

Der Stickstoff

Die Pentele im Überblick

Metallcharakter 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 N₂.

* 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)

Herrn Carl Wilhelm Scheele
der Königl. Schwed. Akademie der Wissenschaften Mitglieds

Chemische Abhandlung von Luft und Feuer

Mit einem Vorberichte
von

Torbern Bergmann
Professor der Chem. zu Upsal, Ritters des Königl. Schwed.
Wasaord. versch. Societ. Mitglieds

Zweite verbesserte Ausgabe
mit

einer eigenen Abhandlung über die Luftgattungen,
wie auch mit der Herren Kirwan und Priestley Bemerkungen und Herrn Scheeles Erfahrungen über die Menge der im Dunsfkreise befindlichen reinsten Luft vermehrt

und mit einem Register versehen
von

D. Johann Gottfried Leonhardt
Prof. der Arzneygelahrtheit zu Leipzig, der Medicin. Fakultät Mitglied.

Leipzig
bey Siegfried Lebrecht
1782.



Carl Scheele
(1742-1786)

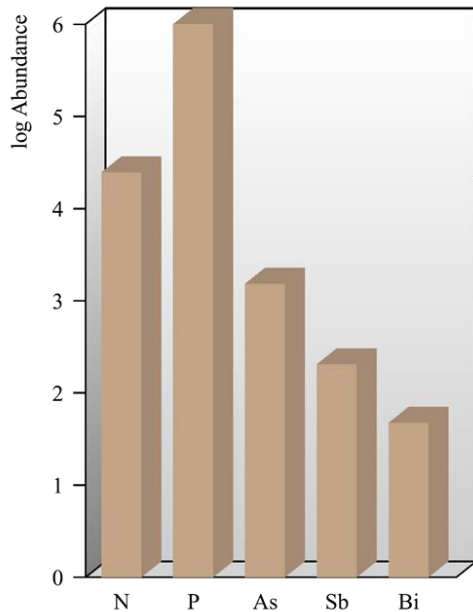
Zweiter Versuch.

§. 33.

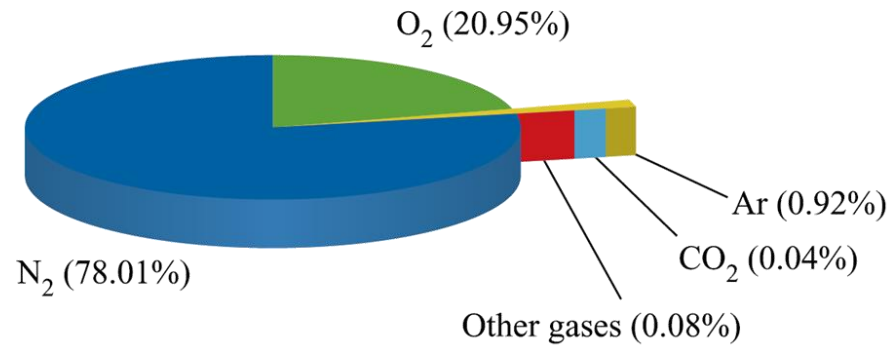
Als ich zwey Theile zart pulverisirten Braunstein mit einem Theil der phosphorischen Urinsäure auf eben die Art, wie im vorhergehenden §. angezeigt, destillirte, erhielt ich ebenfalls die Feuerluft.

Stickstoff - Vorkommen

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



Rel. Häufigkeit auf der Erde

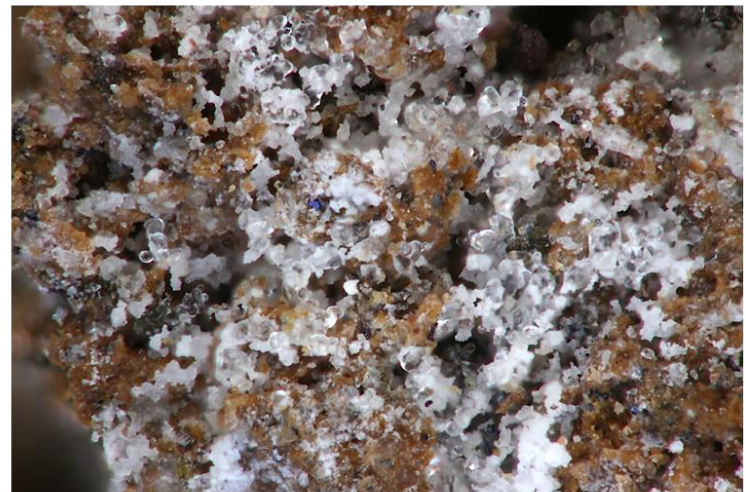


Zusammensetzung der Luft

\Rightarrow in gebundener Form: **NaNO_3 (Chilesalpeter)**
 KNO_3 Nitrokalit (Indien)



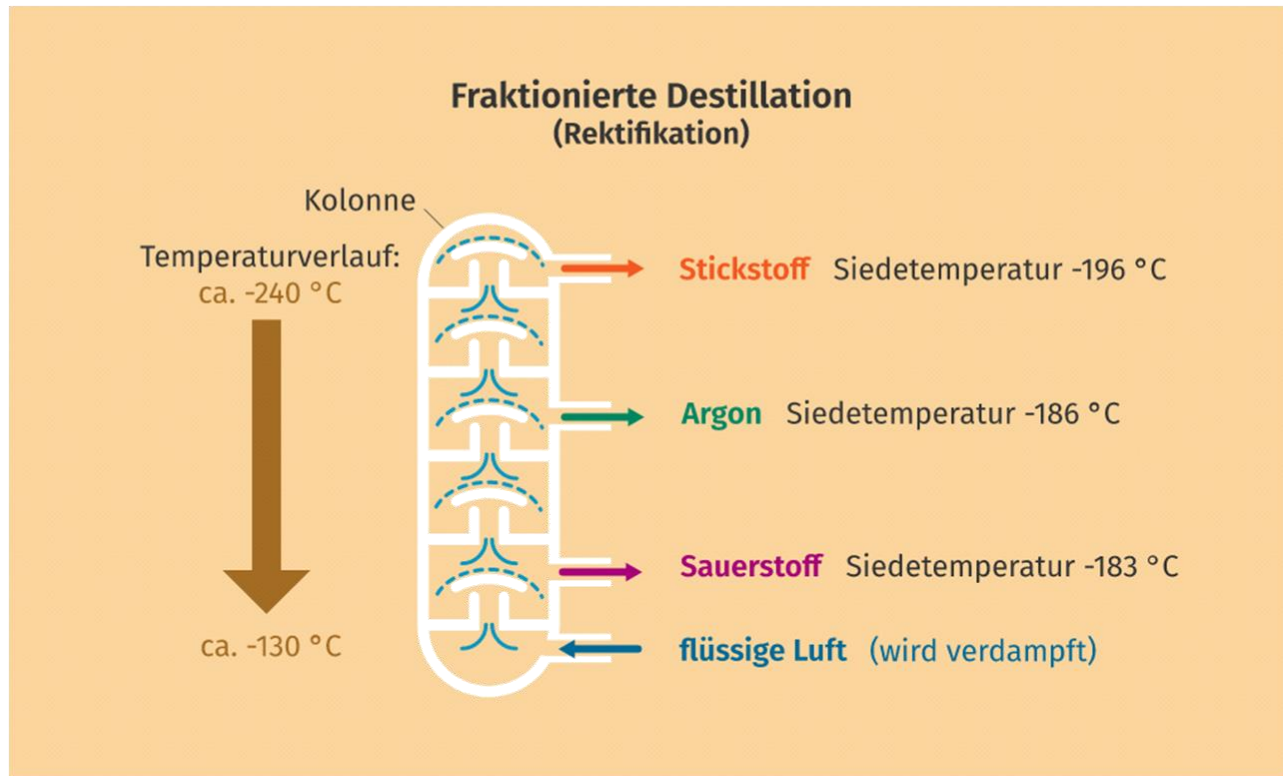
Chilesalpeter



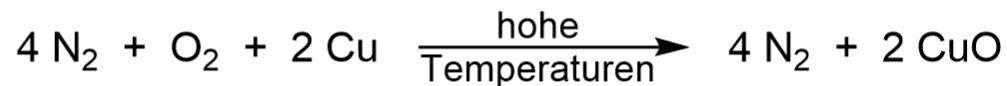
Nitrokalit

Stickstoff - Gewinnung

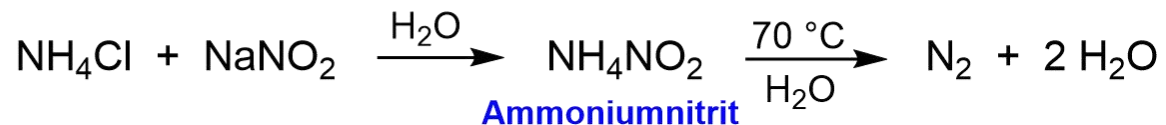
⇒ **Grosstechnisch**: durch **fraktionierende Destillation** von flüssiger Luft



⇒ **Im Labor**: **Entfernen von O₂** aus Luft mittels Kupfer



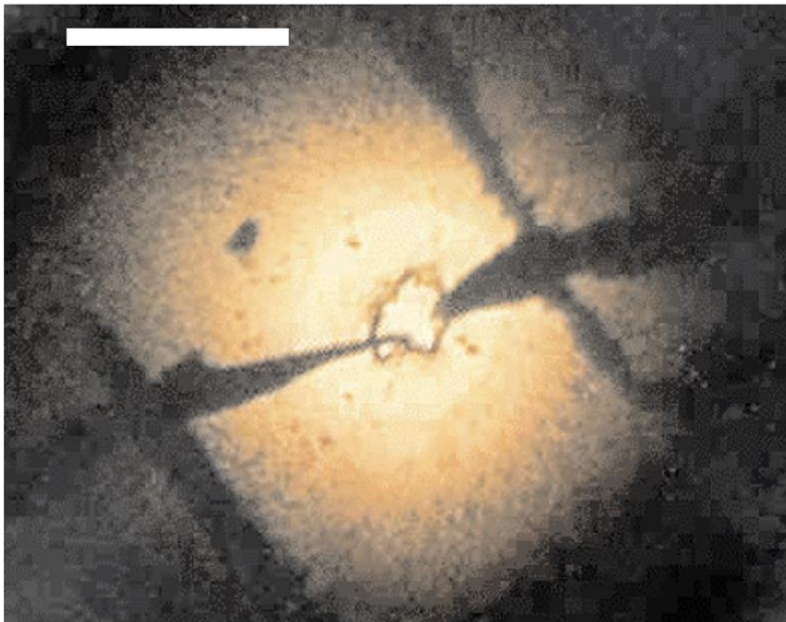
Reiner Stickstoff durch **Komproportionierung** von NH₃ und HNO₂ (NH₄NO₂)



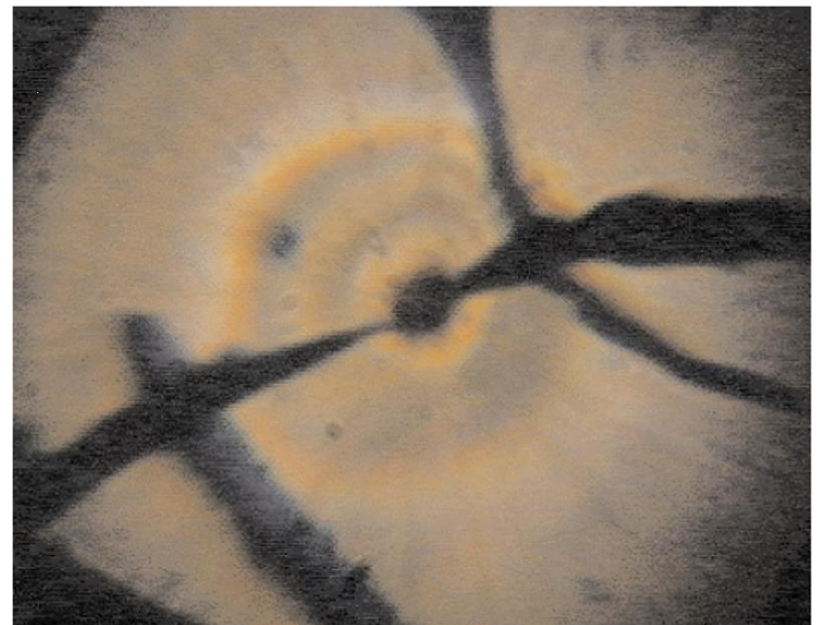
Stickstoff – Eigenschaften und Polymorphe

- ⇒ **Farbloses, geschmackloses und geruchsloses Gas**, Sdp.: -195.82 °C (77.33 K), Schmp.: -209.99 °C (63.16 K).
- ⇒ **N₂**-Moleküle; in **kristalliner** Form: **α-N₂** (ccp aus N₂), **β-N₂** (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



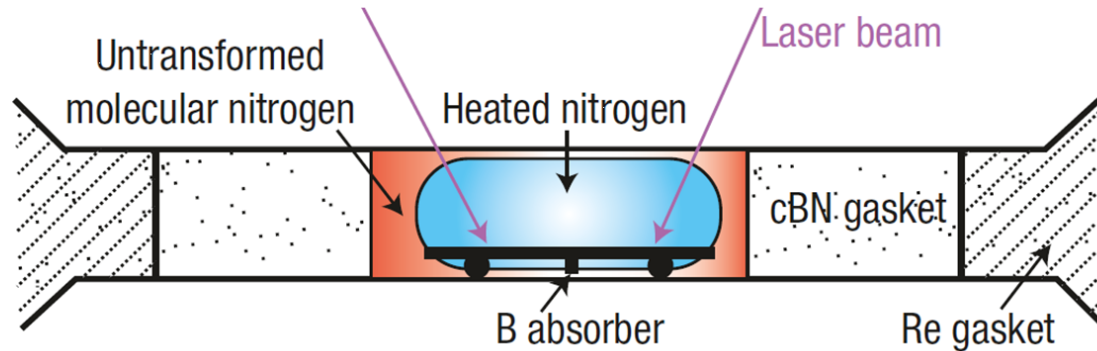
> 190 GPa



Stickstoff – Eigenschaften und Polymorphe

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

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



⇒ Druck bis **140 GPa** und **300 K** ⇒ Probe wird dunkler.

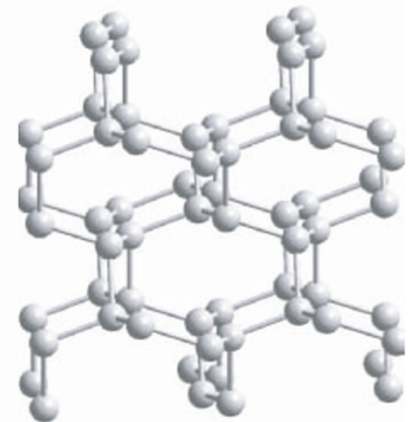
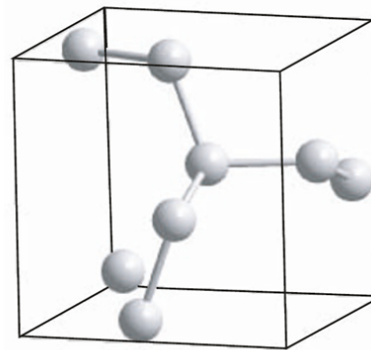
⇒ Aufheizen auf **980 K** ⇒ Probe verdunkelt sich weiter.

⇒ Erhitzen auf **1700 K** ⇒ Probe wird noch dunkler.

⇒ Bei **1980 K** ⇒ Druck **sinkt** auf **120 GPa**;
NN-Schwingung verschwindet.

⇒ Bei **2000 K** ⇒ **transparente** Probe, Druck
sinkt auf **115 GPa**, neue Schwingungsbande
bei **840 cm⁻¹**.

⇒ Struktur aus Röntgenbeugungsdaten,
dreifach koordinierte N-Atome.

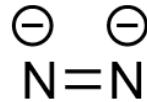


Polystickstoff - Spezies

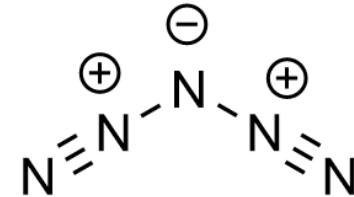
Isolierbare und charakterisierte **Polystickstoff-Spezies**:



Distickstoff



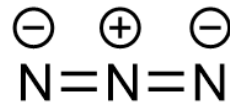
Diazenid



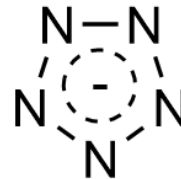
N_5^+ -Kation



Polymerer
Stickstoff



Azid



Pentazolid



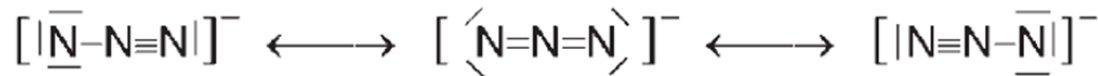
Hexazin-
Tetraanion

Polystickstoff - Spezies

Warum sind Polystickstoff-Verbindungen schwer herzustellen und zu handhaben?

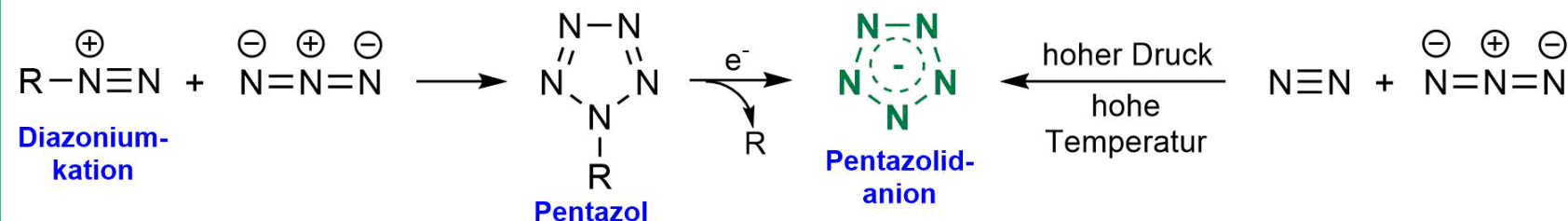
<u>Carbon bond enthalpies</u>		<u>Nitrogen bond enthalpies</u>	
C–C	356 kJ/mol	N–N	159 kJ/mol
C=C	599 kJ/mol	N=N	419 kJ/mol
C≡C	812 kJ/mol	N≡N	946 kJ/mol
$\begin{array}{ccc} (-\text{HC}=\text{CH})_n- & +143 & \text{HC}\equiv\text{CH} \\ 356 + 599 & \longrightarrow & 812 \end{array}$		$\begin{array}{ccc} (-\text{N}=\text{N})_n- & -368 & \text{N}\equiv\text{N} \\ 159 + 419 & \longrightarrow & 946 \end{array}$	
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).

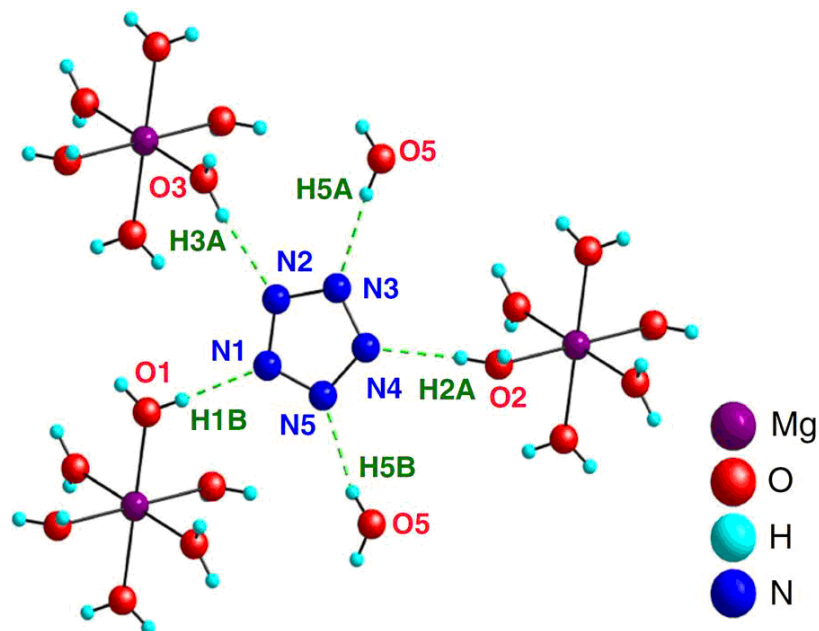


Polystickstoff - Spezies

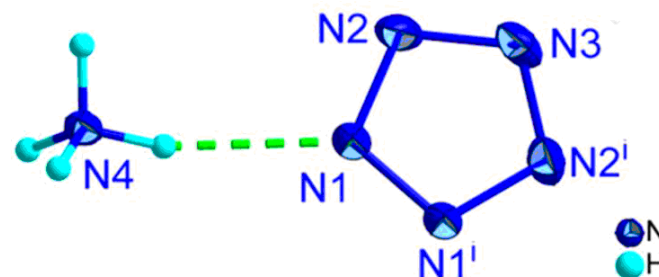
Das Pentazolid-Anion $cyclo-N_5^-$:



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



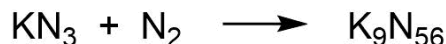
$[\text{NH}_4]\text{N}_5$, farblose luftstabile Kristalle
Zersetzung ab 100 °C



Polystickstoff - Spezies

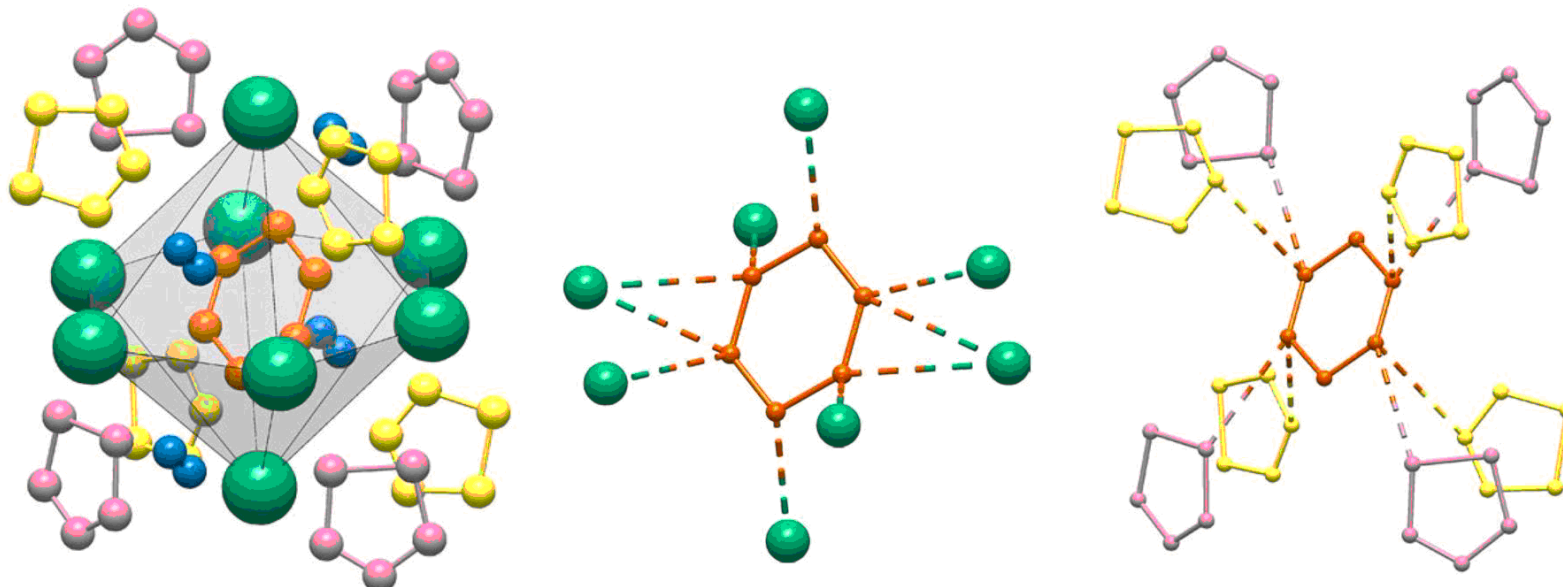
Das Hexazin cyclo-N_6^{4-} Anion:

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: $[\text{K}^+]_{72}[\text{N}_6^{4-}]_4[\text{N}_5^-]_{56}[\text{N}_2]_{72} \Rightarrow$ 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).

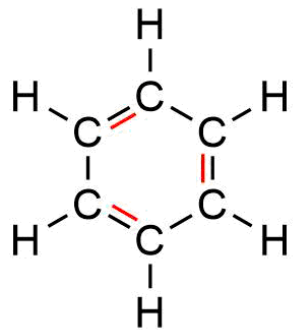
Laniel, D.; Trybel, F.; Yin, Y.; Fedotenko, T.; Khandarkhaeva, S.; Aslandukov, A.; Aprilis, G.; Abrikosov, A. I.; Masood, T. B.; Giacobbe, C.; Bright, E. L.; Glazyrin, K.; Hanfland, M.; Wright, J.; Hotz, I.; Abrikosov, I. A.; Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N. *Nature Chemistry* **2023**, *15*, 641-646.

Aromatizität

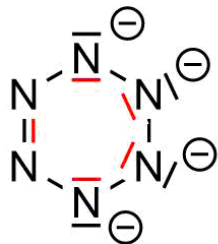
Hückel-Regel:

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

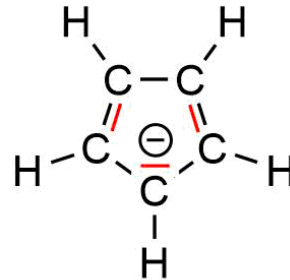
Klassisches Beispiel: **Benzol** $\text{C}_6\text{H}_6 \Rightarrow$ weist einen charakteristischen aromatischen Geruch auf.



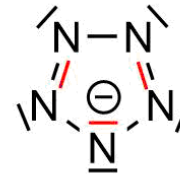
Benzol
(6π)



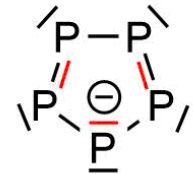
cyclo- N_6^{4-}
(10π)



Cyclopentadienid-
anion C_5H_5^-
(6π)



Pentazolid-
anion N_5^-
(6π)



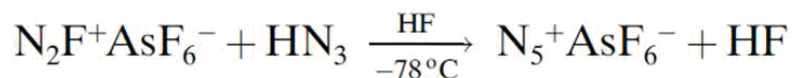
Pentaphospholid-
anion P_5^-
(6π)

Polystickstoff – Spezies: das N_5^+ -Kation

K. O. Christe (1999) N_5^+ : A Novel Homoleptic Polynitrogen Ion as a High Energy Density Material**

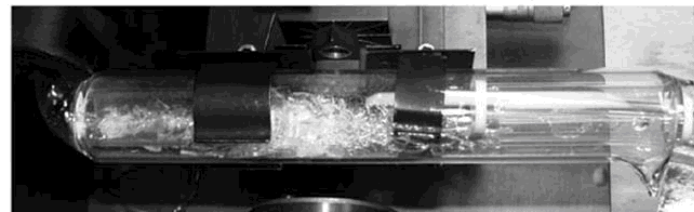
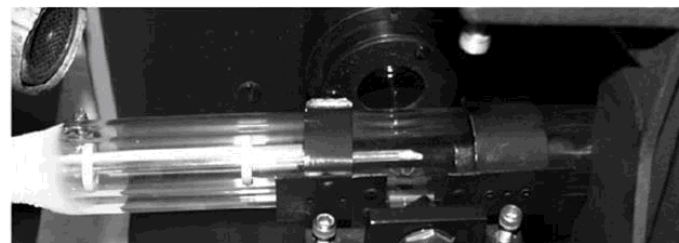
Karl O. Christe,* William W. Wilson,
Jeffrey A. Sheehy, and Jerry A. Boatz

Dedicated to Professor George Olah



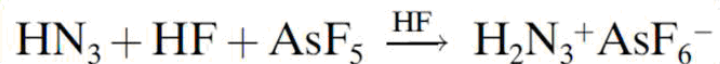
farbloser Festkörper
schwerlöslich in HF
stabil bei 22 °C

über Wochen haltbar bei -78 °C



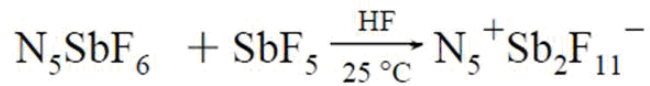
⇒ Wahl des Lösemittels (fl. HF): hohes Dipolmoment, niedriger Schmelzpunkt (-80 °C), hohe Flüchtigkeit.

⇒ Nebenprodukt: protoniertes HN_3 als AsF_6^- Salz.



Polystickstoff – Spezies: das N_5^+ -Kation

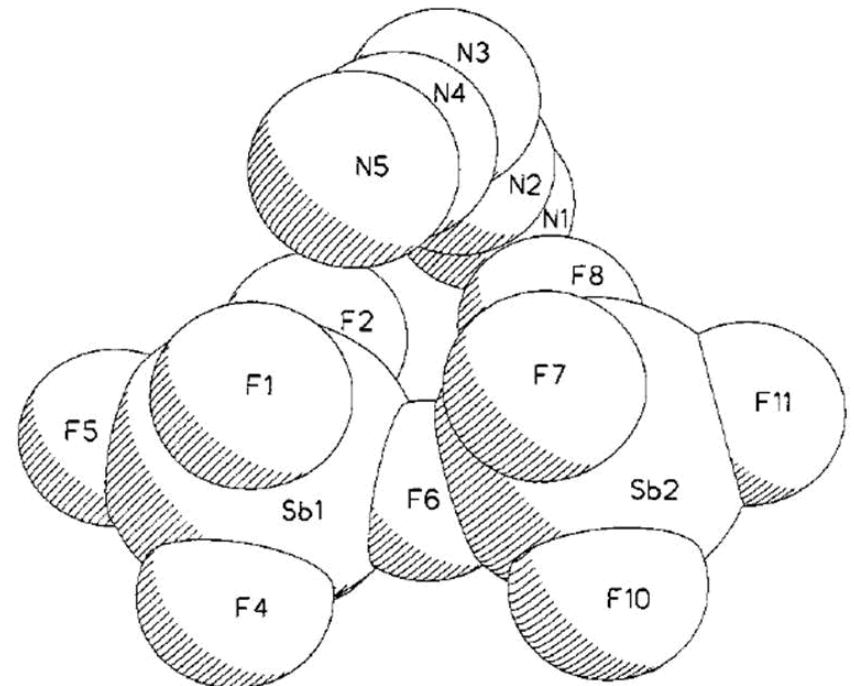
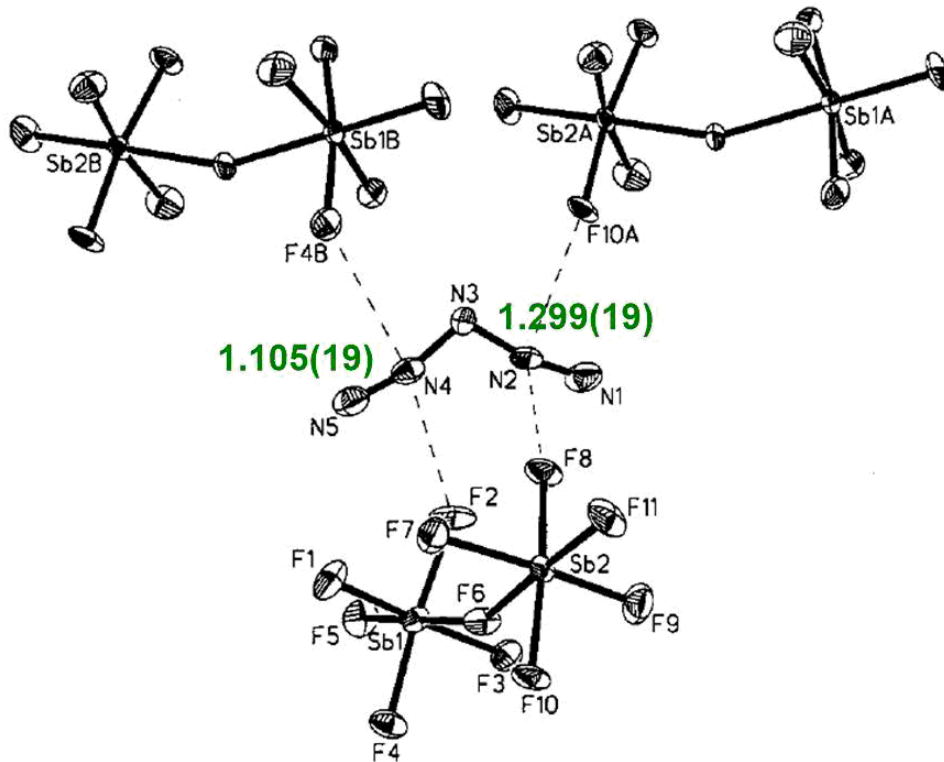
Molekül und Kristallstruktur von $[N_5^+][Sb_2F_{11}^-]$



farbloser Festkörper

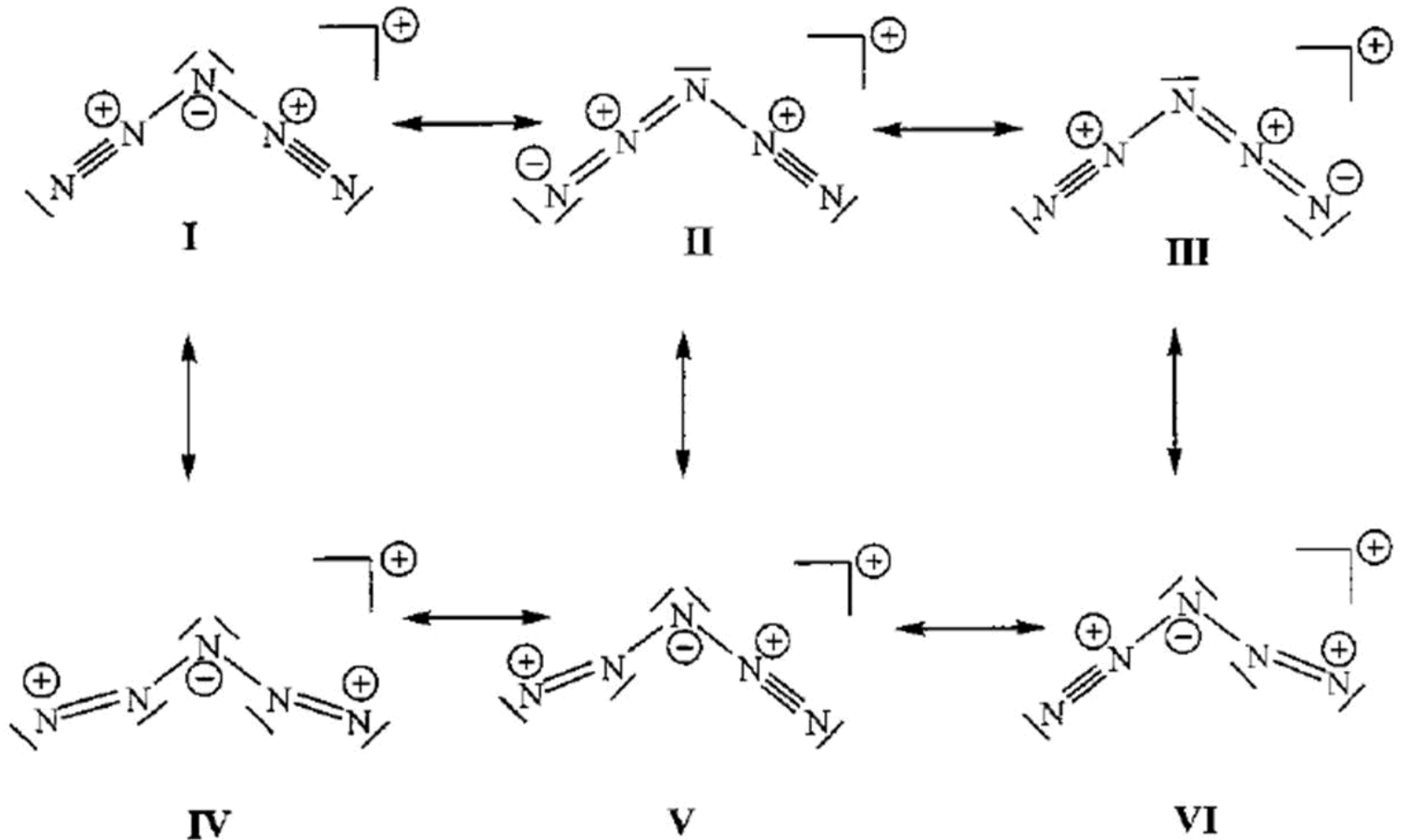
Schmp. $30^\circ C$

Zersetzung ab $70^\circ C$



Polystickstoff – Spezies: das N_5^+ -Kation

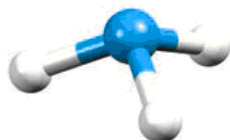
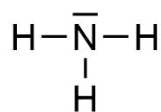
Bindungsverhältnisse im N_5^+ -Kation:



Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs



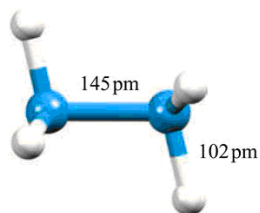
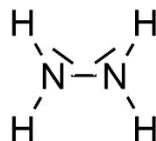
Ammoniak
(Azan)



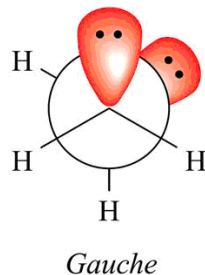
trigonal
pyramidal



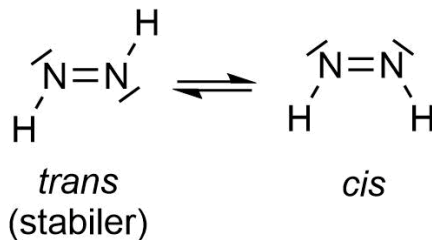
Hydrazin
(Diazan)



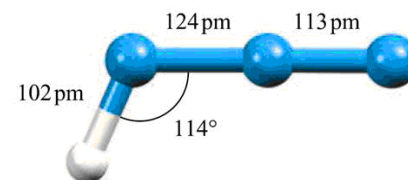
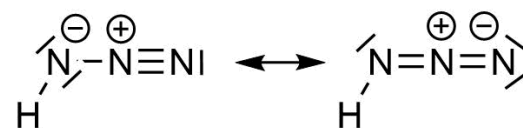
N: pyramidal
 NH_2 -Hälften
verdreht
(gauche)



Diimin
(Diazen)



Stickstoff-
wasserstoff-
säure

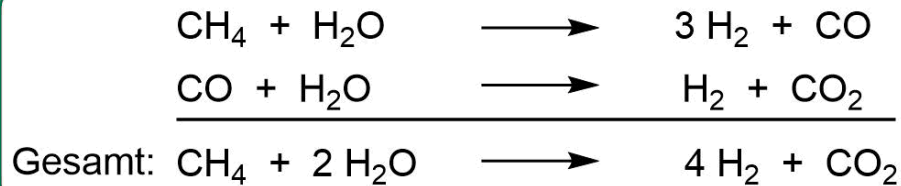


Ammoniak: Haber-Bosch-Verfahren

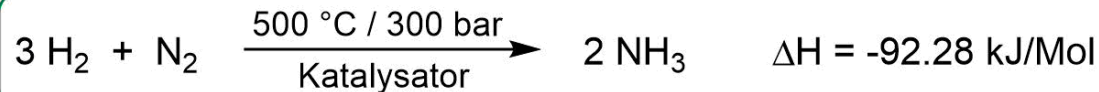
Synthese von NH_3 : grostechnisch **aus** den Elementen **H_2** und **N_2** :

⇒ **N_2** durch fraktionierende **Destillation** von flüssiger Luft.

⇒ **H_2** durch Reaktion von **Kohlenwasserstoffen** (Erdgas, Erdöl) mit **Wasser** bei **hohen Temperaturen**:



⇒ Reaktion von **H_2** mit **N_2** zu **NH_3** :



⇒ Ziel ist eine **optimale Ausbeute**!

⇒ Reaktion **exotherm**: **Niedrige Temperaturen** verschieben das **Gleichgewicht** nach **rechts** (Produktseite)

⇒ **Reaktionsgeschwindigkeit** ist bei RT allerdings **sehr klein**.

⇒ **Katalysator**: Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 ; **aktiver Katalysator**: **α -Eisen**, durch Reduktion mit H_2 ; 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 NH_3 aus H_2 und $\text{N}_2 \Rightarrow$ einer der **wichtigsten** Prozesse in der chemischen Industrie \Rightarrow Jahresproduktion **mehr als 140 Millionen Tonnen**.

Haber-Bosch Prozess, eingeführt **1913** von **BASF** \Rightarrow **erster** industrieller **Hochdruck-prozess** \Rightarrow durchgeführt bei **300 bar** und **500 °C** auf **Fe-Katalysator** mit geringen Mengen der **Promotoren** Al_2O_3 , K_2O und CaO .

RG-bestimmender Schritt: Dissoziation von **N_2** auf der Katalysatoroberfläche - **(1 1 1)** von **α -Eisen** \Rightarrow adsorbierte Spezies reagieren **schrittweise zu NH_3** , welches dann desorbiert wird \Rightarrow belegt durch Untersuchungen von G. Ertl.

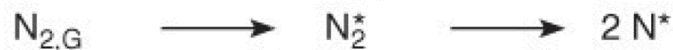


Fritz Haber
1868 - 1934



Carl Bosch
1874 - 1940

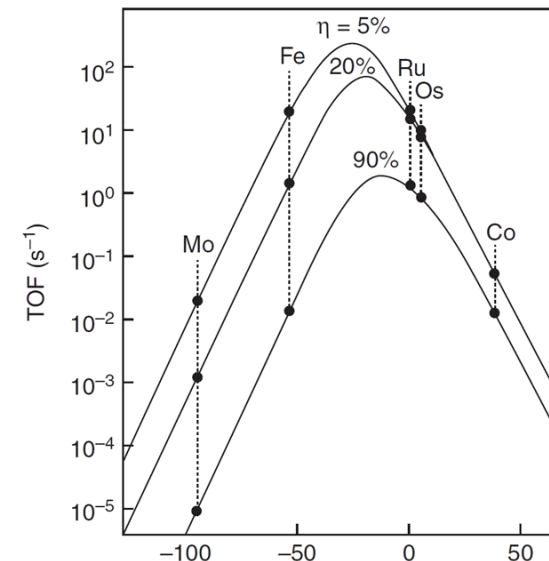
1) Dissociative chemisorption of starting materials



2) Reaction of adsorbed atoms

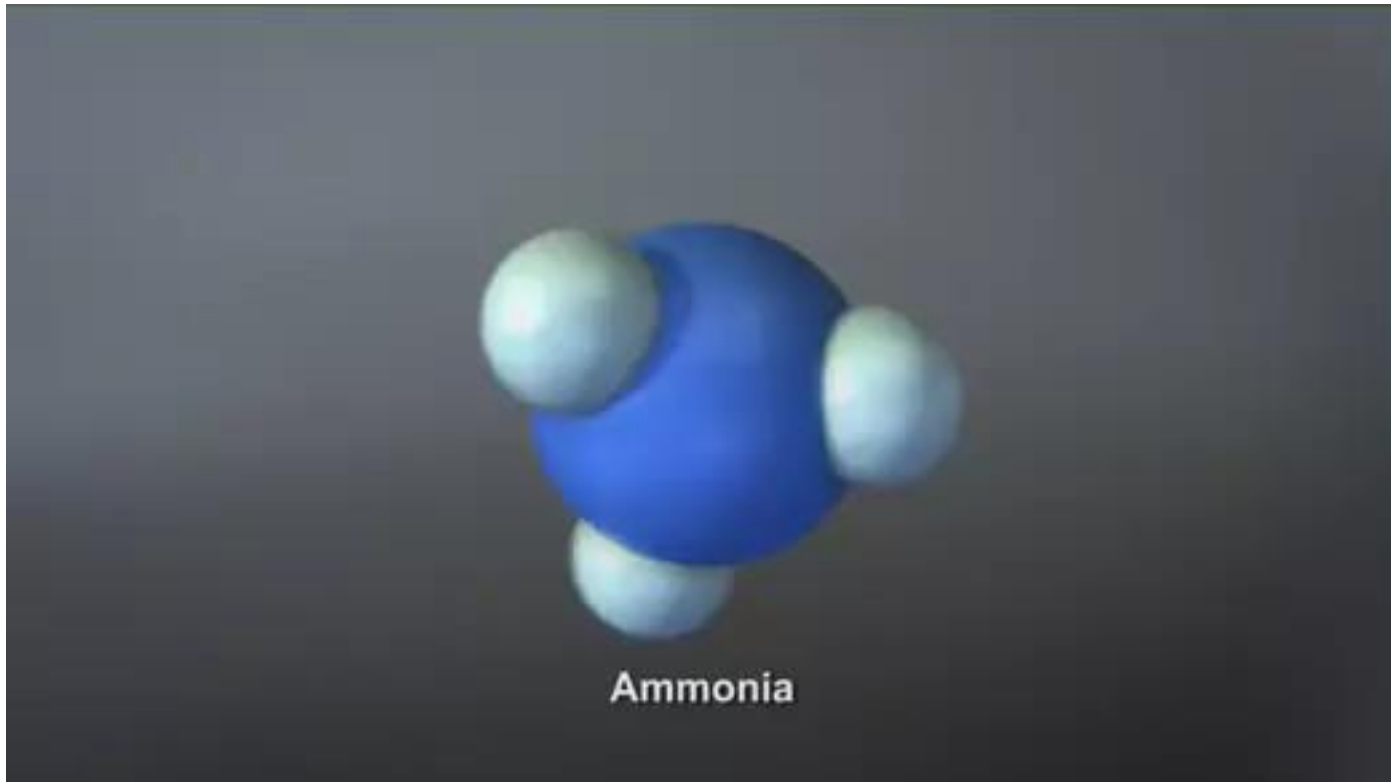


3) Desorption of product

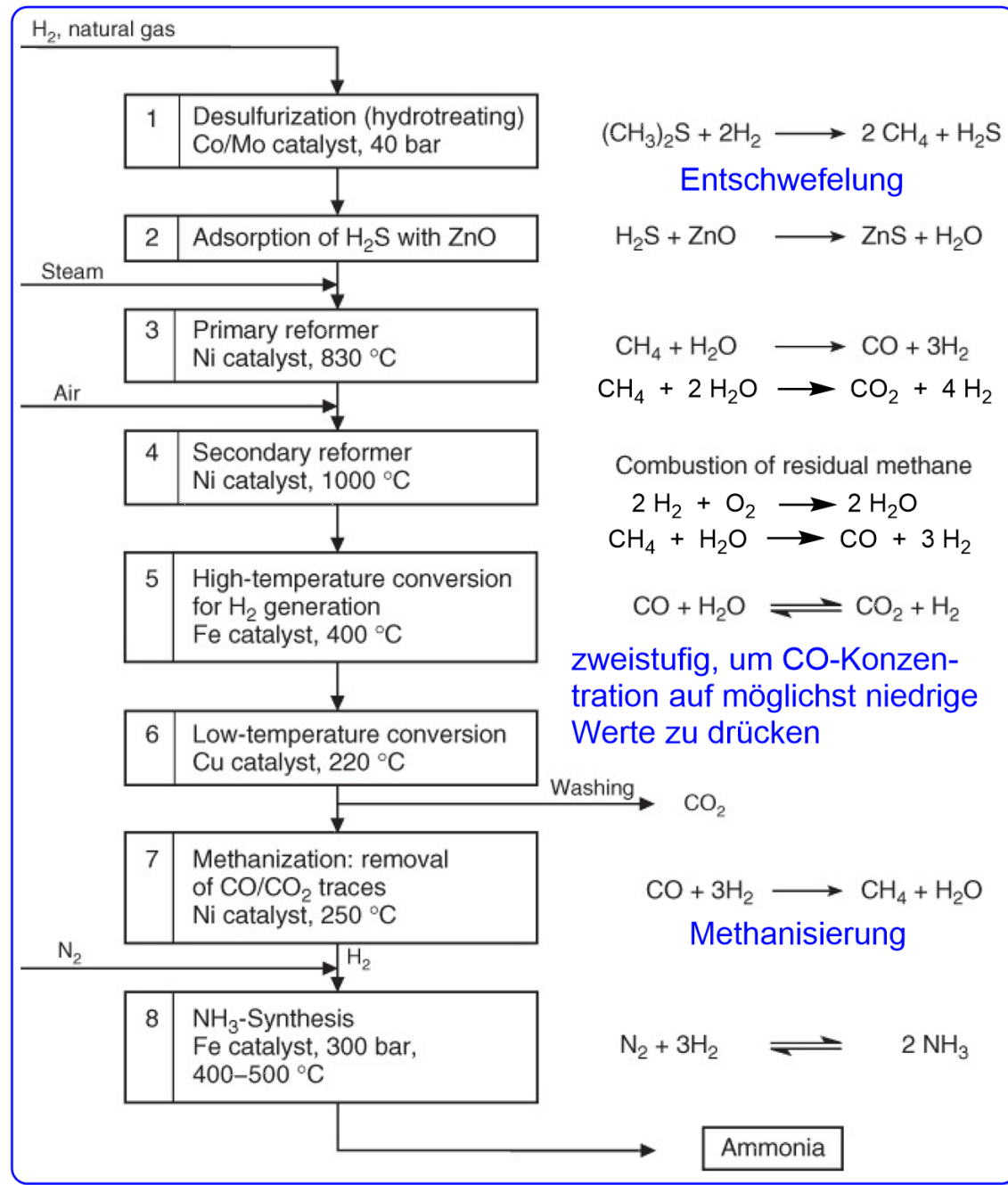


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

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

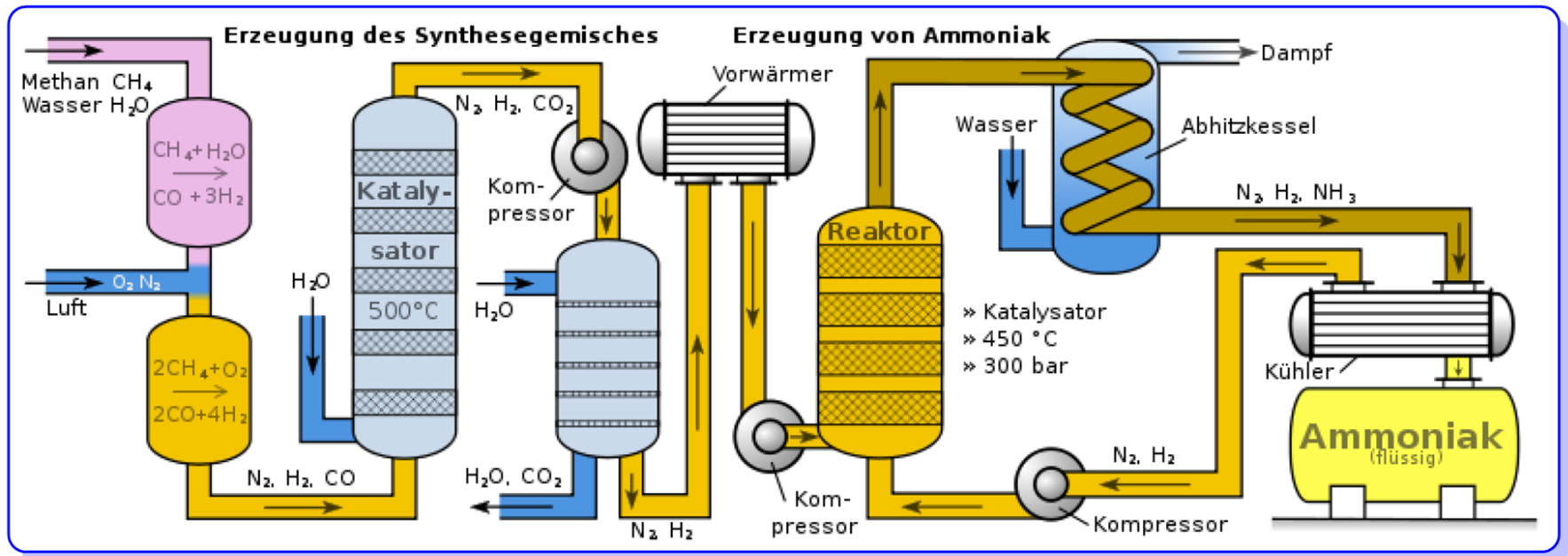


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

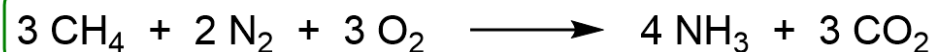


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

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



Gesamtgleichung der NH₃-Synthese:



Berechneter **Mindestbedarf** an **Energie**: **2 · 10⁷ kJ** pro Tonne NH₃.

Tatsächlicher Energieverbrauch von modernen Produktionsprozessen ausgehend von **Erdgas**: **3 · 10⁷ kJ** pro Tonne NH₃.

Moderne Anlagen produzieren bis zu **3000 Tonnen NH₃ am Tag**.

Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess

Schema der Apparatur, benutzt von Fritz Haber

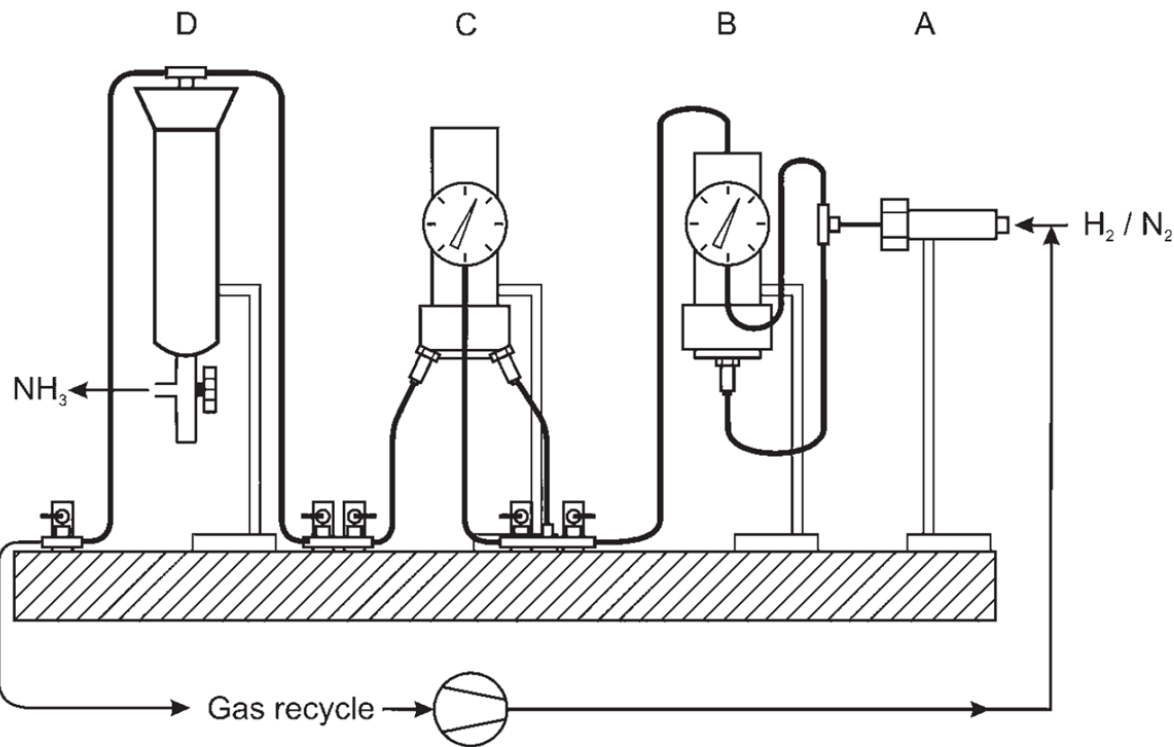
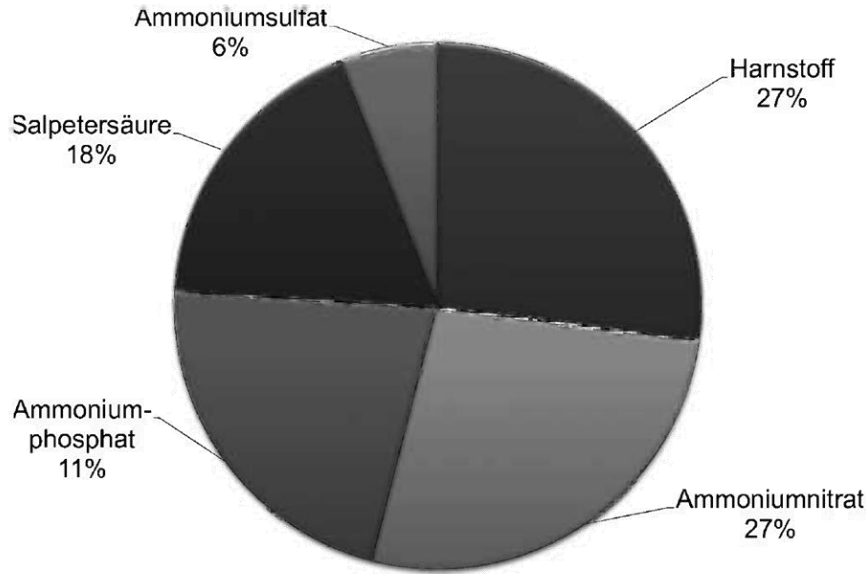


Figure 6.1.1 Schematic presentation of laboratory apparatus of *Fritz Haber* and his assistant *Robert Le Rossignol* for ammonia synthesis; the original can be seen in the German museum (Deutsches Museum), Munich, Germany. (A) Catalytic oxidation of traces of oxygen by hydrogen present in the feed gas 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

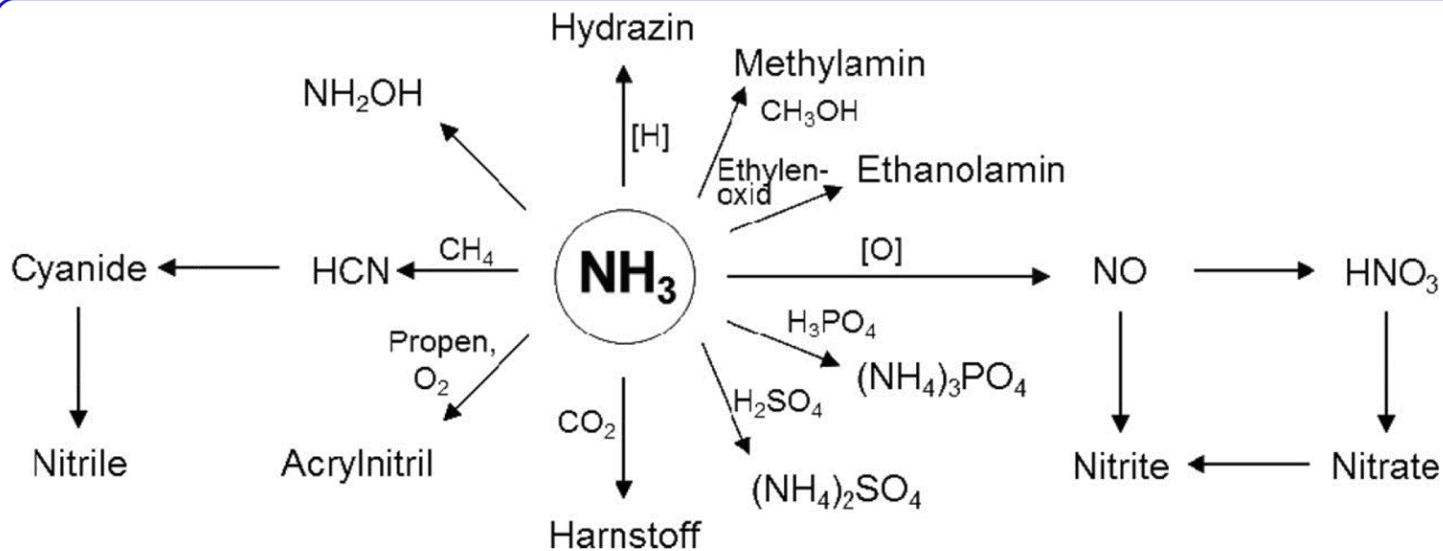


Heterogene Katalyse in der Industrie – Haber-Bosch Prozess



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

NH₃ ist ein **farbloses Gas** von charakteristischem, **stechendem, zu Tränen reizendem** Geruch; ist wesentlich **leichter als Luft**; Sdp.: -33.43 °C; Schmp.: -77.76 °C.

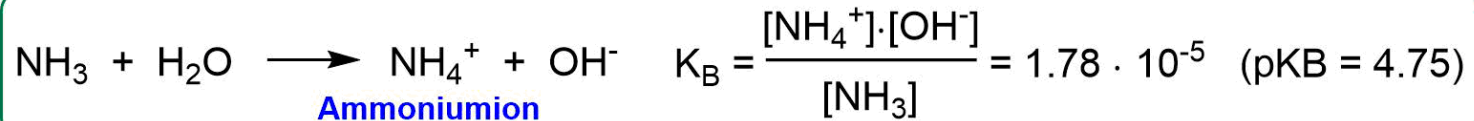
⇒ **Hohe Verdampfungsenthalpie** ⇒ Verwendung in der **Kälteindustrie**

⇒ **Sehr leicht löslich in Wasser** ⇒ Salmiakgeist.

⇒ NH₃ wird **von O₂** in Gegenwart eines **Katalysators zu NO oxidiert** ⇒ wichtig für die Synthese von **Salpetersäure (Ostwald-Verfahren)**.

⇒ Bildet (durch **Deprotonierung**) die Anionen **NH₂⁻** (Amid), **NH²⁻** (Imid) und **N³⁻** (Nitrid).

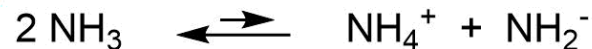
⇒ NH₃ ist eine **schwache Brönstedt Base**:



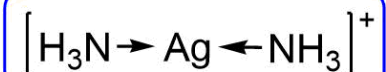
⇒ **NH₃-Gas** und **HCl-Gas** reagieren heftig miteinander unter Bildung **weißer Nebel**:



⇒ **Flüssiges NH₃** ist ein **polares Reaktionsmedium** ⇒ **Eigendissoziation**:



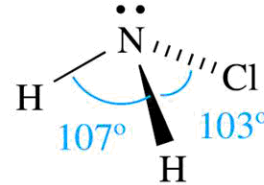
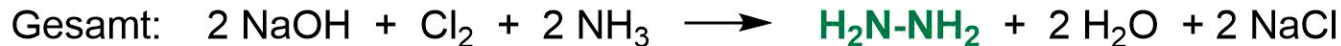
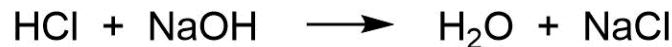
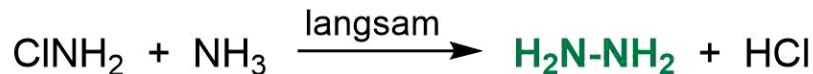
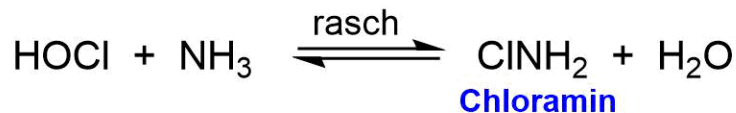
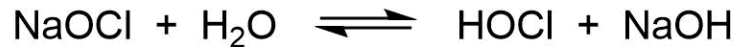
⇒ NH₃ ist ein **guter Ligand** für **weiche Metallionen** ⇒ löst AgCl auf:



Hydrazin

Industrielle Herstellung von Hydrazin:

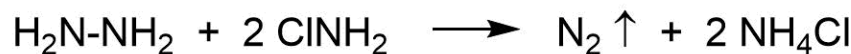
⇒ Aus **NH₃** durch **Oxidation** mit Natriumhypochlorit **NaOCl** in H₂O (**Raschig-Verfahren**):



Fritz Raschig
(1863-1928)

⇒ Letztendlich sind die **Ausgangsprodukte NaOH, Cl₂** und **NH₃**.

⇒ Bildung von **Chloramin** als **Zwischenstufe**; kann auch mit entstandenem Hydrazin reagieren; **katalysiert** durch Spuren von **Schwermetallionen**, z. B. **Cu²⁺**; unerwünschte Reaktion:



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

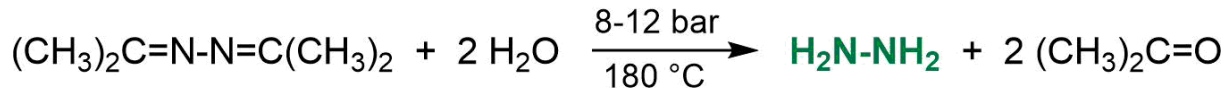
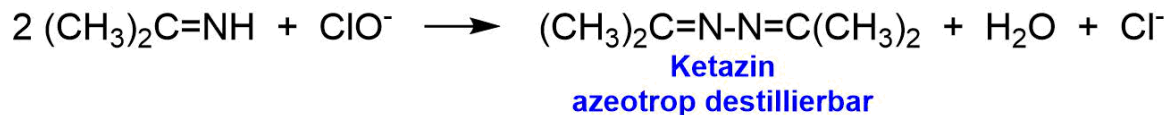
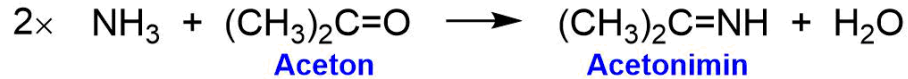
⇒ Gesamtausbeute **bis zu 70 %**.



Raschig-
Ringe

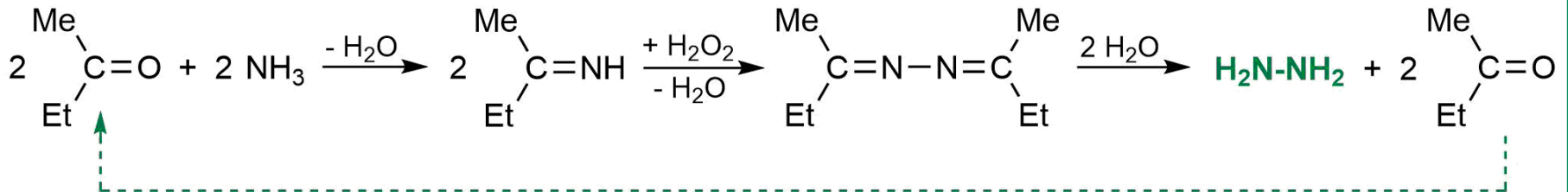
Hydrazin

⇒ **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**).

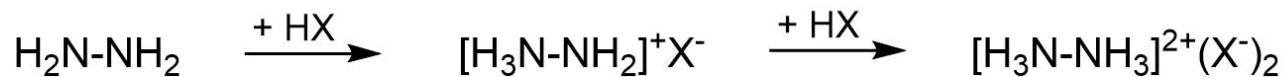
Hydrazin

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.

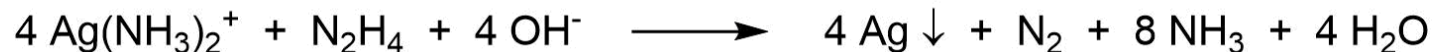
⇒ Bei **thermischer Belastung disproportioniert**, z. T. explosionsartig, in **N₂** und **NH₃**.
N₂H₄ ist eine **endotherme** Verbindung.

⇒ 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**.

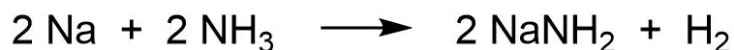
⇒ **Wasserfreies Hydrazin** und die Methylderivate **CH₃NH-NH₂** (MMH) und **(CH₃)₂N-NH₂** dienen als **Raketentreibstoffe**.

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 .

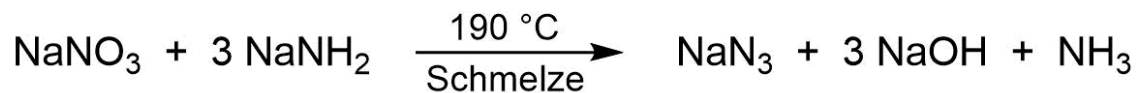
⇒ Herstellung von **NaN_3** ausgehend von N_2O (**Wislicenus-Prozess**):



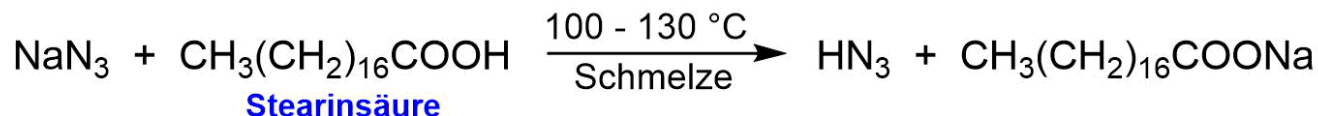
⇒ In der Praxis wird **trockenes N_2O über flüssiges NaNH_2** geleitet.

⇒ Weltjahresproduktion **2004: 250 Tonnen**.

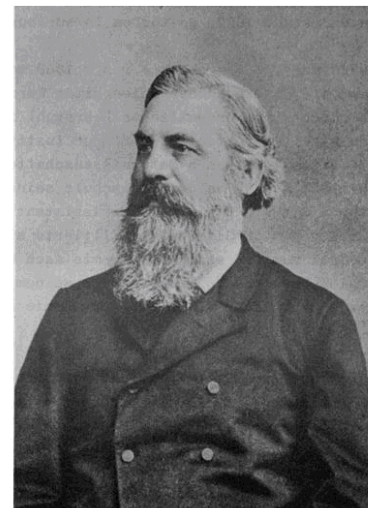
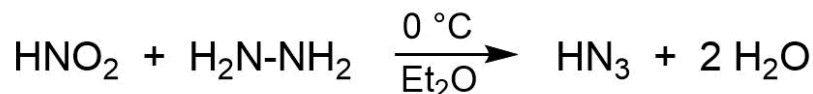
⇒ Aus Natriumnitrat **NaNO_3** und Natriumamid **NaNH_2** :



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



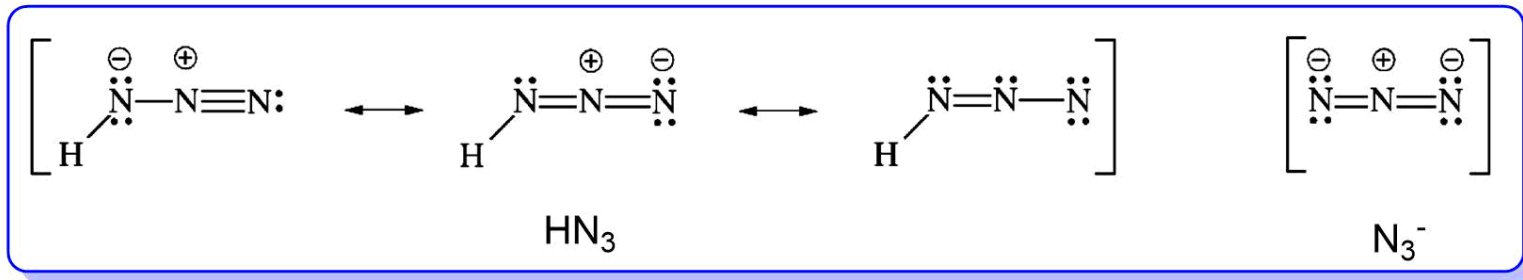
⇒ Aus **Hydrazin** mit **Salpetriger Säure**:



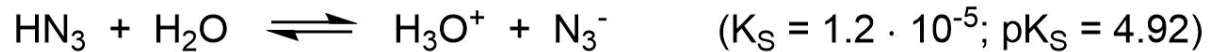
Johannes Wislicenus
(1835-1902)

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.



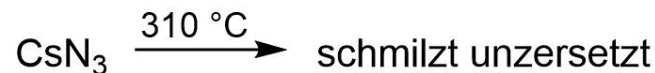
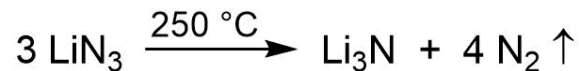
⇒ HN_3 ist eine **schwache Säure**:



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



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



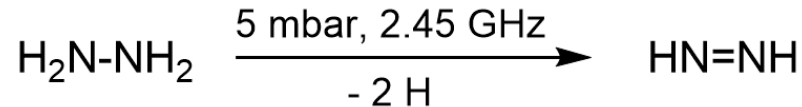
Verwendung: Alkalimetallazide ⇒ Herstellung von **spektralreinem N_2** .

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

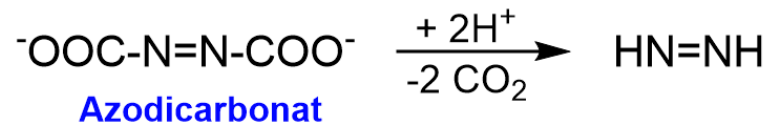
Diimin

Grundkörper aller organischer **Azoverbindungen** (Farbstoffe): **Diimin** $\text{HN}=\text{NH}$

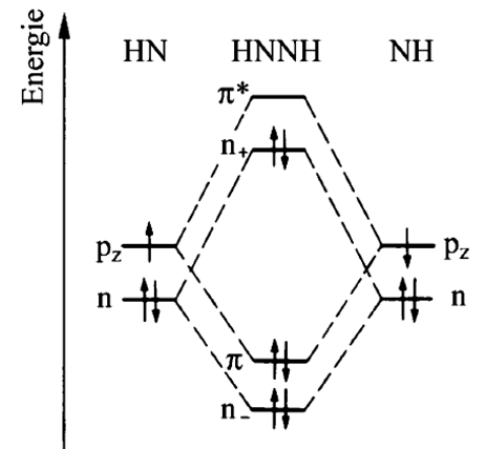
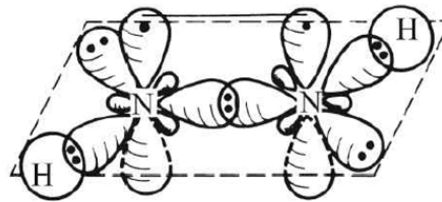
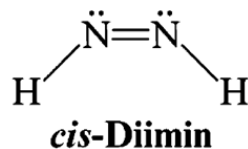
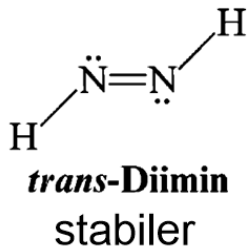
⇒ **Dehydrierung von Hydrazin** (Mikrowellenentladung); H_2N_2 wird bei tiefen Temperaturen kondensiert:



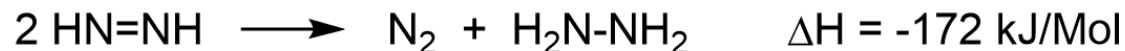
⇒ Durch **Protonierung** von **Azodicarbonat**; Lösungen in H_2O , Alkoholen oder CH_2Cl_2 :



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

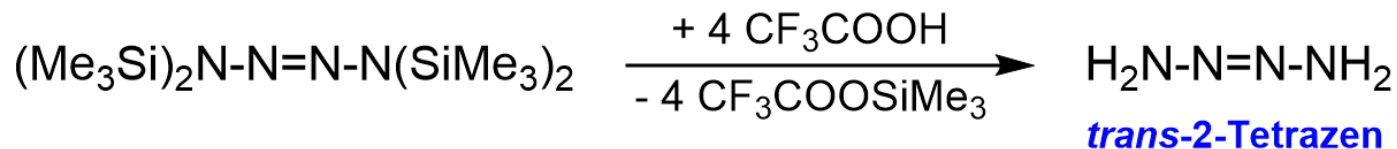


⇒ **Zersetzung** unter **Disproportionierung**



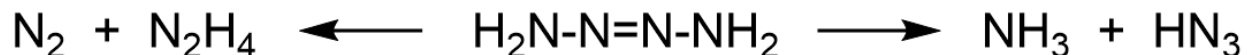
Tetrazen

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

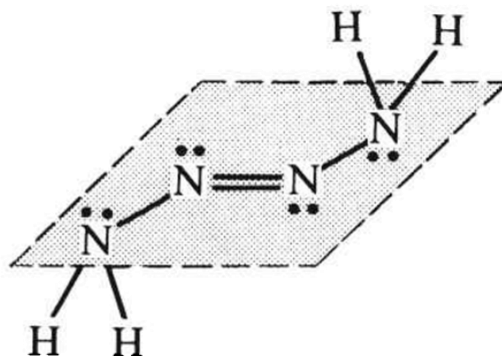


Farblose Nadeln, Reinigung durch **Sublimation bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$** , bei $< -30\text{ }^\circ\text{C}$ praktisch unbegrenzt haltbar, **Zersetzung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$** - gelegentlich **explosionsartig**.

Zersetzung unter **Disproportionierung**:



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



Oxide des Stickstoffs

Oxidationsstufe des Stickstoffs	Oxide NO _n		Oxide N ₂ O _n	
	Name	Formel	Formel	Name
+ I			N₂O	Distickstoffmonoxid Distickstoff(I)-oxid
+ II	Stickstoffmonoxid Stickstoff(II)-oxid	2NO ⇌ N₂O₂		Distickstoffdioxid Distickstoff(II)-oxid
+ III		NO + NO₂ ⇌ N₂O₃		Distickstofftrioxid Distickstoff(III)-oxid
+ IV	Stickstoffdioxid Stickstoff(IV)-oxid	2NO₂ ⇌ N₂O₄		Distickstofftetraoxid Distickstoff(IV)-oxid
+ V		NO₂ + NO₃ ⇌ N₂O₅		Distickstoffpentaoxid Distickstoff(V)-oxid
+ V ^{b)}	Stickstofftrioxid Stickstoff(V)-oxid	2NO₃ ⇌ N₂O₆		Distickstoffhexaoxid Peroxydistickstoff(V)-oxid

Oxide des Stickstoffs

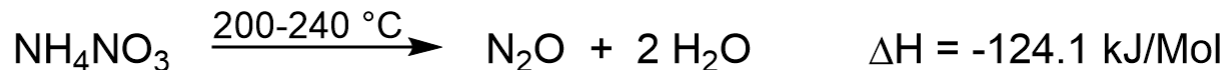
Alle Oxide des Stickstoffs sind **endotherme Verbindungen** mit **Ausnahme** von **festem N_2O_5** .

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
⇒ Name	Dinitrogen monoxide [†]	Nitrogen monoxide [†]	Dinitrogen trioxide	Nitrogen dioxide	Dinitrogen tetraoxide	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
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	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

[†] N_2O and NO are commonly called nitrous oxide and nitric oxide, respectively.

Distickstoffmonoxid (Lachgas)

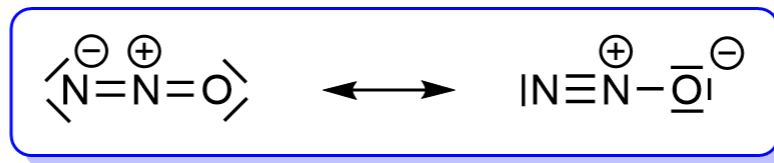
Technische Gewinnung von N_2O durch **thermische Zersetzung** von Ammoniumnitrat NH_4NO_3 oder eines 1:4-Gemisches aus NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei **200 - 240 °C**:



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

N_2O ist ein **farbloses Gas** mit schwach **süßlichem Geruch**, Schmp.: -90.86 °C, Sdp.: -88.48 °C; recht **gut löslich** in kaltes **Wasser**.

N_2O ist **linear** aufgebaut:



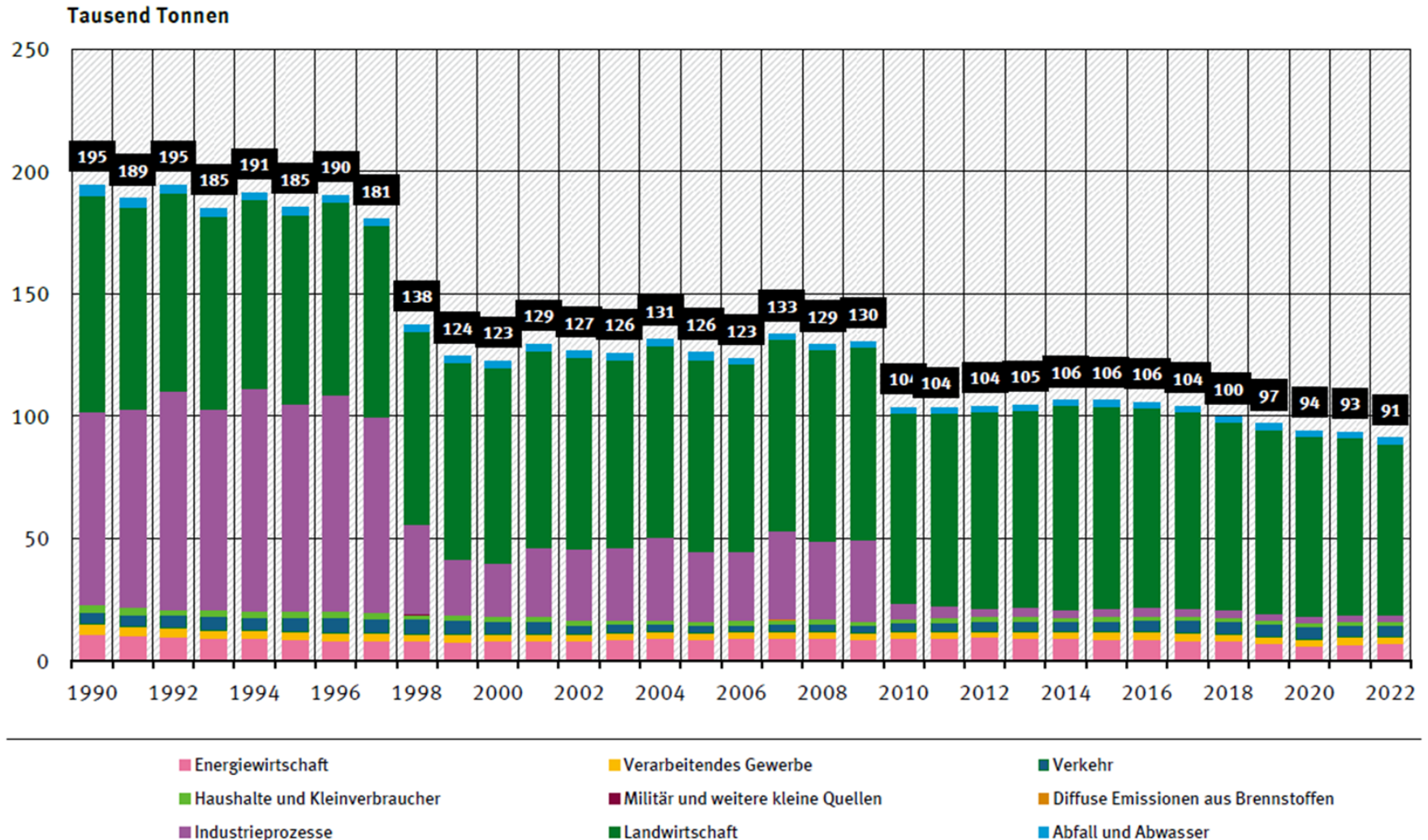
N_2O ist bei Raumtemperatur **recht inert**.

Physiologische Wirkung und Verwendung: in **geringen Mengen** \Rightarrow **rauschartiger Zustand**, krampfhafte **Lachlust** (Lachgas); im Gemisch mit O_2 als **Narkosegas**; **Treibgas** für Sprays (Schlagsahne, Speiseeis).

Distickstoffmonoxid (Lachgas)

N_2O ist ein **bedeutendes Treibhausgas**; Wirkung deutlich **größer** als die von CO_2 !

Distickstoffoxid-Emissionen nach Kategorien



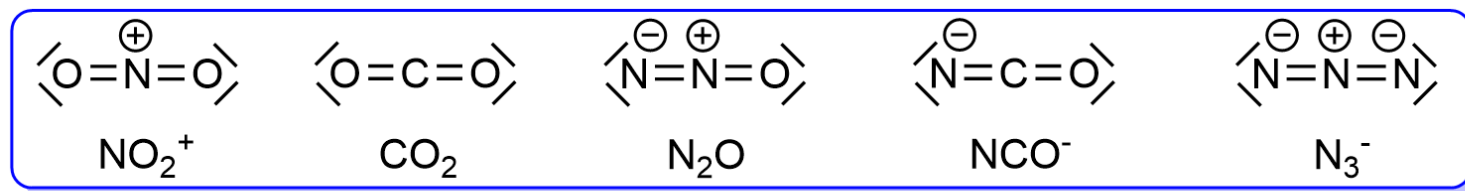
Emissionen ohne Landnutzung, Landnutzungsänderung und Forstwirtschaft
Verkehr: ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr
Haushalte und Kleinverbraucher: mit Militär und weiteren kleinen Quellen (u.a. land- und forstwirtschaftlichem Verkehr)

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

Isoelektronische und isostere Moleküle

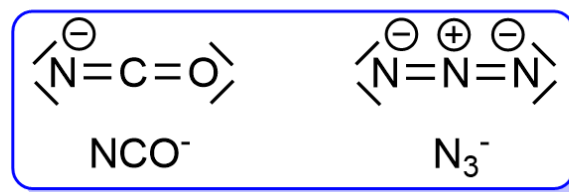
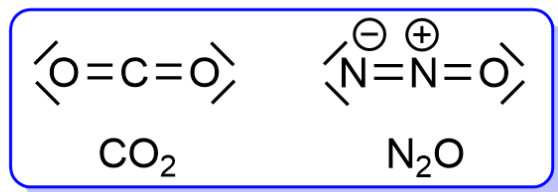
Moleküle, Ionen oder Formeleinheiten, die **gleiche Anzahl von Atomen**, **gleiche Anordnung der Atome**, **gleiche Zahl von Valenzelektronen** und **gleiche Anordnung der Valenzelektronen** aufweisen, bezeichnet man als **isoelektronisch (isovalenzelektronisch)**.

Beispiele: Teilchen mit 16 Valenzelektronen



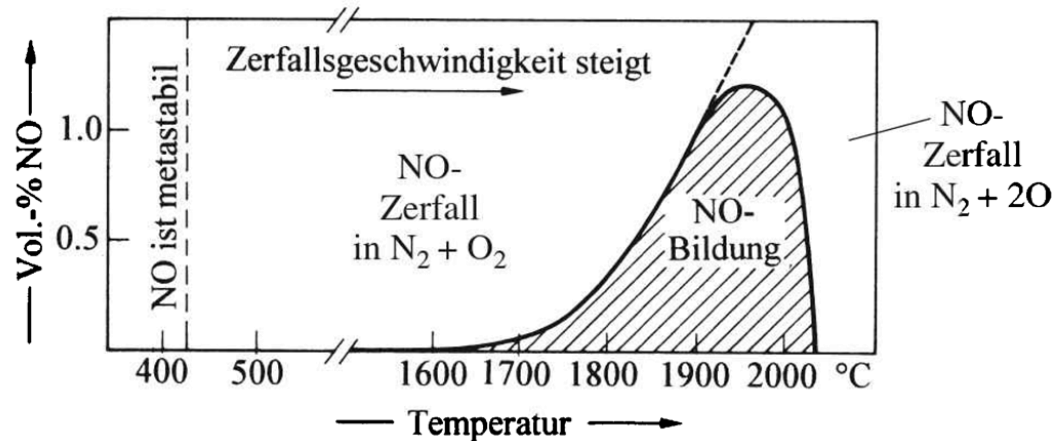
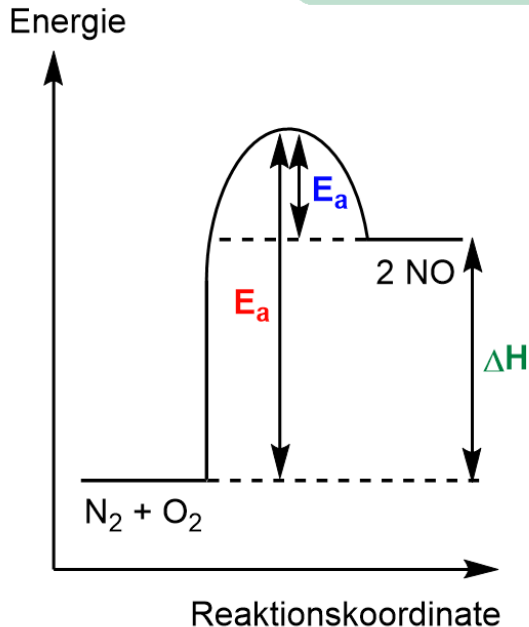
Moleküle, Ionen oder Formeleinheiten, welche **zusätzlich** auch die **gleiche Summe der Kernladungen** aufweisen, werden als **isoster** bezeichnet.

Beispiele:



Stickstoffmonoxid

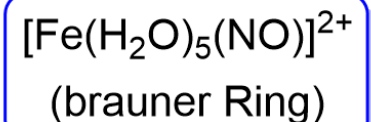
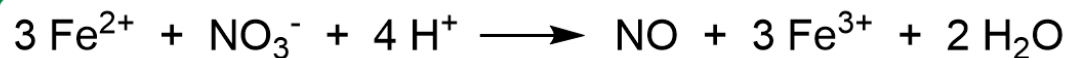
NO ist eine **stark endotherme** Verbindung; **aus** den **Elementen** nur mit **schlechter Ausbeute** zugänglich:



Grosstechnische Synthese durch katalytische **Verbrennung** von **NH₃**:



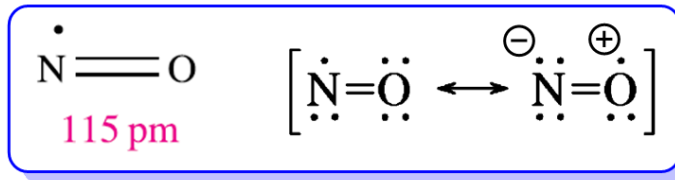
Im **Labor**: durch **Reduktion** von **NO₃⁻** mit **Fe²⁺** (**Ringprobe**):



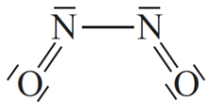
Stickstoffmonoxid

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

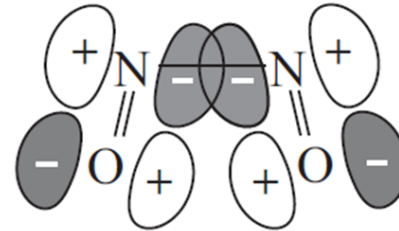
⇒ **Radikal**, **dimerisiert** erst bei **tiefen Temperaturen**.



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

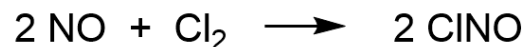
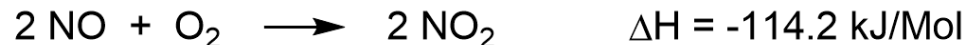


$d(\text{NN}) = 227.7 \text{ pm}$
 $d(\text{NO}) = 115.5 \text{ pm}$
 Winkel(ONN) = 97.9°



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

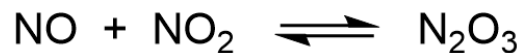
NO ist ein **Reduktionsmittel** ⇒ gibt das ungepaarte Elektron gerne ab und bildet **NO⁺**:



Nitrosylchlorid

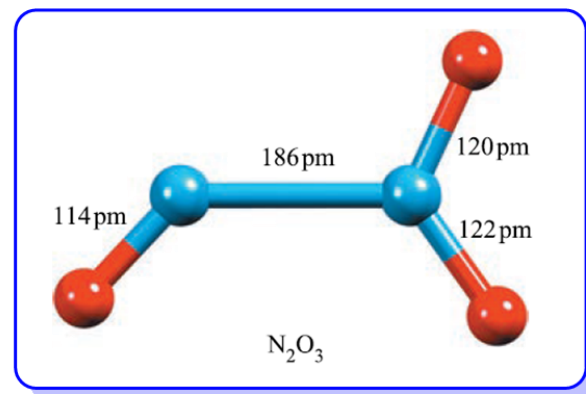
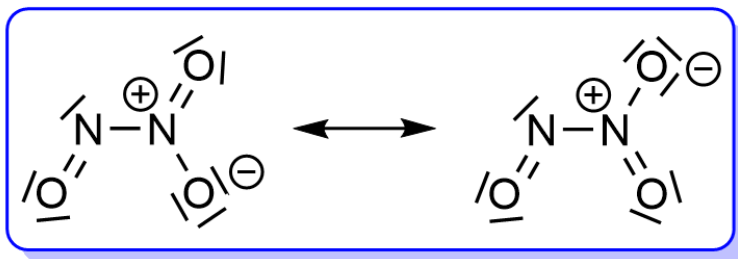
Distickstofftrioxid

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

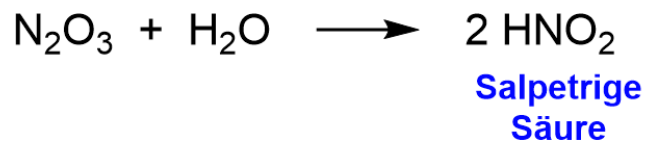


Nur bei **tieften Temperaturen beständig**; **tiefblaue Flüssigkeit**; bei -100.7 °C **blassblauer kristalliner Festkörper**; löst sich in organischen Lösemitteln mit blauer Farbe.

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



N₂O₃ ist das **Anhydrid** der **Salpetrigen Säure**:



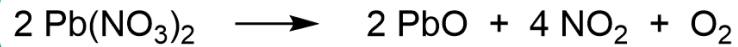
Stickstoffdioxid

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

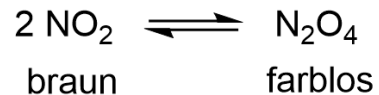
Im **Labor**: \Rightarrow durch **Oxidation** von **Kupfer** mit **konz. Salpetersäure**:



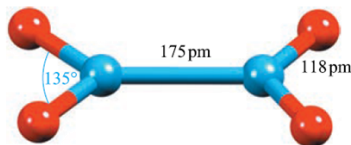
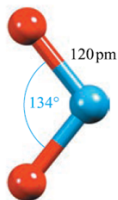
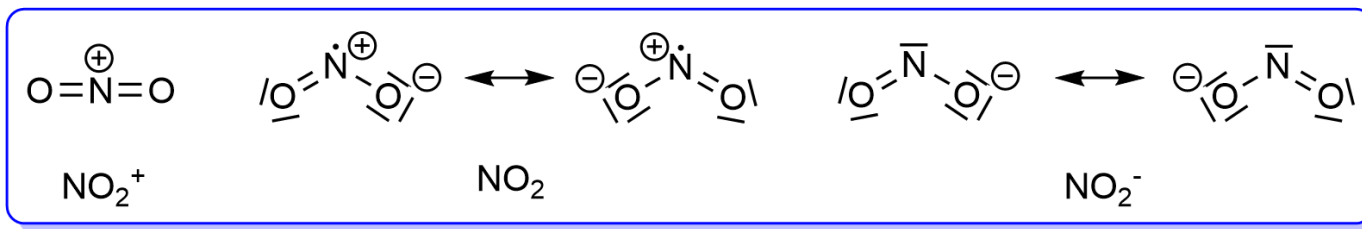
\Rightarrow durch Erhitzen von **Schwermetallnitraten** im **O₂-Strom**:



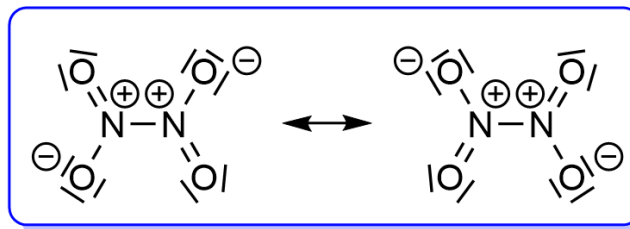
Rotbraunes, charakteristisch riechendes, **korrosives**, **giftiges Gas**; lässt sich **leicht verflüssigen** \Rightarrow Dimerisierung zu **N₂O₄**:



NO₂ ist **gewinkelt**; daraus abgeleitetes **NO₂⁺ (Nitryl) Kation** (Abgabe von einem Elektron) ist **linear**, Anion **NO₂⁻ (Nitrit-Anion)** (Aufnahme eines Elektrons) ist **gewinkelt**:



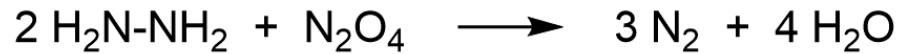
N₂O₄ ist planar.



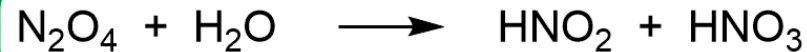
Stickstoffdioxid

NO_2 ist ein kräftiges **Oxidationsmittel**.

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



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



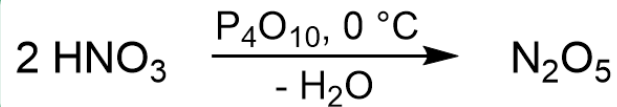
Verwendung von NO_2 : \Rightarrow **Oxidationsmittel** für Raketentreibstoffe.

\Rightarrow **Nitrierungsmittel**.

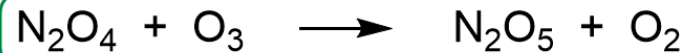
\Rightarrow Grosstechnische **Gewinnung von HNO_3** .

Distickstoffpentoxid

Herstellung durch **Entwässern** von HNO_3 mit P_4O_{10} (**Anhydrid der Salpetersäure**):

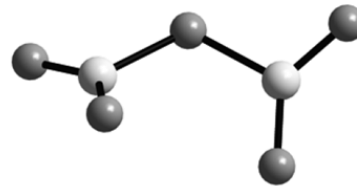
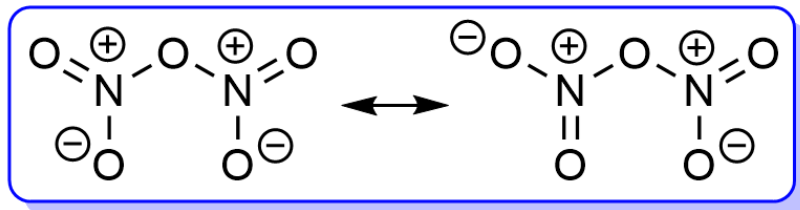


Reines N_2O_5 durch **Oxidation** von N_2O_4 mit **Ozon**:



N_2O_5 bildet **farblose**, an Luft **zerfließende**, bei 32.4°C **sublimierbare** Kristalle

In der **Gasphase** liegt N_2O_5 **molekular** vor; im **festen Zustand** liegt es **ionisch** als **$[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$** (Nitronium Nitrat) vor:



$d(\text{NO}) = 118.8 \text{ pm}$ (terminal)

$d(\text{NO}) = 149.8 \text{ pm}$ (Brücke)

Winkel (NON) = 111.8°

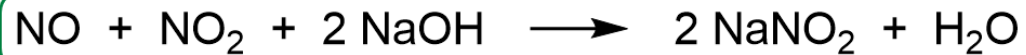
NO_3 -Einheiten **planar**; um 133° gegeneinander verdreht.

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

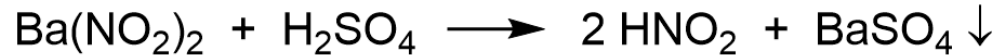
Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

Salpetrige Säure HNO_2 :

- ⇒ Nur in **verdünnter 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**:



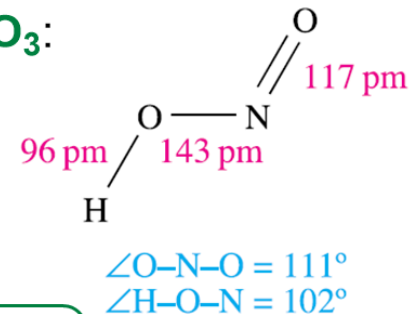
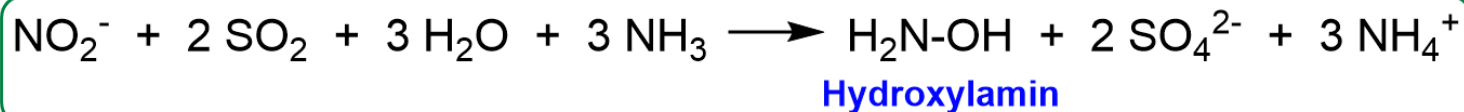
- ⇒ Eine **wässrige Lösung** von HNO_2 wird aus einem **Metallnitrit** durch **Ansäuern** in der **Kälte** erhalten:



- ⇒ HNO_2 **disproportioniert** in Wasser unter Bildung von **NO** und **HNO₃**:



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



Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

Salpetersäure HNO_3 :

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

Konzept: **$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{Reaktion mit Wasser} \rightarrow \text{HNO}_3$** .

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.



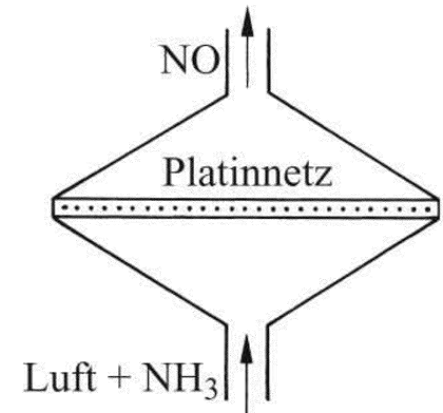
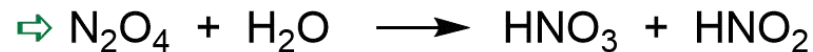
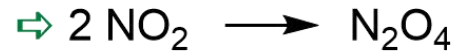
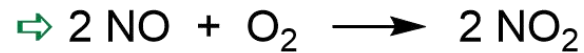
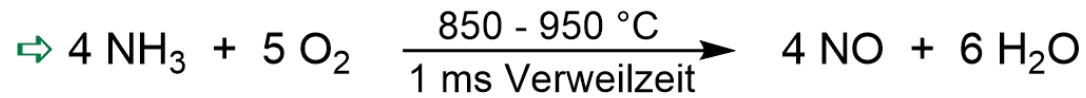
Frederic Kuhlmann
(1803-1881)

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.



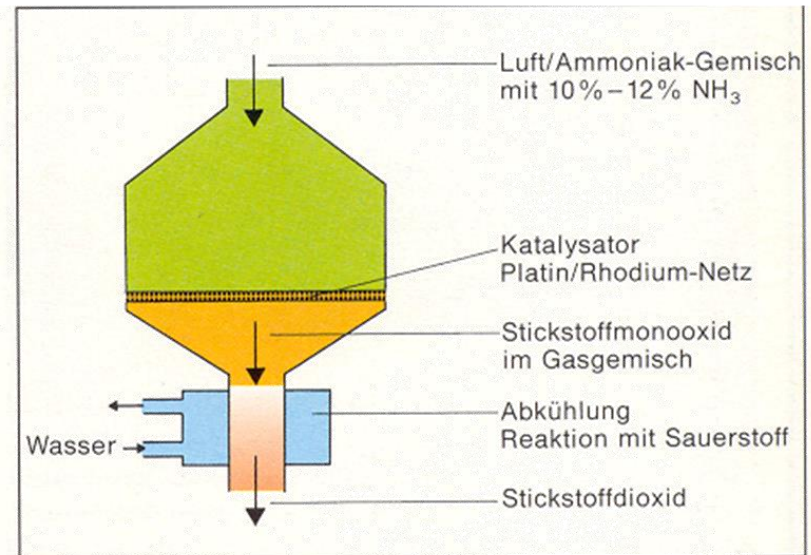
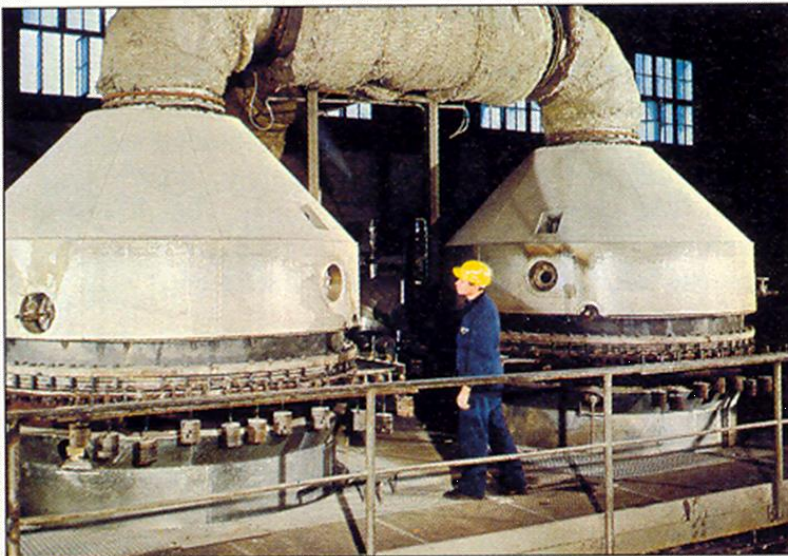
Wilhelm Ostwald
(1853-1932)

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs



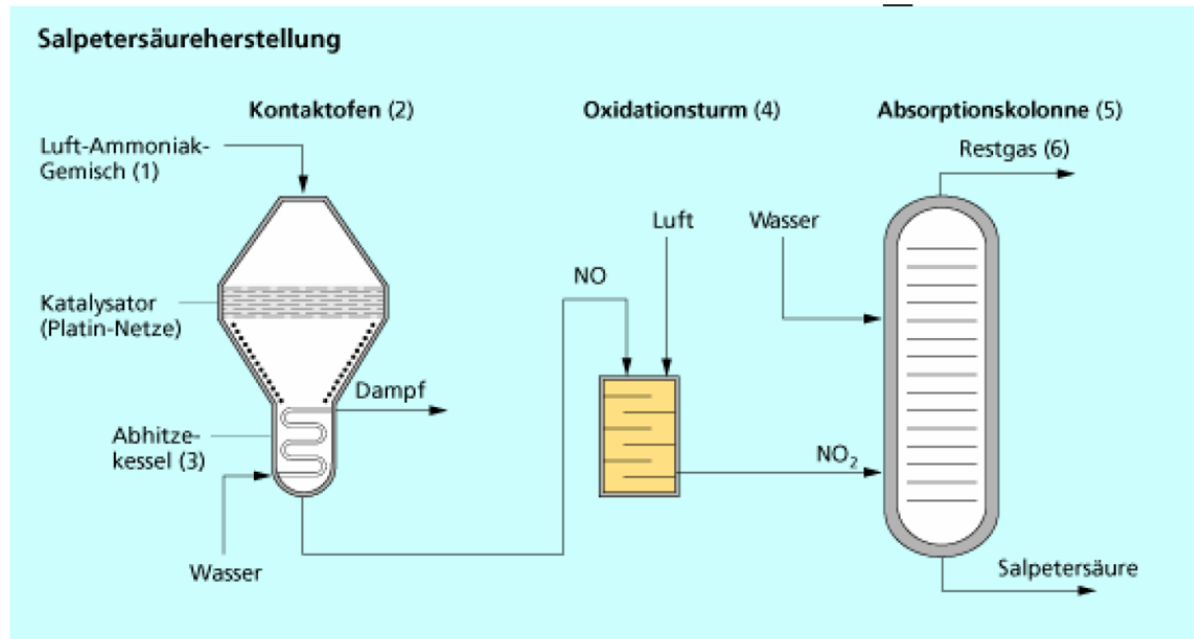
Katalysator: Netze aus **Pt** mit **5-10 % Rh** (höhere mechanische Stabilität; **Standzeit** bis zu **12 Monaten**).

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



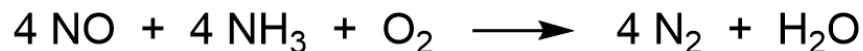
Ammoniak-Verbrennungsanlage zur Herstellung von Salpetersäure nach dem OSTWALD-Verfahren

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

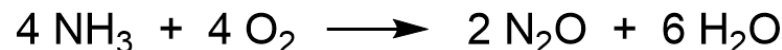


⇒ N_2O_4 wird dann **mit Wasser** zu **HNO_3** umgesetzt; **langsamer** Prozess.

⇒ **Restgas** enthält **NO**; wird durch **Komproportionierung** mit **NH_3** auf **< 50 ppm** reduziert:

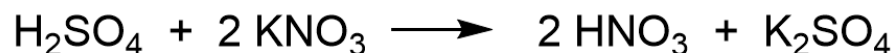


⇒ Ein **Nebenprodukt** der Synthese ist **N_2O** (2 %):



⇒ Die hergestellte **HNO_3** hat eine **Konzentration bis 60 %**.

Reine HNO_3 : aus **H_2SO_4** und **KNO_3** und anschliessender **Vakuumdestillation**:

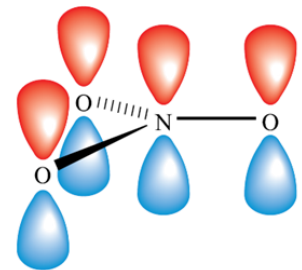
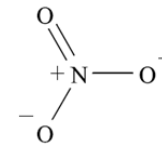
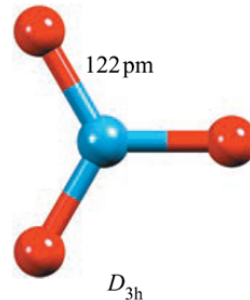
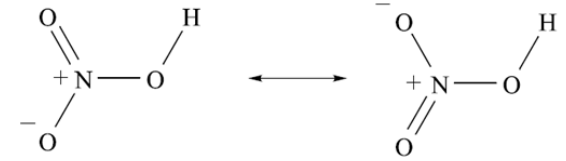
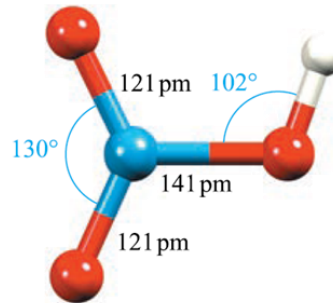
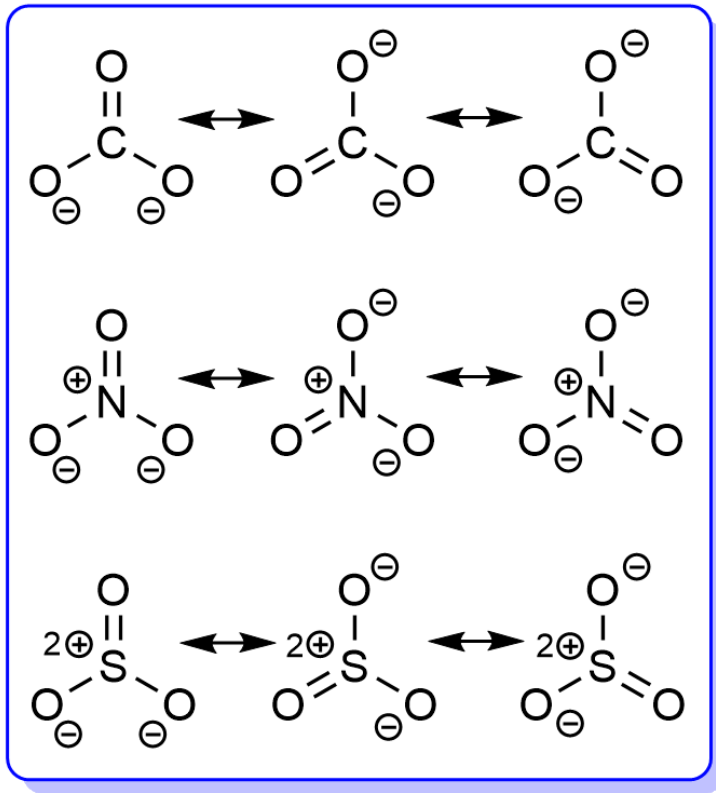


Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

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

Wasserfreie HNO_3 : farblose Flüssigkeit, Schmp.: $-41.6\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp.: $82.6\text{ }^\circ\text{C}$.

"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**.

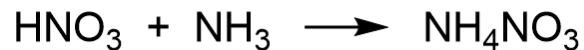
Königswasser: **1:3** Gemisch von **konz. HNO_3** und **konz. HCl** \Rightarrow **löst** sogar **Gold** auf
 \Rightarrow **"aqua regia"** \Rightarrow entwickelt **aktives Chlor** und **Nitrosylchlorid**:



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 %**.