



Stickstoffoxide: Bildung, Strukturen, Eigenschaften, Bedeutung

Wolfgang Uebersezig, WS 00/01; Tina Wirth, WS 18/19

Gliederung

1	Die Stickstoffoxide im Überblick	2
2	Stickstoffmonoxid (NO).....	3
2.1	Eigenschaften und Struktur	3
2.2	Der Auto-Katalysator	3
2.3	Darstellung	4
2.3.1	Ostwald-Verfahren	4
2.3.2	Darstellung im Labor	4
3	Stickstoffdioxid (NO ₂)	5
3.1	Eigenschaften und Struktur	5
4	Distickstoffmonoxid (N ₂ O)	6
4.1	Struktur.....	6
4.2	Darstellung	6
4.3	Bedeutung im Alltag	6

Einstieg 1: Eine Folie zeigt die Entwicklung der Größe des Ozon-Lochs von 1979 zu 1992.

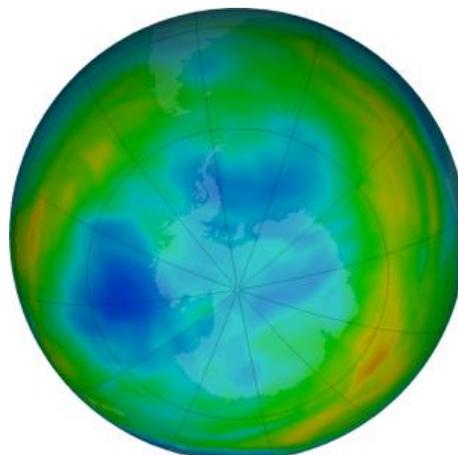
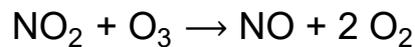
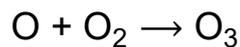
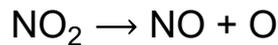


Abb. 1: Das Ozon-Loch über der Antarktis am 17. Juli 2019 [10]

Die meisten Menschen wissen, dass FCKW's einen Haupt-Anteil dazu beitragen, dass Ozon in der oberen Atmosphäre abzubauen. Das hier auch Stickstoffoxide Anteil haben ist nicht jedem klar. Folgende vereinfachte Reaktionen sollen dies deutlich machen:



In der unteren Atmosphäre ist Ozon als karzinogen alles andere als erwünscht. Doch gerade hier wirken Stickstoffoxide ozonbildend, z. B. nach folgenden Reaktionsgleichungen:



In Verlauf des Vortrags soll ein Überblick über die verschiedenen Stickstoffoxide gegeben werden, und im Anschluss daran sollen einzelne von ihnen etwas genauer betrachtet werden.

Einstieg 2: Eine neue Studie des Universitäts-Klinikums Jena belegt es erneut: Eine hohe Konzentration an Stickoxiden in der Luft begünstigt Herz-Infarkt. Hinter dem Begriff „Stickoxide“ verbirgt sich für den Chemiker eine ganze Reihe an Verbindungen. Dass einige von ihnen tatsächlich toxisch wirken, lässt sich durch ihre chemischen Eigenschaften erklären.

NO und NO₂ schädigen die Schleim-Häute durch Bildung von giftiger Salpetersäure/salpetriger Säure und verursachen **Oxidationsschäden an der DNA**, was zu Mutationen führen kann. Auch kann das zweiwertige Eisen des **Hämoglobins** durch NO zu dreiwertigem **oxidiert** werden, an das kein Sauerstoff mehr gebunden werden kann.

1 Die Stickstoffoxide im Überblick

Oxidationszahl	+1	+2	+3	+4	+5
Stickstoffoxide	N ₂ O	NO N ₂ O ₂	N ₂ O ₃	NO ₂ N ₂ O ₄	N ₂ O ₅

Daneben existiert noch das instabile NO₃, das nachgewiesen, aber noch nicht isoliert wurde. Es gibt noch weitere Verbindungen, welche nur aus Stickstoff und Sauerstoff bestehen, die hier genannt, aber nicht näher besprochen werden sollen:



Im Folgenden sollen die Stickstoffoxide NO, NO₂ und N₂O etwas genauer behandelt werden.

2 Stickstoffmonoxid (NO)

2.1 Eigenschaften und Struktur

Stickstoffmonoxid ist ein farbloses Gas. Es ist stark giftig (Gefahrensymbole GHS 03, GHS 05, GHS 06); der MAK-Wert liegt bei 30 ppm.

Die Struktur von Stickstoffmonoxid ist insofern etwas Besonderes, da es sich hierbei um eines der wenigen Hauptgruppenoxide mit ungerader Elektronen-Zahl handelt (odd molecule).

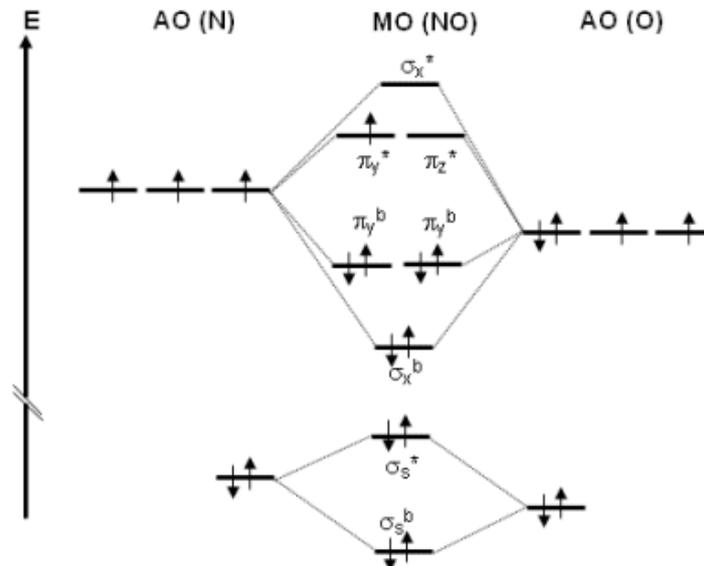
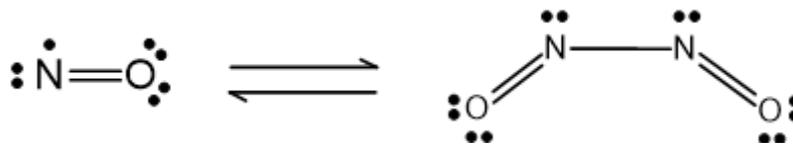


Abb. 2: Molekül-Orbital-Schema von Stickstoffmonoxid

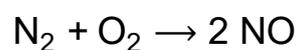
Wie man anhand des MO-Schema deutlich erkennen kann, besitzt die Verbindung 11 Außen-Elektronen, wobei ein p*-Orbital mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist. Bei Stickstoffmonoxid handelt es sich also um eine paramagnetische Verbindung und um ein Radikal. Da viele Radikale sehr instabil sind liegt die Vermutung auf der Hand, NO läge überwiegend in der dimeren Form N₂O₂ vor, da hier der Radikal-Charakter aufgehoben werden würde.



Tatsächlich liegen die Dimere allerdings erst bei sehr tiefen Temperaturen vor; die Dimerisierungs-Tendenz ist also gering.

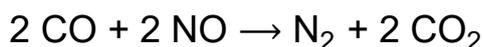
2.2 Der Auto-Katalysator

Der Auto-Kraftstoff wird durch den Auto-Katalysator soweit aufbereitet, dass die meisten Mengen an Schwefel und Stickstoff entfernt sind. Durch die hohen Temperaturen im Auto-Motor entsteht allerdings zwangsläufig Stickstoffmonoxid durch die sog. „Luft-Verbrennung“:

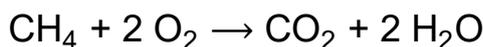
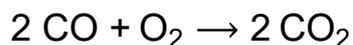


Neben dem Stickstoffmonoxid sind die Haupt-Schadstoff-Komponenten in den Auto-Abgasen das ebenfalls bei der Verbrennung entstehende Kohlenstoffmonoxid sowie die unverbrannten Kohlenwasserstoffe. Das Prinzip des Katalysators ist eine edelmetallkataly-

sierte Oxidation des CO und der Kohlenwasserstoffe mit anwesendem NO. Hier sind folgende Reaktionen von Bedeutung (in diesen Gleichungen repräsentiert Methan die unverbrannten Kohlenwasserstoffe):



Die restlichen kohlenstoffhaltigen Verbindungen werden durch Sauerstoff oxidiert:

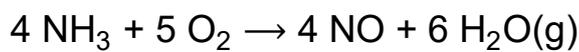


Aus diesen Gleichungen wird ersichtlich, dass die Sauerstoff-Zufuhr genau geregelt werden muss. Wäre zu wenig Sauerstoff im Katalysator, würden Kohlenstoffmonoxid und die Kohlenwasserstoffe nicht vollständig oxidiert, bei zu viel Sauerstoff würde nicht alles NO verbraucht.

2.3 Darstellung

2.3.1 Ostwald-Verfahren

Technisch wird NO durch katalytische Ammoniak-Verbrennung nach dem Ostwald-Verfahren hergestellt. Dabei wird Ammoniak bei 820 - 950°C in sehr rascher Reaktion zu Stickoxid verbrannt:

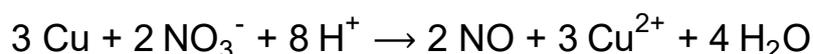


Es ist wichtig, dass das Ammoniak-Luft-Gemisch nur ca. 1/1000 s mit dem Katalysator in Berührung kommt da sonst das (metastabile) NO in die Elemente zerfällt. Dies wird durch die Anwendung eines Netz-Katalysators ermöglicht. Als Katalysator dient hierbei ein Platin- oder Platin-Rhodium-Netz (Rh-Anteil 3 - 10%), über welches die reagierenden Gase mit sehr schneller Geschwindigkeit geleitet werden.

2.3.2 Darstellung im Labor

Im Laboratorium wird NO häufig durch die Reduktion von Kupfer mit mäßig konzentrierter Salpetersäure dargestellt. Dazu erfolgte während des Vortrags ein Versuch:

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Stand-Kolben mit aufgesetztem Tropf-Trichter. Dieser Stand-Kolben ist mit einem Stand-Zylinder verbunden, in welchem sich frisch bereitete Lösung von Eisen(II)-sulfat befindet. Im Tropf-Trichter befindet sich Salpetersäure $w=20\%$, welche im Versuchsverlauf auf Kupfer-Späne getropft wird, die sich im Stand-Kolben befinden. Vor der Versuchsdurchführung wird die ganze Apparatur mit CO_2 gespült. Während des Versuchs sind zwei Beobachtungen von Bedeutung. Zum einen entsteht ein farbloses Gas, nämlich NO.

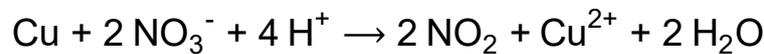


Zum anderen färbt sich die Lösung im Stand-Zylinder braun, da NO mit den Fe^{2+} -Ionen einen Pentaqua-Komplex bilden:



Das Spülen mit CO₂ ist notwendig, um zu verhindern, dass das entstehende NO durch den Luft-Sauerstoff zu NO₂ oxidiert wird. Diese Neben-Reaktion ist hier nicht vollständig unterdrückbar, wohl aber zu einem hinreichend großen Teil.

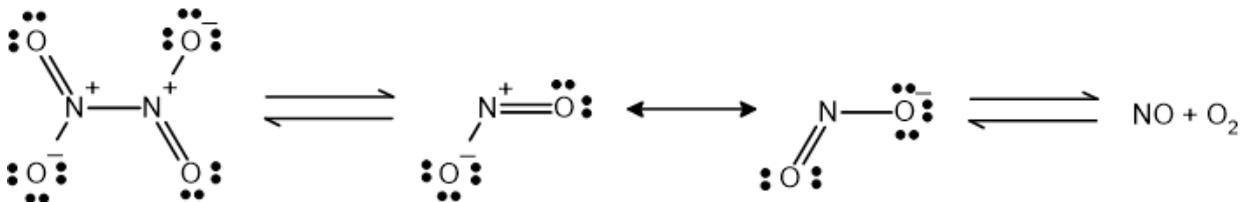
Im Folgenden wird ein ähnlicher Versuch durchgeführt. Die Unterschiede bestehen lediglich darin, dass auf die Lösung von Eisen(II)-sulfat verzichtet wird, und dass nun konzentrierte Salpetersäure verwendet wird. Durch die oxidierende Wirkung von Salpetersäure entsteht nun nach folgender Reaktionsgleichung NO₂, ein braunes Gas, das im Folgenden besprochen wird:



3 Stickstoffdioxid (NO₂)

3.1 Eigenschaften und Struktur

Wie auch beim Stickstoffmonoxid handelt es sich bei NO₂ um ein „odd molecule“, also um eines der wenigen Hauptgruppenoxide mit ungerader Elektronen-Zahl. Die Dimerisierungstendenz ist allerdings wesentlich höher als bei Stickstoffmonoxid. Dazu wird ein Versuch durchgeführt: In einer Glas-Ampulle ist NO₂ eingeschmolzen. Diese wurde auf Trockeneis gelagert und nun auf Zimmer-Temperatur gebracht. Das zu Beginn farblose Gas wird zunehmend brauner, bis schließlich die tiefbraune Farbe von Stickstoffdioxid erreicht ist. Würde man das Gas danach mit dem Brenner erhitzen, würde das Gas in der Glas-Ampulle wieder farblos. Dies wurde aber während des Vortrags nicht durchgeführt, da das Glas beim Erhitzen eventuell einen Schaden davontragen würde. Der Grund für die beschriebenen Erscheinungen liegt in folgendem Dissoziations-Gleichgewicht:

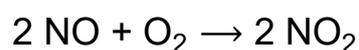


Die Dissoziation von N₂O₄ (farblos) zu NO₂ (tiefbraun) erfolgt ab -11°C, der Zerfall von NO₂ zu NO (farblos) und O₂ (farblos) beginnt ab 150°C und ist ab 600°C vollständig.



Abb. 3: Stickstoffdioxid bei niedrigen (links) und hohen Temperaturen (rechts) [11]

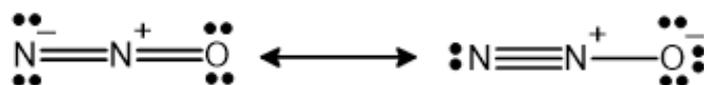
NO₂ wird großtechnisch nach dem schon vorher beschriebenen Ostwald-Verfahren dargestellt, in dem NO mit noch vorhandenem Luft-Sauerstoff zu NO₂ oxidiert wird.



4 Distickstoffmonoxid (N₂O)

4.1 Struktur

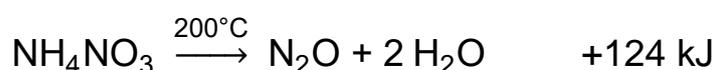
Zum Darstellen der Struktur von Distickstoffmonoxid kann man sich zweier mesomerer Grenz-Formeln bedienen:



Dabei ist die linke der beiden Mesomerie-Formen von größerer Bedeutung. Das kann man z. B. daran erkennen, dass sie isoelektronisch zu CO₂ und zum Azid-Ion ist, also gleiche Elektronen-Anzahl und -Konfiguration besitzt.

4.2 Darstellung

N₂O wird durch thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat gewonnen:



Dabei muss man Sorge tragen, dass die Temperatur nicht weiter als bis 200°C steigt, da ab 300°C ein explosionsartiger Zerfall des Ammoniumnitrats eintreten kann.

4.3 Bedeutung im Alltag

Distickstoffmonoxid wird auf unterschiedliche Art und Weise im Alltag verwendet. Es wirkt schwach narkotisierend, stark schmerzstillend und erhöht die Lach-Bereitschaft des Menschen (daher der historische Name Lachgas). Aufgrund dieser Eigenschaft und der Tatsache, dass geringe Konzentrationen absolut ungiftig sind, wird es oft als Anästhetikum genutzt. Vorteile bei dieser Art von Narkose ist die rasch eintretende Wirkung. Allerdings unterhält das Lachgas die Atmung nicht. Deshalb muss zur Narkose ein N₂O-O₂-Gemisch verabreicht werden. Der größte Nachteil bei der Narkosierung mit Distickstoffmonoxid ist, dass es nicht muskelentspannend wirkt. Deswegen wird es oft mit sog. Muskelrelaxantien wie Halothan oder Barbituraten verwendet. Der größte kommerzielle Nutzen liegt aber in der Verwendung als Treib- und Lockerungsmittel für Sprüh-Sahne und Speise-Eis. Das Gas ist nämlich unter Druck in pflanzlichen Fetten löslich und absolut geschmacksneutral.

Zusammenfassung. Die relevanten Vertreter der Stickoxide sind Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂), bei beiden handelt es sich um Moleküle mit ungerader Elektronen-Anzahl (odd molecule). Sie entstehen beispielsweise im Automotor durch „Luft-Verbrennung“. Distickstoffmonoxid bzw. Lachgas (N₂O) ist isoelektronisch zu CO₂ wird aufgrund seiner geringen Reaktivität als Treib- und Lockerungsmittel für Sprüh-Sahne und Speise-Eis verwendet.

Abschluss: Stickstoff realisiert in seinen Oxiden die Oxidationsstufen +I bis +V. Besonders problematisch sind die nitrosen Gase Stickstoffmonoxid und -dioxid, da sie mit Wasser zu starken Säuren reagieren und oxidierend wirken. Als metastabile Verbindungen sind sie bei Raum-Temperatur stabil und müssen katalytisch zu ungefährlichem Stickstoff reduziert werden.

Quellen:

1. Holleman, A.F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, 1995
2. Riedel, E.: Anorganische Chemie, 2. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, 1990
3. Greenwood, N. N./ Earnshaw, A.: Chemie der Elemente, 1. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, 1990
4. Pschyrembel: Klinisches Wörterbuch, 257. Aufl. Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, 1994
5. Künzel, W.; Künzel, G.: "FCKW und Ozonloch" in: Praxis der Naturwissenschaften Chemie, Heft 3, 1992, S. 11-15
6. <http://www.chemie.uni-ulm.de/experiment/edm0005.html>, 26.02.2001. Quelle verschollen.
7. <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/ILexikon/Auto.htm>, 26.02.2001 Quelle verschollen.
8. Merck Chemikalienkatalog
9. CD Römpp zu Römpp Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Thieme, Stuttgart 1989-1992
10. https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/Scripts/big_image.php?date=2019-07-17&hem=S§ion=HOME, 20.07.2019.
11. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitrogen_dioxide_at_different_temperatures.jpg, Urheber: Eframgoldberg; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 23.07.2019.