

# Der Stickstoff-Kreislauf der Erde

Simone Flechsig, WS 01/02; Thomas Bindig, WS 16/17

## Gliederung

1	Luft-Stickstoff-Fixierung.....	2
1.1	Biologisch.....	2
1.2	Technisch.....	3
1.3	Atmosphärisch.....	3
2	Nitrifikation.....	3
3	Ammonifikation.....	3
4	Denitrifikation.....	4
5	Weitere Stickstoff-Freisetzungsprozesse .....	4
6	Jährliche Bilanz .....	4
7	Anthropogene Umwelt-Schäden.....	5
8	Versuche .....	5
8.1	Stickstoff-Nachweis in der Luft .....	5
8.2	Nachweis von Nitrat durch die Ring-Probe.....	6
8.3	Lachgas-Nachweis .....	7
8.4	Sprengstoff: Ammoniumnitrat .....	7

**Einstieg 1:** Der Gesamt-Stickstoff-Gehalt der Erde beläuft sich auf  $10^{15}$  Tonnen und findet sich zu 99% in der Atmosphäre (78% der Luft). Weniger als 1% kommt, vor allem als Salpeter bzw. Chilesalpeter, gebunden in der Lithosphäre vor, der Rest verteilt sich auf Hydrosphäre und Biosphäre. Stickstoff ist Bestandteil der Aminosäuren, der DNS sowie Vitaminen und daher unverzichtbar für alle Lebewesen!

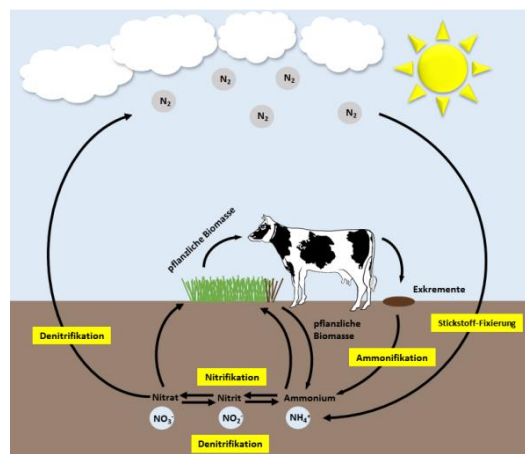


Abb. 1: Übersicht Stickstoff-Kreislauf

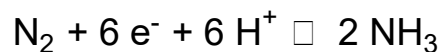
**Einstieg 2:** In den 60er Jahren stellten die DDR und die Bundesrepublik ihre Landwirtschaft auf Massen-Produktion um. Landwirte verwendeten nun große Mengen an Dünger um einen möglichst großen Betrag in Gütern zu erzielen. Die Mineral-Dünger bestanden hauptsächlich aus Phosphat und Nitrat, welche ins Grund-Wasser und damit in Seen gelangten. Dort beeinflussten die Minerale den empfindlichen Stickstoff-Kreislauf des Sees so stark, dass diese „kippten“ und sich so ein grünes, lebensfeindliches Ökosystem verwandelten. Wie beeinflussen Dünger den Stickstoff-Kreislauf von Seen und was für Möglichkeiten bieten sich an um dieses wertvolle Ökosystem zu erhalten?

# 1 Luft-Stickstoff-Fixierung

## 1.1 Biologisch

Von allen Lebewesen der Erde sind ausschließlich Prokaryonten zur Stickstoff-Fixierung befähigt. Diese Bakterien (z. B. Azotobacter) und Blaualgen kommen freilebend oder symbiontisch (z. B. Rhizobium) mit Pflanzen vor. Alle anderen Lebewesen sind N-heterotroph und müssen Stickstoff über die Nahrung aufnehmen. Die Fixierung von Luft-Stickstoff ist aufgrund der stabilen Dreifach-Bindung von N<sub>2</sub> ein extrem energie-aufwendiger, endergonischer Prozess (946 kJ/mol), den die Mikro-Organismen mit einem speziellen Nitrogenase-Enzymkomplex katalysieren. Es handelt sich um eine Reduktion von N<sub>2</sub>(0) zu Ammoniak N(III):

Teil-Gleichung Reduktion:



Der Ammoniak wird entweder in eigene Aminosäuren eingebaut oder an die Pflanzen-Zellen abgegeben.



Abb. 2: Stickstoff-Fixierende Blaualgen [9, 10]

**EXKURS:** Die Blaualge *Anabaena* (rechts) ist symbiontisch mit dem Wasserfarn *Azolla*, welcher auf indischen Reis-Feldern mitkultiviert wird. Auf diese Art und Weise können ohne zusätzliche Düngung mehrere Ernten pro Jahr eingeholt werden.

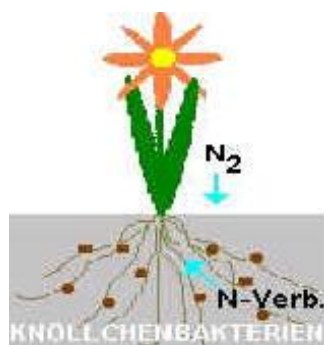
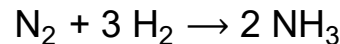


Abb. 3: Rhizobium-Symbiose (Knöllchen-Bakterien) bei Leguminosen (Schmetterlingsblütler/Hülsen-Früchte) [7, 8]

*EXKURS: Die Infektion der Wurzeln erfolgt durch im Boden freibewegliche Rhizobien, die ihren Symbionten chemotaktisch finden. Bei Kontakt krümmen sich die Wurzel-Haare ein, die Rinden-Zellen vergrößern und vervielfachen sich, so dass Knöllchen-Bildung erfolgt in denen sich die Bakterien in Bakteroiden umwandeln und festsetzen. Der über die Nitrogenase erzeugte Ammoniak wird an die Pflanzen-Zellen abgegeben und hier in Aminosäuren eingebaut.*

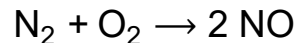
## 1.2 Technisch

In der Technik wird Luft-Stickstoff nach dem **Haber-Bosch-Verfahren** fixiert. Der hohe Energie-Aufwand ist hier aus der Synthese-Temperatur von 500°C, dem Druck von 450 bar und dem Katalysator-Einsatz ersichtlich. Der Reduktionsvorgang ist im Prinzip derselbe:



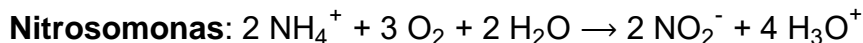
## 1.3 Atmosphärisch

Bei Blitz-Schlag oder Verbrennungen entstehen aus Luft-Stickstoff und Luft-Sauerstoff Stickoxide, welche mit Wasser und Sauerstoff zu Salpetersäure weiterreagieren, die als „saurer Regen“ in den Boden kommt.



## 2 Nitrifikation

Pflanzen sind zwar in der Lage Ammonium aufzunehmen, bevorzugen jedoch Nitrate, da beim Ionen-Austausch der Boden sonst angesäuert würde. Nitrosomonas und Nitrobacter, wiederum Bakterien, oxidieren in einem zweistufigen aeroben Prozess unter Energie-Gewinnung Ammonium(-III) über die Stufe des Nitrits(+III) zu Nitrat (+V):



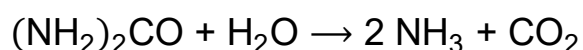
Auch der Ammoniak aus dem Haber-Bosch-Verfahren wird Großteils in nitrathaltige Düngemittel umgesetzt.

## 3 Ammonifikation

Das nun von den Pflanzen aufgenommene Nitrat(+V) wird durch assimilatorische Nitrat-Reduktion in organische Verbindungen, wie Proteine(-III) umgesetzt und damit vorübergehend dem biologischen Pool entzogen:



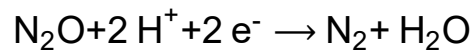
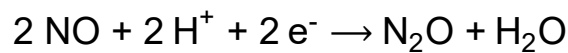
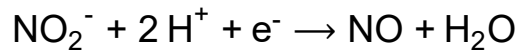
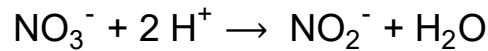
Über Primär- und Sekundär-Konsumenten werden diese als Exkremente, Harnstoff, Kadaver oder Humus wieder freigesetzt und von Destruenten (Zersetzer wie Pilze, Bakterien u. a.) durch Hydrolyse in Ammonium-Verbindungen umgewandelt, welche dann erneut zur Aufnahme zur Verfügung stehen:



Damit ist der biologische Stickstoff-Kreislauf geschlossen.

## 4 Denitrifikation

Allerdings gibt es einen der Nitrifikation entgegen gesetzten Prozess, bei dem Bakterien (z. B. Flavobacterium) unter anaeroben Bedingungen Nitrate oxidativ veratmen, um Sauerstoff zu gewinnen. Dabei wird wieder elementarer Stickstoff freigesetzt und gelangt zurück in die Atmosphäre.



## 5 Weitere Stickstoff-Freisetzungsprozesse

Auch bei der Nitrifikation und Ammonifikation gehen 10% durch unvollständige Reaktionen als  $\text{N}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  in die Atmosphäre verloren. Industrielle Verbrennungen und Abgase führen weitere beträchtliche Mengen an (oft schädlichen, da reaktiven) Stickstoff-Verbindungen in die Atmosphäre ein. Hinzu kommen noch natürliche Ausstöße durch Vulkane.

## 6 Jährliche Bilanz

Eintrag		Verlust	
Gewitter	30 Mio. t	Abgase/Verbrennungen	20 Mio. t
Dünge-Mittel	80 Mio. t	Nitrifikation/Ammonifikation	20 Mio. t
biologische Fixierung (Mikro-Organismen)	175 Mio. t	Denitrifikation	210 Mio. t
<b>Gesamt</b>	<b>285 Mio. t</b>	<b>Gesamt</b>	<b>250 Mio. t</b>

Damit ändert sich der jährliche Stickstoff-Gehalt der Atmosphäre kaum, da der Umsatz zwischen  $10^8 - 10^9$  Tonnen liegt, was gerade mal ein Millionstel des Gesamt-Stickstoff-Gehalts der Atmosphäre ausmacht.

## 7 Anthropogene Umwelt-Schäden

Trotz dieser vermeintlich geringen Mengen führt insbesondere die industrielle Stickstoff-Umsetzung zu massiven Umwelt-Problemen. Die Tabelle soll hierüber einen Überblick geben:

reaktive Stickstoff-Verbindung		Entstehung/Herkunft	Auswirkung
Stickstoffmonoxid Stickstoffdioxid (nitrose Gase)	NO NO <sub>2</sub>	Abgase/Verbrennung	saurer Regen Wald-Sterben Ozon-Bildung Ozon-Loch
Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Überdüngung Auswaschung	Eutrophierung Lebensmittel-Belastung Grundwasser-Belastung
Ammoniak Ammoniumsalze	NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ausgasung/Auswaschung von Gülle/Mist	Eutrophierung saurer Regen
Distickstoffmonoxid (Lachgas)	N <sub>2</sub> O	Überdüngung Ausgasung	Treibhaus-Effekt Ozon-Abbau

*EXKURS: Bisher wurde Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub> hauptsächlich für den Treibhaus-Effekt verantwortlich gemacht. Lachgas N<sub>2</sub>O ist aber inzwischen immerhin zu 5% mitbeteiligt. Aufgrund der im Moment jährliche Lachgas-Zunahme von 3,8 Mio. t wird dieser Anteil noch steigen. Zudem absorbiert ein N<sub>2</sub>O-Molekül 200x so viel Infrarot-Strahlung wie ein CO<sub>2</sub>-Molekül und hat eine Verweildauer von 100 Jahren in der Atmosphäre.*

*EXKURS: Um die Eutrophierung von Gewässern zu vermeiden bieten sich unterschiedliche Maßnahmen an. So können denitrifizierende Mikro-Organismen eingesetzt werden um übermäßige Nitrate in Gewässern zu Luft-Stickstoff umzuwandeln. Auch wirkt eine ausreichende Klärung von Abwasser und die Begrenzung von Vieh-Beständen im Umfeld sich positiv auf die Nitrat-Bilanz eines Gewässers aus.*

## 8 Versuche

### 8.1 Stickstoff-Nachweis in der Luft

**Zeit:** 5 Minuten

**Material:**

- Universal-Indikator-Papier
- Brenner, Feuerzeug

**Chemikalien:**

- **Lithium**
- **VE-Wasser**

CAS-Nr.: 7439-93-2



Gefahr

H260, H314

EUH014

P233, P231+P323, P280,

P305+P351+P338, P370+P378+P422

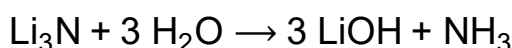
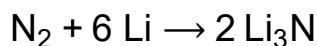
**Durchführung:** Ein Stück Lithium auf Magnesia-Rinne in der Brenner-Flamme entzünden, wegnehmen und an der Luft verbrennen lassen. Nach dem Erkalten einen Wasser-

Tropfen darauf geben und mit angefeuchtetem Indikator-Papier die einsetzende Ammoniak-Entwicklung nachweisen.

**Beobachtung:** Blau-Färbung des Indikator-Papiers

**Deutung:** Bei der Verbrennung des metallischen Lithiums an der Luft (enthält 78% N<sub>2</sub>), ist eine stickstoffhaltige Verbindung (Lithiumnitrid) entstanden, welche mit Wasser basisch reagiert.

**Reaktionsgleichungen:**



**Quelle:** Prof. Alt, LS Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth

## 8.2 Nachweis von Nitrat durch die Ring-Probe

**Zeit:** 5 Minuten

**Material:**

- Reagenzglas

**Chemikalien:**

- **Schwefelsäure** (konz.)

w= 96%

CAS-Nr.: 7664-93-9



Gefahr

H290, H314

P280, P301+P330+P331,

P305+P351+P338, P308+P310

- **Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat**

CAS-Nr.: 7782-63-0



Achtung

H302, H315, H319

P305+P351+P338

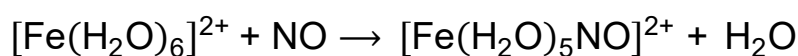
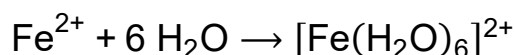
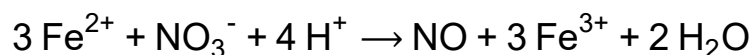
**Durchführung:** Die zu untersuchende Probe wird mit einigen Tropfen Eisen(II)-sulfat versetzt und anschließend vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet.

**Beobachtung:** An der Grenz-Schicht lässt sich ein brauner, ringförmiger Niederschlag erkennen.

**Deutung:** An der Grenz-Schicht findet eine Redox-Reaktion statt. Eisen(II)-Ionen werden zu Eisen(III)-Ionen oxidiert und Nitrat-Ionen werden zu Stickstoffmonoxid reduziert.

Stickstoffmonoxid lagert sich, an zuvor gebildeten Pentaquaeisen(II)-Komplex, an und bildet einen neuen Komplex (Pentaquanitrosyleisen(II)) welcher zu einer braunen Färbung am Rand des Reagenzglases führt.

**Reaktionsgleichungen:**



**Quelle:** [6]

### 8.3 Lachgas-Nachweis

Zeit: 10 Minuten

Material:

- Reagenzglas
- Brenner, Feuerzeug
- Glimmspan

Chemikalien:

- **Ammoniumnitrat**

CAS-Nr.: 6484-52-2



Achtung

H272, H319

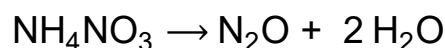
P210, P220, P280, P370+P378, P305+P351+P338

**Durchführung:** Drei Spatelspitzen Ammoniumnitrat (Dünger!) in einem Reagenzglas erhitzen. Es entsteht farbloses Distickstoffmonoxid, welches mittels Glimmspan-Probe nachgewiesen wird.

**Beobachtung:** Entwicklung von farblosem Gas (teils Nebel), der Span glimmt auf

**Deutung:** Ammoniumnitrat reagiert bei langsamer Erwärmung zu Lachgas und Wasser. Das farblose Lachgas unterhält die Verbrennung.

**Reaktionsgleichung:**



Quelle: [2]

### 8.4 Sprengstoff: Ammoniumnitrat

Zeit: 10 Minuten

Material:

- Reagenzglas
- Brenner, Feuerzeug

Chemikalien:

- **Ammoniumnitrat**

CAS-Nr.: 6484-52-2



Achtung

H272, H319

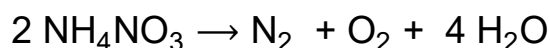
P210, P220, P280, P370+P378, P305+P351+P338

**Durchführung:** Ein Reagenzglas auf Rotglut erhitzen, dann einige Körner Ammoniumnitrat hineingeben.

**Beobachtung:** Es kommt zu einer explosionsartigen Feuer-Erscheinung.

**Deutung:** Ammoniumnitrat zersetzt sich bei entsprechender Energie-Zufuhr explosionsartig. (Wird als Sicherheitssprengstoff eingesetzt)

**Reaktionsgleichung:**



Quelle: [2]



**Zusammenfassung:** Stickstoff stellt in der Natur eines der wichtigsten Elemente dar. Es ist in Aminosäuren, den Grund-Bausteinen von Proteinen und DNA, enthalten und somit unabdingbar für Lebewesen. In der heutigen Zeit bieten sich viele Anwendungsmöglichkeiten für Stickstoff. In Form von Dünger wird er verwendet um die Güter-Produktion von Gemüse und Früchten zu maximieren. Aber auch als Sprengstoff, Lebensmittel-Zusatz oder Schutz-Gas wird Stickstoff genutzt. Stickstoff zirkuliert in einem globalen Kreislauf welcher ebenfalls in kleineren Biotopen, wie beispielsweise in Seen, wieder zu finden ist. Der Kreislauf selbst ist gegenüber äußeren Veränderungen sehr empfindlich. Wird übermäßig Stickstoff aufgrund von anthropogenen Umwelt-Schädigungen, wie der übermäßige Einsatz von Mineral-Dünger, in die Umwelt gebracht, kann dies zu massiven Schäden an dem entsprechenden Biotop führen. Es muss daher gewährleistet werden, dass die Zufuhr von Stickstoff in Biotope genau reguliert wird.

**Abschluss:** *Durch den wirtschaftlichen Aufschwung in den 60er Jahren kam es aufgrund der starken anthropogenen Umwelt-Schädigungen zu Ungleich-Gewichten in Ökosystemen. Verschiedene Gewässer-Typen, wie beispielsweise Seen, waren besonders davon betroffen. Die Folgen der übermäßigen Überdüngung wurden den Menschen allerdings erst in den 80er Jahren bewusst und der Ruf nach Gegen-Maßnahmen wurde laut. In der heutigen Gesellschaft stellt die Eutrophierung durch über Überdüngung kein schwerwiegendes Problem mehr dar, da sich über die Zeit zahlreiche Methoden, wie effektive Abwasser-Klärung oder der Einsatz von denitrifizierender Mikro-Organismen, entwickelt haben um der Eutrophierung von Gewässern entgegenzuwirken.*

#### **Quellen:**

1. Holleman, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Aufl., Berlin 1995
2. Jander, G., Blasius, E.: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 13. Aufl., Stuttgart 1990
3. Hamburger Bildungsserver <http://lbs.hh.schule.de/welcome.phtml?unten=/klima/klimawandel/blkst-2.htm>, 12.02.2002 (verschollen)
4. Botanik online, [www.biologie.uni-hamburg.de/b-online](http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online), 12.02.2002 (verschollen)
5. Heinrich, D.: dtv Atlas der Ökologie, München 1990.
6. Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., Berlin 2007.
7. <http://www.chemienet.info/3-nv.html>; (26.06.2017)
8. <https://andycothranwiki.wikispaces.com/>; (26.06.2017) (Quelle verschollen, 09.12.2020)
9. <http://www1.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d42/nostoc.htm>, 26.06.2017
10. <http://www1.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d42/cyanofad.htm>, 26.06.2017