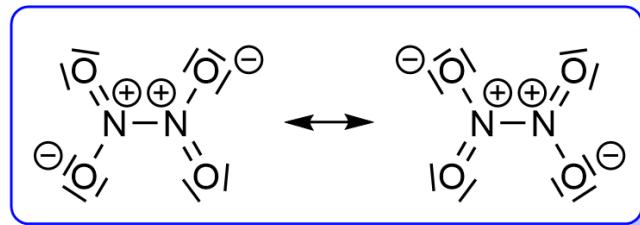
Rotbraunes, charakteristisch riechendes, **korrosives, giftiges Gas**; lässt sich **leicht verflüssigen** ⇒ Dimerisierung zu N_2O_4 :



NO_2 ist **gewinkelt**; daraus abgeleitetes **NO_2^+ (Nitryl) Kation** (Abgabe von einem Elektron) ist **linear**, Anion **NO_2^- (Nitrit-Anion)** (Aufnahme eines Elektrons) ist **gewinkelt**:



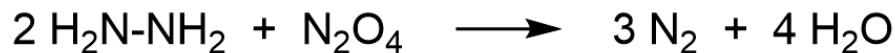
N_2O_4 ist planar.



Stickstoffdioxid

NO_2 ist ein kräftiges **Oxidationsmittel**.

Flüssiges Gemisch von $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \Leftrightarrow$ **Aerozin-50** \Leftrightarrow **Raketentreibstoff** im Apollo-Programm \Leftrightarrow **N_2O_4 als Oxidator** \Leftrightarrow **hypergoles** (spontan entzündliches) Gemisch:



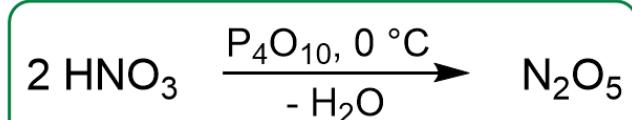
NO_2 (N_2O_4) kann als **gemischtes Anhydrid** der **salpetrigen Säure** und der **Salpetersäure** betrachtet werden:



Verwendung von NO_2 : \Leftrightarrow **Oxidationsmittel** für Raketentreibstoffe.
 \Leftrightarrow **Nitrierungsmittel**.
 \Leftrightarrow Grosstechnische **Gewinnung von HNO_3** .

Distickstoffpentoxid

Herstellung durch **Entwässern** von **HNO₃** mit **P₄O₁₀** (**Anhydrid der Salpetersäure**):

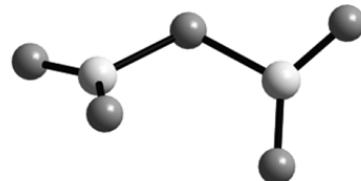
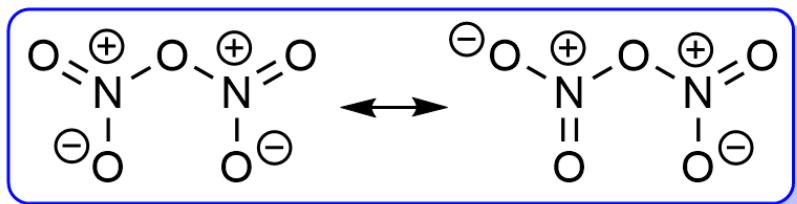


Reines N₂O₅ durch **Oxidation** von **N₂O₄** mit **Ozon**:



N₂O₅ bildet **farblose**, an Luft **zerfließende**, bei 32.4 °C **sublimierbare** Kristalle

In der **Gaspause** liegt N₂O₅ **molekular** vor; im **festen Zustand** liegt es **ionisch** als **[NO₂⁺][NO₃⁻]** (Nitronium Nitrat) vor:



$d(\text{NO}) = 118.8 \text{ pm}$ (terminal)
 $d(\text{NO}) = 149.8 \text{ pm}$ (Brücke)
Winkel (NON) = 111.8°

NO₃-Einheiten **planar**; um 133° gegeneinander verdreht.

Verwendung als **Oxidationsmittel** und zur **Nitrierung**.

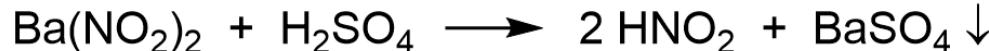
Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

Salpetrige Säure HNO_2 :

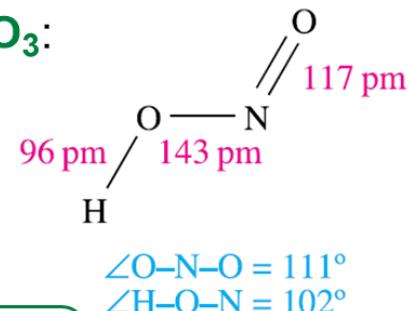
- ⇒ Nur in **verdünnder kalter wässriger** Lösung **begrenzte Zeit** beständig.
- ⇒ Die **Salze** von HNO_2 - die **Nitrite** - sind **isolierbar** und **stabil**.
- ⇒ Technische Gewinnung von Natriumnitrit, NaNO_2 : Einleiten von **NO / NO₂** "Nitrose Gase" in **NaOH** oder in **wässrige Na₂CO₃-Lösung**:



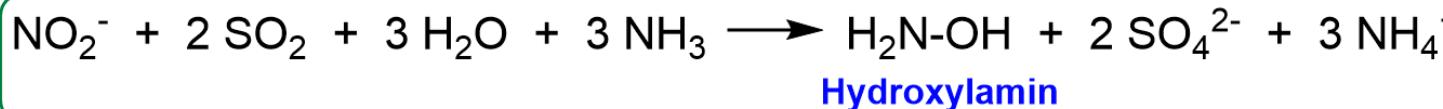
- ⇒ Eine **wässrige Lösung** von HNO_2 wird aus einem **Metallnitrit** durch **Ansäuern** in der **Kälte** erhalten:



- ⇒ HNO_2 **disproportioniert** in Wasser unter Bildung von **NO** und **HNO_3** :



- ⇒ Reaktion von NO_2^- mit **Reduktionsmitteln**:



Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

Salpetersäure HNO_3 :

Technische Synthese erfolgt nach dem **Ostwald-Verfahren**.

Konzept: **NO** → **NO_2** → **Reaktion mit Wasser** → **HNO_3** .

Problem: **Ausbeute** von **NO** bei Gewinnung **aus den Elementen zu schlecht**.

⇒ Durch **Verbrennung** vom (teuren) **NH_3** bessere **Ausbeute**, soll durch Anpassen der **Reaktionsführung optimiert** werden.

Frederic Kuhlmann ⇒ **1838** ⇒ erkannte, dass **NH_3** mit **O_2** über **heißes Platin** als **Katalysator oxidiert** werden kann und **aus den Produkten HNO_3** hergestellt werden kann.



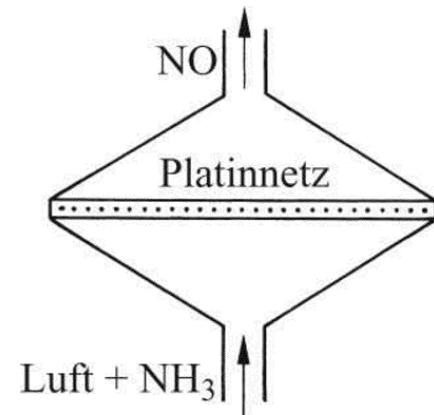
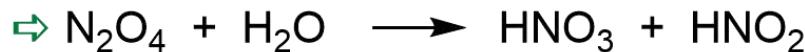
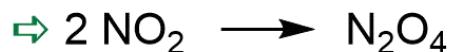
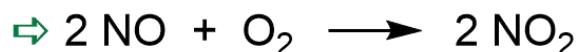
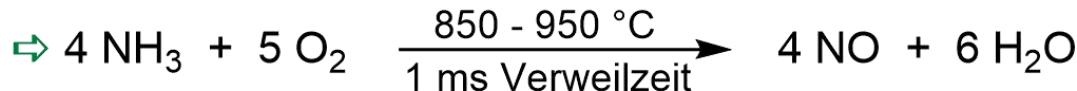
Frederic Kuhlmann
(1803-1881)

Wilhelm Ostwald ⇒ **1902** ⇒ **quantifizierte** und **optimierte** die Oxidation von **NH_3** mit **O_2** ; verwendete **Pt auf Asbest** als Katalysator; konstruierte **neue geeignete Apparatur**; optimierte den **Umsatz auf 85 %** ⇒ legte die **technischen Grundlagen** für das Verfahren.



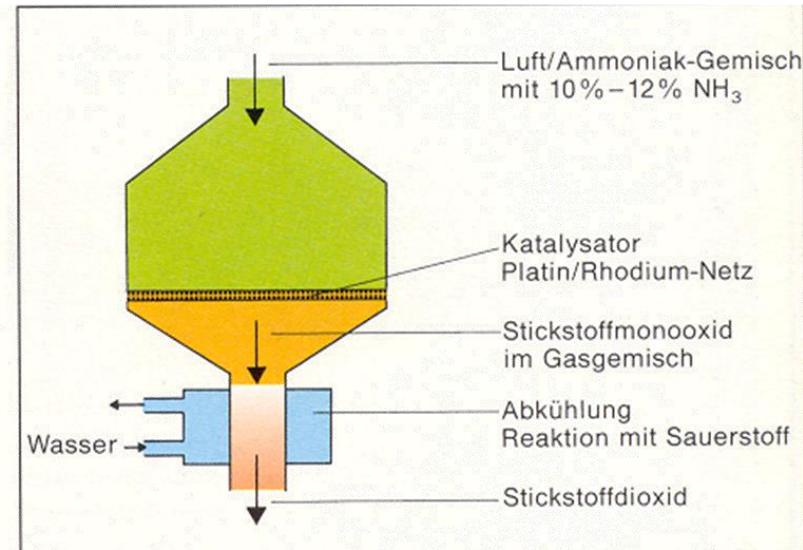
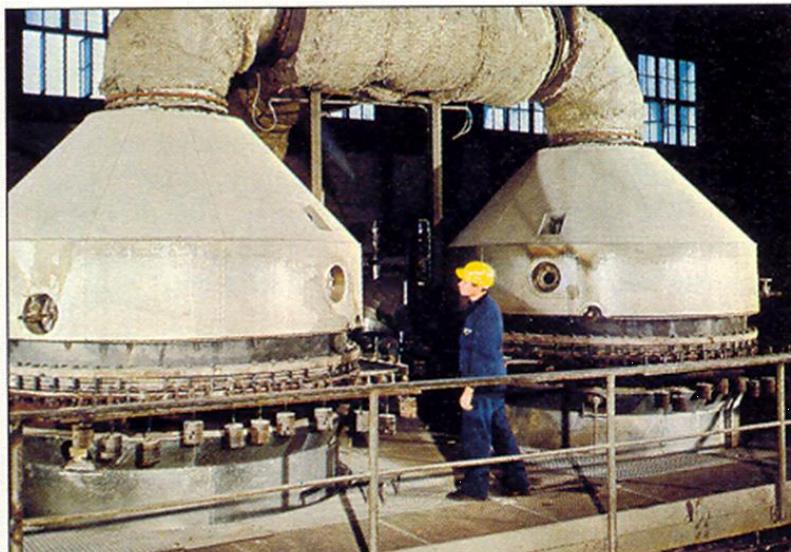
Wilhelm Ostwald
(1853-1932)

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs



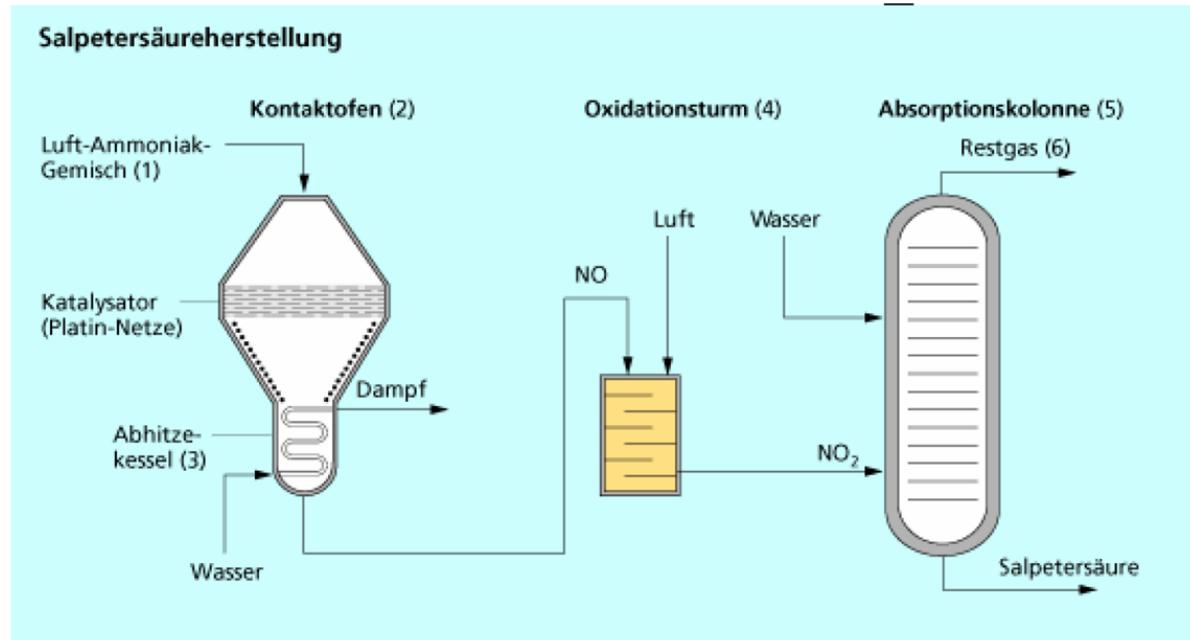
Katalysator: Netze aus Pt mit 5-10 % Rh (höhere mechanische Stabilität; **Standzeit** bis zu **12 Monaten**).

Produktgas wird abgekühlt; dann gleich **weitere Reaktion** mit O₂ zu NO₂.



Ammoniak-Verbrennungsanlage zur Herstellung von Salpetersäure nach dem OSTWALD-Verfahren

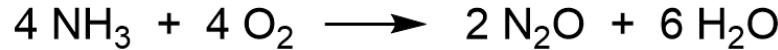
Sauerstoffsäuren des Stickstoffs



- ⇒ N₂O₄ wird dann **mit Wasser** zu HNO₃ umgesetzt; **langsamer** Prozess.
- ⇒ **Restgas** enthält **NO**; wird durch **Komproportionierung** mit **NH₃** auf < 50 ppm reduziert:



- ⇒ Ein **Nebenprodukt** der Synthese ist **N₂O** (2 %):



- ⇒ Die hergestellte HNO₃ hat eine **Konzentration bis 60 %**.

Reine HNO₃: aus H₂SO₄ und KNO₃ und anschliessender **Vakuumdestillation**:

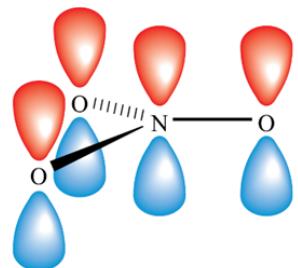
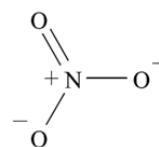
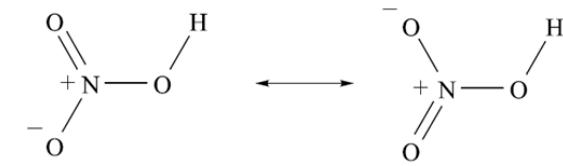
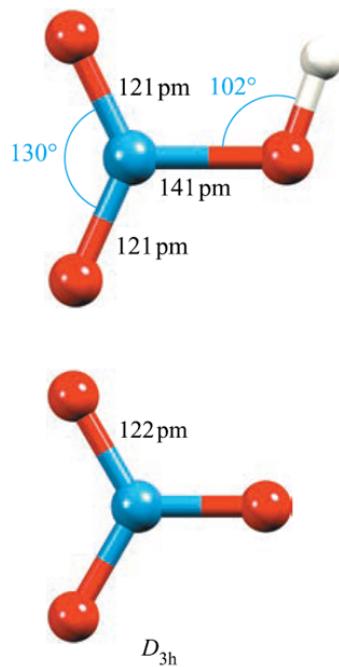
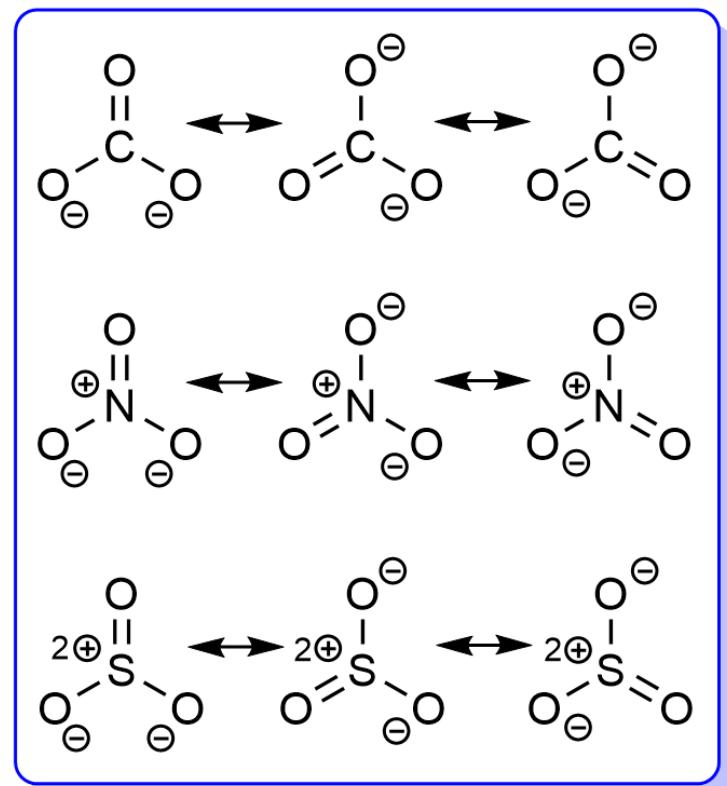


Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

Konzentrierte HNO_3 : 69.2 %; azeotropes Gemisch mit Wasser; kann destillativ nicht getrennt werden.

Wasserfreie HNO_3 : farblose Flüssigkeit, Schmp.: -41.6 °C, Sdp.: 82.6 °C.

"Rote rauchende" HNO_3 : enthält gelöstes NO_2 .

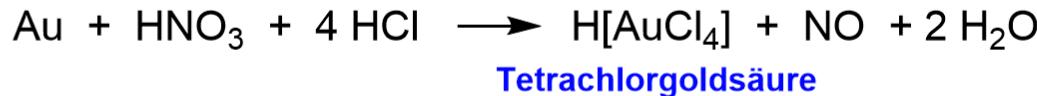


Isoelektronische Teilchen mit 24 Valenzelektronen.

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

Salpetersäure (insbesondere **konz.** HNO_3) ist ein **starkes Oxidationsmittel**.

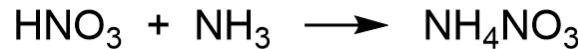
Königswasser: 1:3 Gemisch von **konz.** HNO_3 und **konz.** HCl \Rightarrow löst sogar **Gold** auf
 \Rightarrow "aqua regia" \Rightarrow entwickelt **aktives Chlor** und **Nitrosylchlorid**:



Einige **unedlere** Metalle (z. B. Al) werden von **konz.** HNO_3 **nicht angegriffen** \Rightarrow **Passivierung**.

Weltjahresproduktion von **HNO_3 : 65.31 Mio Tonnen in 2023**; erwartet **76.08 Mio Tonnen in 2028**;
größter Teil verwendet zur **Herstellung von Düngemitteln**.

Technische Herstellung von **Ammoniumnitrat NH_4NO_3** : Neutralisation von **HNO_3 mit NH_3 -Gas**,
stark **exotherme** Reaktion; **Umlaufreaktoren, rasche Durchmischung** der Komponenten;
Reaktionswärme wird zur **Erzeugung von Wasserdampf** verwendet.



Verwendet werden **Gemische mit CaCO_3** mit einem **maximalen N-Gehalt von 28 %**.