

Philipps-Universität Marburg  
Fachbereich Chemie

Übungen im Experimentalvortrag  
Wintersemester 1998/99

Protokoll zum  
Experimentalvortrag

„Die Oxide des Stickstoffs“

vorgelegt von:

Matthias Hannappel  
Magdeburgerstr. 47  
35041 Marburg

# Inhaltsverzeichnis

1. Historische Daten
2. Übersicht über die Oxide des Stickstoffs
3. Die Chemie der Oxide des Stickstoffs
  - 3.1 Distickstoffmonoxid
    - Versuch 1: Darstellung von Distickstoffmonoxid
  - 3.2 Stickstoffmonoxid
    - Versuch 2: Darstellung von Stickstoffmonoxid
  - 3.3 Stickstofftrioxid
    - Versuch 3: Darstellung von Distickstofftrioxid
  - 3.4 Stickstoffdioxid
    - Versuch 4: Stickstoffdioxid-Springbrunnen
  - 3.5 Distickstoffpentoxid
    - Versuch 5: Darstellung von Distickstoffpentoxid
  - 3.6 Stickstofftrioxid
4. Umweltaspekte
  - 4.1 Bodennahe Schichten (Troposphäre)
  - 4.2 Stratosphäre
    - Versuch 6: Abbau von Ozon durch Stickoxide
5. Literaturverzeichnis

## 1 Historische Daten:

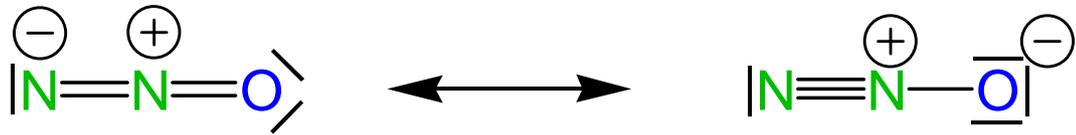
- 1771/72 Entdeckung des Stickstoffs als Element durch  
*C. W. Scheele, J. Priestley, H. Cavendish  
und D. Rutherford*
- 1772 *D. Rutherford* isoliert  $N_2$ -Gas
- 1772 *J. Priestley* stellt Lachgas ( $N_2O$ ) dar und zeigt, daß  
dieses die Verbrennung unterhält
- 1793 *M. Lavoisier* ermittelt die quantitative  
Zusammensetzung von  $NO_2$
- 1816 *J. L. Gay-Lussac* nimmt die Existenz eines  
N-Oxids mit der Zusammensetzung  $N_2O_3$  an
- 1849 Erste Reindarstellung von  $N_2O_5$  durch *Sainte-Claire  
Deville*

## 2 Übersicht über die Oxide des Stickstoffs:

Oxidationsstufe des Stickstoffs	Oxide $NO_n$		Oxide $N_2O_n$	
	Name	Formel	Formel	Name
+ 1			$N_2O$	<b>Distickstoffmonoxid</b> Distickstoff(I)-oxid
+ 2	<b>Stickstoffmonoxid</b> Stickstoff(II)-oxid	$NO$	$\rightleftharpoons$ $N_2O_2$	<b>Distickstoffdioxid</b> Distickstoff(II)-oxid
+ 3			$N_2O_3$	<b>Distickstofftrioxid</b> Distickstoff(III)-oxid
+ 4	<b>Stickstoffdioxid</b> Stickstoff(IV)-oxid	$NO_2$	$\rightleftharpoons$ $N_2O_4$	<b>Distickstofftetraoxid</b> Distickstoff(IV)-oxid
+ 5			$N_2O_5$	<b>Distickstoffpentaoxid</b> Distickstoff(V)-oxid
+ 5 <sup>st</sup>	<b>Stickstofftrioxid</b> Stickstoff(V)-oxid	$NO_3$	$\rightleftharpoons$ $N_2O_6$	<b>Distickstoffhexaoxid</b> Peroxodistickstoff(V)-oxid

### 3 Die Chemie der Oxide des Stickstoffs

#### 3.1 Distickstoffmonoxid, N<sub>2</sub>O (Lachgas)



Distickstoffmonoxid ist ein lineares, diamagnetisches Molekül, in dem der Stickstoff formal die Oxidationsstufe +1 besitzt. Die bei Raumtemperatur gasförmige Verbindung (Smp.: -90° C, Sdp.: -88,5° C) ist farblos und unterhält die Verbrennung, ist ansonsten jedoch reaktionsträge.

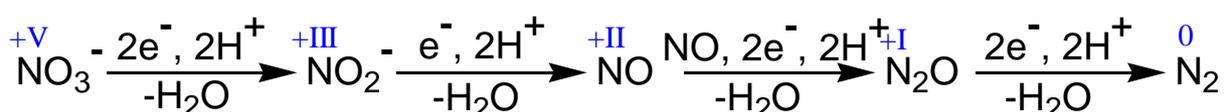
Distickstoffmonoxid ist mit einem Litergewicht von 1,997 g schwerer als Luft (1,2928 g) und läßt sich somit in stehenden Gefäßen auffangen.

#### Verwendung:

- Lachgas wird als Inhalationsnarkotikum im Gemisch mit Sauerstoff eingesetzt. Die Narkosewirkung ist schnell, aber relativ schwach u. ohne Muskelentspannung, so daß Lachgas oft als Basisnarkotikum zusammen mit Halothan oder Barbituraten oder mit Muskelrelaxantien eingesetzt wird. Es kann eine krampfartige Lachlust hervorrufen, von der auch der historische Name stammt.
- Lachgas wird als Treibgas für Schlagsahne eingesetzt.

#### Hauptemissionen:

- Natürliche Quellen: N<sub>2</sub>O entsteht durch den anaeroben Abbau von Nitrat durch denitrifizierende Mikroorganismen in Ozeanen, Seen und Böden. Dabei wird der Stickstoff des Nitrats mit Hilfe verschiedener Reduktasen von der Oxidationsstufe +5 über Zwischenschritte zu N<sub>2</sub>O und weiter zu N<sub>2</sub> reduziert.



Dieser letzte Schritt wird durch einen hohen Nitratgehalt gehemmt, so daß vermehrt N<sub>2</sub>O in die Atmosphäre freigesetzt wird. Diese Bedingungen finden sich vor allem auf den überdüngten, landwirtschaftlich genutzten Böden, weshalb die Landwirtschaft für ein Drittel der N<sub>2</sub>O-Emissionen verantwortlich gemacht wird.

- Anthropogene Quellen: Bei der Verbrennung von Brennstoffen unter hohen Temperaturen verbindet sich Luftstickstoff mit Luftsauerstoff zu Stickstoffoxiden (N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>). N<sub>2</sub>O entsteht hierbei jedoch nur in geringen Mengen.

### **Versuch 1: Darstellung von Distickstoffmonoxid:**

Chemikalien: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl

Geräte: Reagenzglas, Stopfen mit Einleitungsrohr, Reagenzglasklammer, Bunsenbrenner, Auffanggefäß

3.1 Versuchsdurchführung: Ein eins zu eins Gemisch von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und NaCl (mindert die explosive Zersetzung von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) wird miteinander vermengt und in das Reagenzglas gegeben. Der Stopfen mit dem Einleitungsrohr wird aufgesetzt. Dann wird vorsichtig mit der Bunsenbrennerflamme erwärmt, bis eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Das entstehende Lachgas läßt sich auffangen und es kann gezeigt werden, daß es die Verbrennung unterhält.

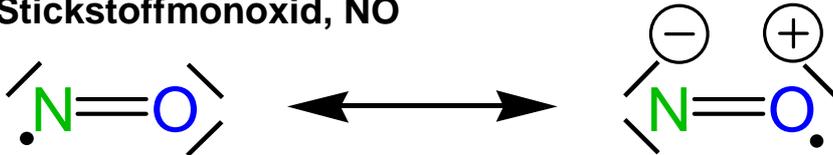
Reaktionsgleichung:



Bei zu starkem Erhitze ( $T > 300^\circ \text{C}$ ) kommt es zur explosiven Zersetzung:

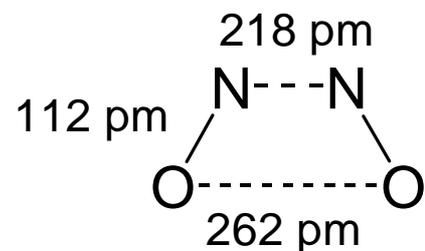


### 3.2 Stickstoffmonoxid, NO



Stickstoffmonoxid ist ein Radikal, es ist somit paramagnetisch. Der Stickstoff hat die Oxidationsstufe +2. Bei Raumtemperatur ist NO gasförmig (Smp.:  $-164^\circ\text{C}$ , Sdp.:  $-152^\circ\text{C}$ ), es ist sehr giftig und nicht brennbar. Die Giftwirkung von NO beruht auf der Oxidation des im Hämoglobin enthaltenen  $\text{Fe}^{2+}$  zum  $\text{Fe}^{3+}$ . NO hat nur eine geringe Wasserlöslichkeit von 0,07 Liter in einem Liter Wasser, was auch relevant für Versuch 4 ist.

Im flüssigen Zustand dimerisiert NO teilweise, im festen Zustand liegt es nur noch als Dimer vor.



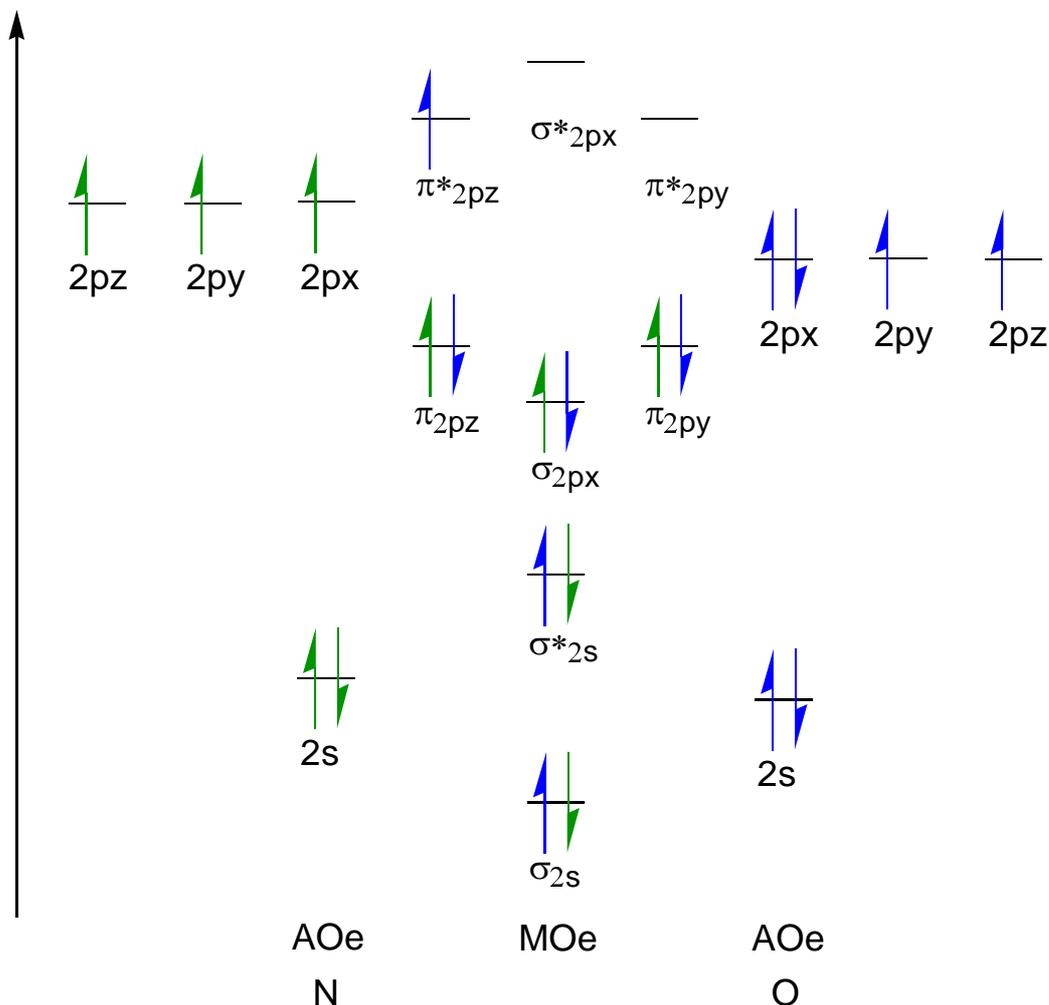
#### Verwendung:

- Als Radikal-Fänger
- Im Gemisch mit Chlor zur Nitrosierung bei Synthesen
- Zur Herstellung von Schwefelsäure nach den Nitrose-Verfahren

## Hauptemissionen:

- Natürliche Quellen: Bei Waldbränden bildet sich durch die hohen Temperaturen aus Luftstickstoff und Sauerstoff NO und NO<sub>2</sub>. Durch anaerobe Prozesse im Boden (siehe N<sub>2</sub>O) entsteht NO und bei elektrischen Entladungen wie Gewitter.
- Anthropogene Quellen: Verbrennung fossiler Brennstoffe (siehe N<sub>2</sub>O)

## MO-Diagramm von NO:



Bindungsordnung: 2,5

3.1.1

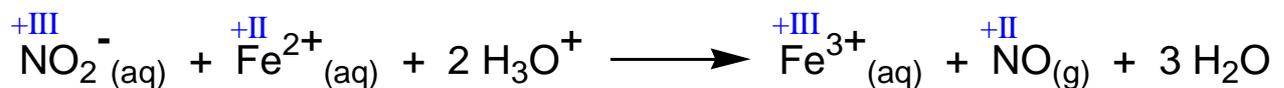
### 3.1.2 Versuch 2: Darstellung von Stickstoffmonoxid

Chemikalien: FeSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, HCl (1mol/l), H<sub>2</sub>O (dest.)

Geräte: Demoreagenzglas, durchbohrter Stopfen mit Rohr und Schlauch zum Einleiten, Stativ mit Klammer, Eisbad

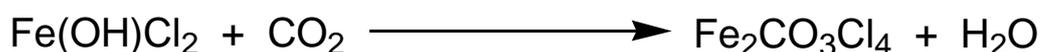
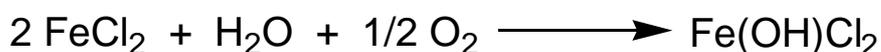
Versuchsdurchführung: In das am Stativ befestigte und mit einem Eisbad gekühlte Reagenzglas gibt man zuerst eine Natriumnitrit-Lösung (10g NaNO<sub>2</sub> in 10 ml dest. Wasser). Dann gibt man eine gekühlte, gesättigte Eisen(II)sulfat-Lösung (10g in 50ml Salzsäure, c=1mol/l) hinzu. Das Reagenzglas wird mit dem Stopfen verschlossen und wird nun vorsichtig erwärmt, so daß die Reaktion einsetzt (Vorsicht Schaumbildung). Das entstehende Stickstoffmonoxid wird für Versuch 4 durch Wasserverdrängung in einem Standkolben aufgefangen.

Reaktionsgleichung:



Alternative Darstellungen:

- Kupferspäne mit 30 %iger HNO<sub>3</sub> behandeln (Nachteil: 5 – 10 % N<sub>2</sub>O)
- Saure Eisen(II)chlorid-Lösung mit gesättigter Lösung von Natriumnitrit behandeln (Nachteil: CO<sub>2</sub>):



In häufig geöffneten FeCl<sub>2</sub>-Flaschen wird ein Teil des Eisenchlorids durch Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff zu basischen Eisenchloridsalzen oxidiert welche mit dem CO<sub>2</sub> der Luft dann zu Eisen(III)carbonatchlorid weiter reagieren. Dieses bedingt einen relativ hohen Anteil an CO<sub>2</sub> bei der Verwendung von Eisenchlorid als Reduktionsmittel.

## Aktueller Bezug: NO als Botenstoff im Körper

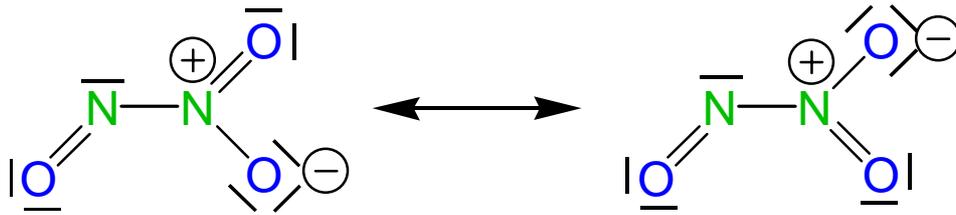


Entdeckt wurde die Wirkung von *Furchgott* bereits 1978. Er wies einen Stoff nach, der an der Innenschicht der Blutgefäße produziert wird und die glatte Muskulatur der Adern lockert und nannte ihn entsprechend: endothelial derived relaxing faktor, EDRF. Das wirkende Molekül war ihm jedoch noch nicht bekannt.

Wirkung von NO im menschlichen Körper:

- Wirkt auf demselben Stoffwechselweg wie Viagra (entspannt die Muskelzellen der Blutgefäße→Erektion)
- Hilft weißen Blutkörperchen beim Kampf gegen Krebszellen und Krankheitserreger
- Hemmt Blutgerinnung → beugt Pfropfenbildung vor
- Botenstoff im Gehirn und Magen-Darm-Trakt

### 3.3 Distickstofftrioxid, $N_2O_3$ (Salpetrigsäureanhydrid)



Distickstofftrioxid ist planar gebaut, es ist diamagnetisch und der Stickstoff hat formal die Oxidationsstufe +3.  $N_2O_3$  ist eine tiefblaue Flüssigkeit, die bei  $-40^\circ$  bis  $+3^\circ$  C in NO und  $NO_2$  zerfällt. Ein Siedepunkt kann daher nicht angegeben werden. Unterhalb des Schmelzpunktes von  $-103^\circ$  C liegt es als blaßblaue Kristalle vor.

#### 3.1.3 Versuch 3: Darstellung von Distickstofftrioxid

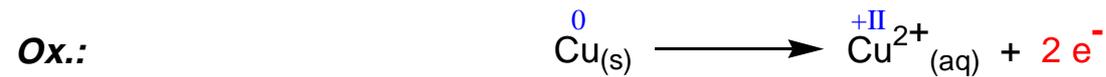
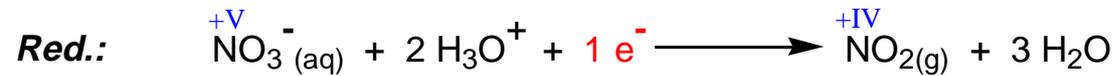
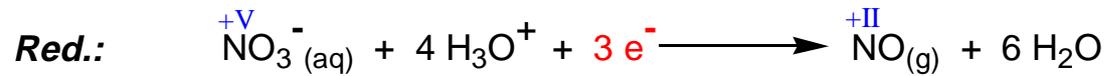
Chemikalien: 55 %ige  $HNO_3$ , Kupferspäne, Trockeneis, Dichlormethan

Geräte: 50 ml Tropftrichter mit Druckausgleich, 100 ml Zweihalskolben, 2 x Quickfithülse, gewinkeltes Glasrohr, 25 ml Zweihalskolben, Dewa,

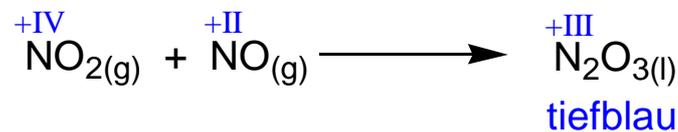
Versuchsdurchführung: Die Kupferspäne werden im Zweihalskolben vorgelegt, dann wird langsam die  $HNO_3$  aus dem Tropftrichter zugegeben. Das entstehende Gasgemisch wird über ein Überleitungsrohr in den 25 ml Zweihalskolben geleitet. Dieser Kolben wird mit einer Trockeneis/Dichlormethan-Mischung in einem Dewa gekühlt. Bereits nach kurzer Zeit läßt sich in dem 25 ml Kolben ein blauer Niederschlag von  $N_2O_3$  beobachten.

### Reaktionsgleichung:

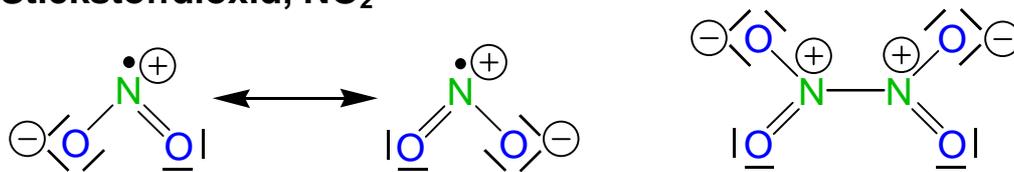
Reaktion von 55%iger HNO<sub>3</sub> mit Kupfer:



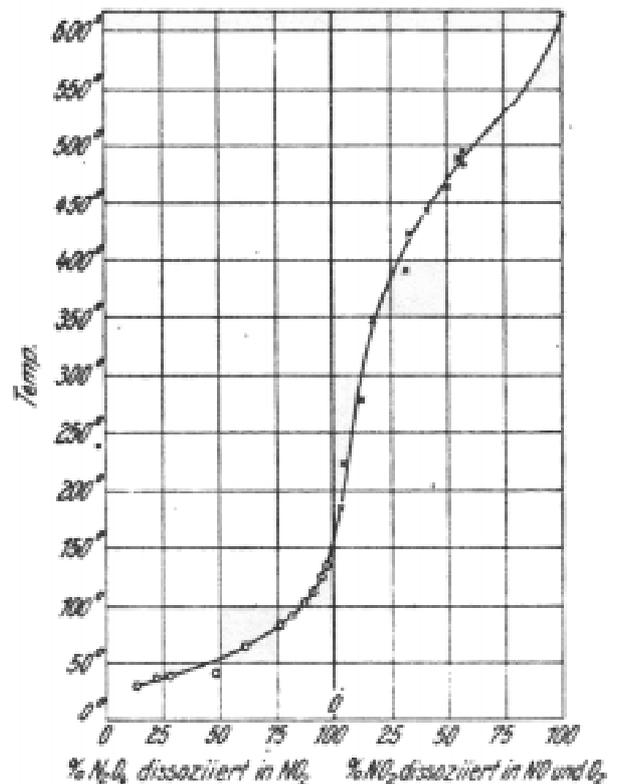
Einleiten des Gasgemisches in die Kühlfalle:



### 3.4. Stickstoffdioxid, NO<sub>2</sub>



Stickstoffdioxid ist ein Radikal, es ist daher paramagnetisch, gewinkelt gebaut und der Stickstoff hat die Oxidationsstufe +4. NO<sub>2</sub> ist giftig, die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) liegt bei 9 mg/m<sup>3</sup>. Der Schmelzpunkt liegt bei -11° C und der Siedepunkt bei 21,2°C. Unter 150°C dimerisiert NO<sub>2</sub> zunehmend zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (siehe Abb. Rechts).



## Verwendung:

- Oxidationsmittel (z.B. Zusatz für Raketentreibstoffe)
- Salpetersäure und Ammoniumnitrat-Herstellung (im Gemisch mit NO)

## Hauptemission:

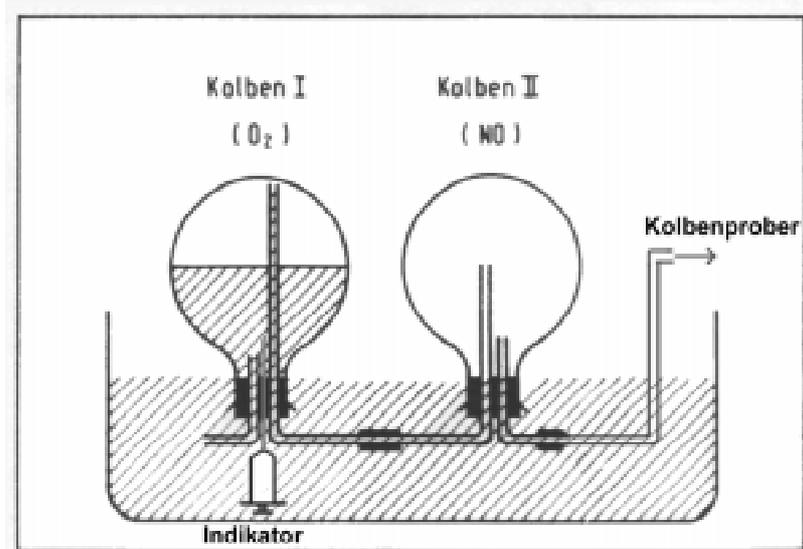
- Natürliche Quellen: Waldbrände, Gewitter
- Anthropogene Quellen: Verbrennung fossiler Brennstoffe, Umwandlung von NO in der Atmosphäre

### 3.1.4 Versuch 4: Stickstoffdioxid-Springbrunnen

3.1.4.1 Chemikalien: Sauerstoff, Stickstoffmonoxid (siehe Versuch 2), Mischindikator

Geräte: 2x 1Liter Standkolben, Aquarium, 2x Stopfen mit zwei Bohrungen, diverse Glasrohre, Injektionsspritze mit Nadel, Kolbenprober

#### Versuchsaufbau:



Versuchsdurchführung: An einem Rundkolben bringt man eine Markierung „halbvoll“ an, befüllt beide Standkolben mit Wasser und hängt sie umgekehrt in das mit Wasser gefüllte Aquarium. Der zuvor markierte Kolben wird bis zur Hälfte mit Sauerstoff gefüllt und der andere ganz mit Stickstoffmonoxid. Man verschließt und verbindet die Kolben wie im Versuchsaufbau gezeigt und gibt mit einer Injektionsspritze, deren Nadel durch den Stopfen führt, den Mischindikator in den mit Sauerstoff gefüllten Kolben. Um den Versuch zu starten, wird mit Hilfe eines Kolbenprobers im Stickstoffmonoxid gefüllten Kolben ein leichter Unterdruck erzeugt, so daß Sauerstoff aus dem anderen Kolben herübergezogen wird.

Beobachtungen: Der Wasserspiegel in Kolben I steigt: Der restliche Sauerstoff wird ohne weiteres Eingreifen aus I in II gesaugt. Gleichzeitig wird das Gas in II immer tiefer braun. Nach dem Sauerstoff sprudelt Wasser in II ein (Springbrunnen). Anhand des Indikators zeigt sich, daß das Wasser in II sauer reagiert.

Reaktionsgleichung:

Reaktion der Gase:

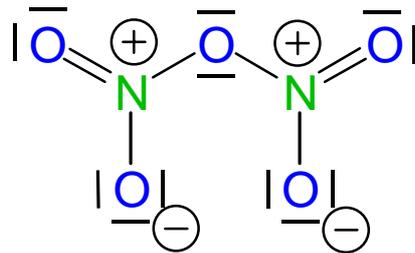


Reaktion von NO<sub>2</sub> mit Wasser:



Indikator:      **BLAU**       $\longrightarrow$       **GELB-GRÜN**

### 3.5. Distickstoffpentoxid, $N_2O_5$ (Salpetrigsäureanhydrid)



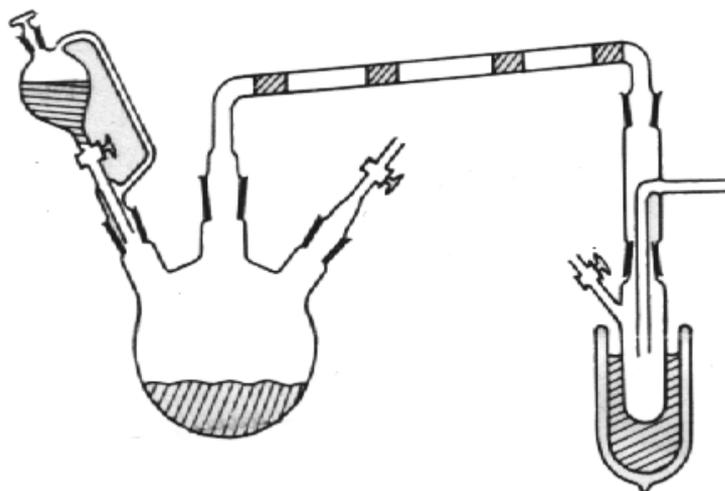
Distickstoffpentoxid ist diamagnetisch, es ist gewinkelt gebaut und der Stickstoff hat die Oxidationsstufe +5.  $N_2O_5$  bildet farblose an der Luft zerfließende, unbeständige, rhombische Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $30^\circ\text{C}$ , ein Siedepunkt kann wegen der Zersetzung bei  $47^\circ\text{C}$  nicht angegeben werden. Diese Zersetzung verläuft explosionsartig und kann bereits bei Raumtemperatur spontan einsetzen. Im festen Zustand liegt  $N_2O_5$  ionogen vor:  $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ .

#### Versuch 5: Darstellung von Distickstoffpentoxid

Chemikalien: Sauerstoff/Ozon-Gemisch (Ozonisator), 100%ige Salpetersäure,  $P_4O_{10}$ , Trockeneis, Dichlormethan, Glaswolle

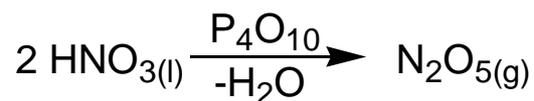
Geräte: Tropftrichter mit Druckausgleich, 250 ml Dreihalskolben, Einleitungsrohr, Destillierbrücke, Übergangsstück mit Einleitungsrohr, Schlenkgefäß, Dewa, Stativmaterial, Magnetrührer mit Heizplatte, Kristallisierschale

Versuchsaufbau:

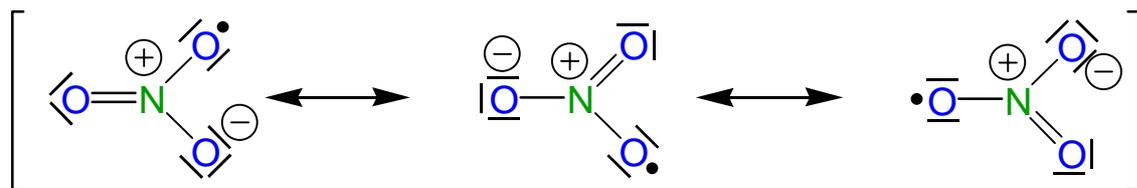


Versuchsdurchführung: In den Dreihalskolben, der gemäß der Abbildung Versuchsaufbau mit einem Gaseinleitungsrohr, einer Destillierbrücke und einem Tropftrichter mit Druckausgleich ausgerüstet wird und in einem Wärmebad von 35°C steht, legt man überschüssiges P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> vor und tropft dann sehr langsam (1ml/min) 100%ige Salpetersäure hinzu. Gleichzeitig leitet man einen trockenen Strom von ozonisiertem Sauerstoff ein. Das in heftiger Reaktion entstehende N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird vom O<sub>2</sub>-Strom durch die mit lose gepackten P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Schichten gefüllte Destillierbrücke getragen. In der Brücke wird restliches HNO<sub>3</sub> dehydratisiert. Das Produkt wird in der mit Trockeneis/Dichlormethan gekühlten Vorlage kondensiert. Als Vorlage dient ein Schlenkrohr.

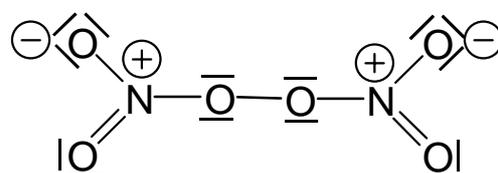
Reaktionsgleichung:



### 3.6. Stickstofftrioxid, NO<sub>3</sub>



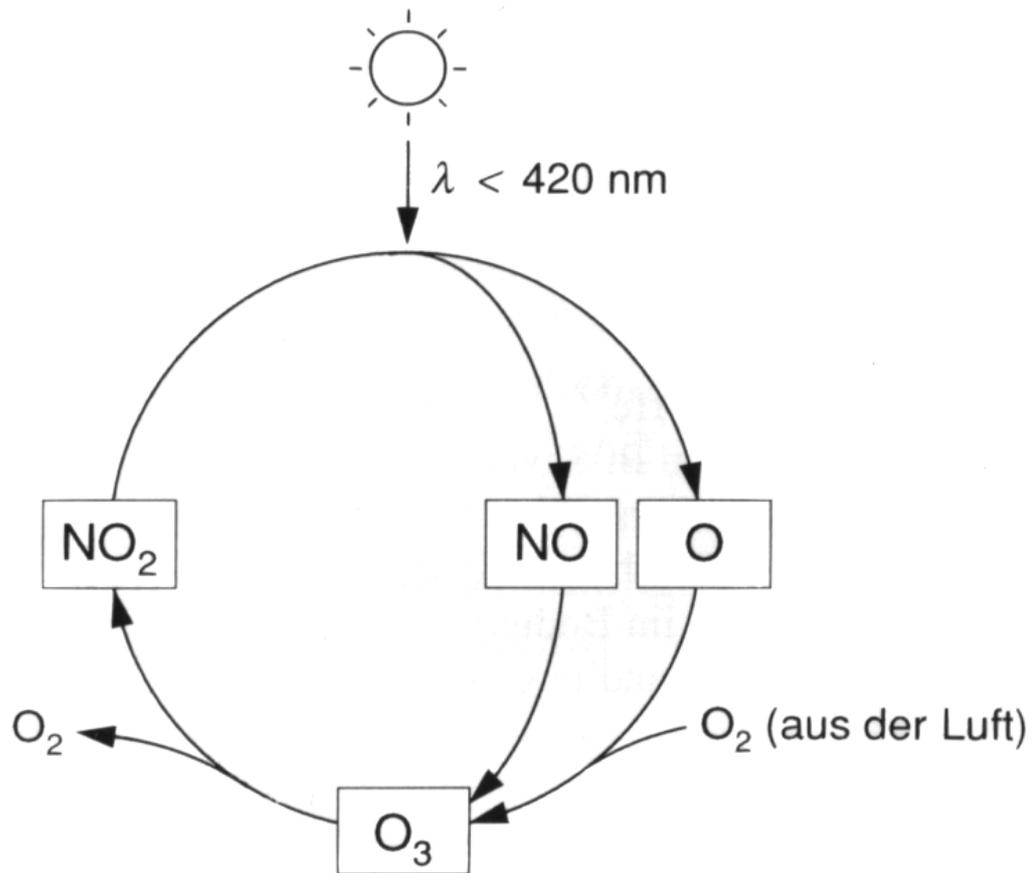
Stickstofftrioxid ist ein Radikal, somit paramagnetisch, es ist planar gebaut und der Stickstoff hat die Oxidationsstufe +5. NO<sub>3</sub> ist eine sehr unbeständige weiße Substanz. Man kann NO<sub>3</sub> bei niedrigem Druck aus einem Gemisch aus NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in einer Glimmentladung herstellen, es ist jedoch nur unter -142°C beständig. Auch das Dimer N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ist bekannt:



#### 4. Umweltaspekte (Einfluß der Stickoxide auf Ozon)

##### 4.1 Bodennahe Schichten (Troposphäre)

Photochemisches Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Ozon und den Stickoxiden NO und NO<sub>2</sub>:



Am Tag wird durch die energiereiche Strahlung der Sonne das in den bodennahen Schichten vorhandene NO<sub>2</sub> in NO und atomaren Sauerstoff gespalten. Der atomare Sauerstoff verbindet sich dann mit O<sub>2</sub> zu Ozon. In der Nacht reagiert wiederum das NO mit dem Ozon zu O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>.

Globale Emission von NO und NO<sub>2</sub> (Berechnet als NO<sub>2</sub>, 10<sup>6</sup> t/a):

natürlich	anthropogen
770	53

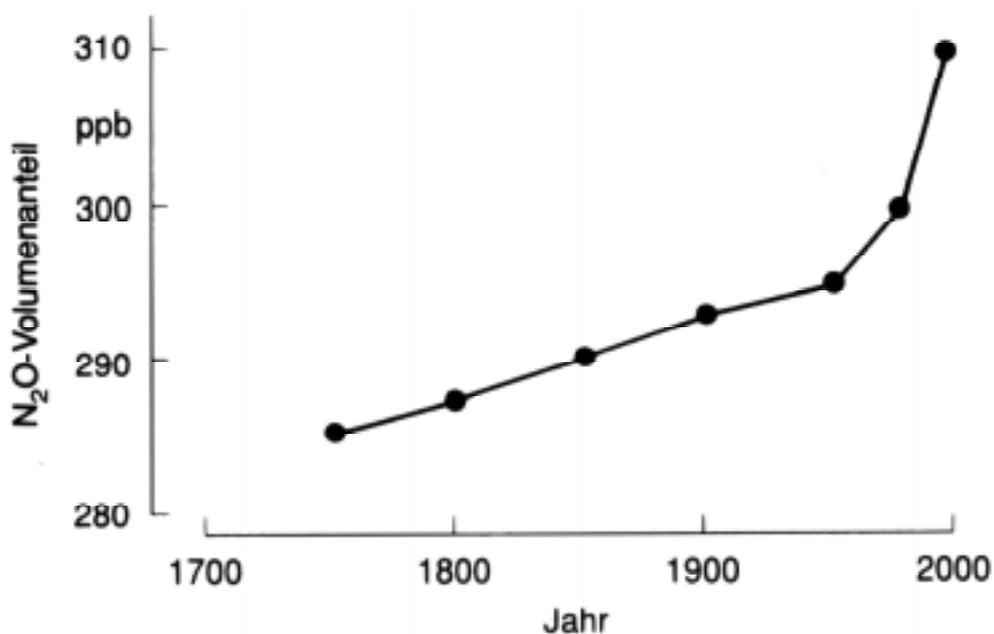
Emissionen in der BRD 1990:  $3,23 \cdot 10^6 \text{ t}$  (75 % Verkehr)

## 4.2. Stratosphäre

Relevant ist vor allem  $\text{N}_2\text{O}$ :

- $\text{N}_2\text{O}$  ist in der Troposphäre praktisch chemisch inert
- Lange Lebensdauer ( $t_{1/2} = 100 \text{ a}$ )
- $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  sind nur wenig beständig (1 Tag) und werden daher vor Erreichen der Stratosphäre abgebaut.

Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}$  in der Atmosphäre (letzten 250 a):



- Ergebnis von Modellrechnungen:  
Verdoppelung  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt  $\rightarrow$  Reduktion von  $\text{O}_3$  um 10 %

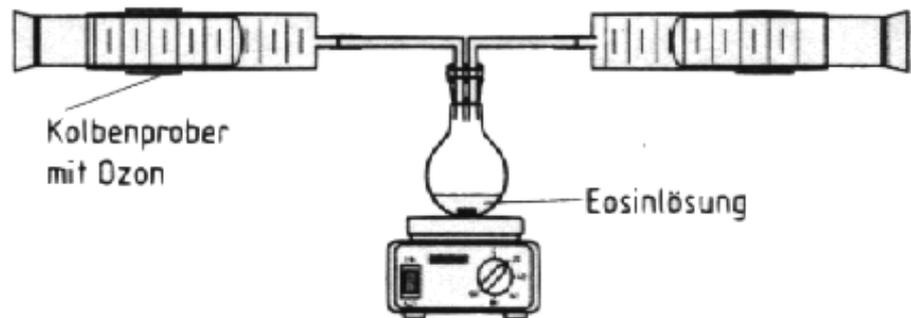
$\text{N}_2\text{O}$  hat zu 5 % Anteil am Treibhauseffekt

### Versuch 6: Abbau von Ozon durch Stickoxide

Chemikalien: Mit Ozon angereicherter Sauerstoff,  $\text{N}_2\text{O}$ , gesättigte Eosin-Lösung in Ethanol

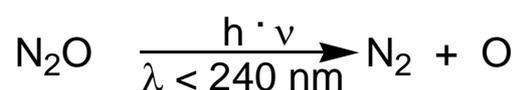
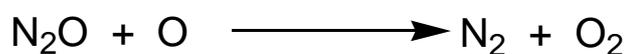
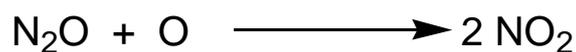
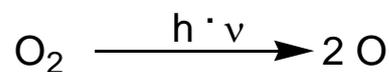
Geräte: Hoffmannsche Wasserzersetzungsapparatur, 3 Kolbenprober, Standkolben, Magnetrührer mit Rührfisch, Stopfen mit zwei Bohrungen, gewinkelte Glasrohre, UV-Lampe (254 nm)

Versuchsaufbau:

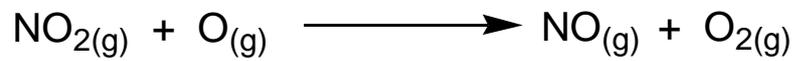


Versuchsdurchführung: Zwei Kolbenprober werden je mit 50 ml  $O_2/O_3$  (Anodengas der Wasserzerzeugung) und 50 ml  $N_2O$  gefüllt. Dann dunkelt man den einen ab während der andere dem UV-Licht der Lampe ca. drei Stunden ausgesetzt wird. Dann leitet man erst das dunkel gelagerte Gasmisch wie im Versuchsaufbau abgebildet über die Eosin-Lösung, wobei im abgedunkelten Raum eine starke Lumineszenz zu beobachten ist. Mit dem zweiten Kolbenprober verfährt man entsprechend. Es ist gar keine bis zu einer schwachen Lumineszenz zu beobachten.

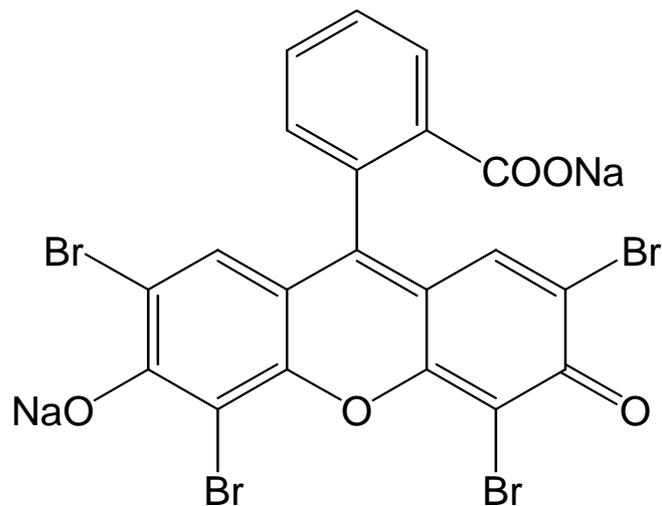
Reaktionsgleichung:  
Zersetzung von  $N_2O$ :



Katalytische Zerstörung von O<sub>3</sub>:



Eosin:



## 5. Literaturverzeichnis

- Hollemann, A.F. & Wiberg, N.(1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin u. New York
- Nieberding u.a. (1996): Über die Reindarstellung von Stickstoffmonoxid und die quantitative Reaktion desselben mit Sauerstoff. MNU 49/7, S. 433-435
- Perlewitz, G. (1984): Der Stickstoffdioxidspringbrunnen. NiU-P/C 32/12, S. 447
- Riedel, E. (1990): Anorganische Chemie. Walter de Gruyter, Berlin u. New York
- Ullmann (1970):Enzyklopädie der technischen Chemie. Urban & Schwarzenberg, München