



Experimentalvorlesung

Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz
Institut für Chemie
Anorganische Chemie
der Universität Rostock
2015*



Die 5. Hauptgruppe – Pentele – Pnikogene

■ Inhalt

- **Der Stickstoff**
- **Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen**
- **Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen**
- **Stickstoffhaltige Säuren**

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



Die V. Hauptgruppe

N

Stickstoff

P

Phosphor

As

Arsen

Sb

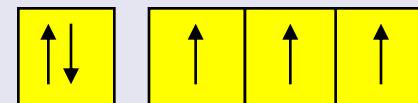
Antimon

Bi

Bismut

- metallischer Charakter? (N, P: Nichtmetalle, As, Sb: Halbmetalle, Bi: Metall)
- es fehlen 3 Elektronen zur Edelgasschale (N^{3-} , Nitride, oder P^{3-} , Phosphide, Ionen),
- bei schwereren Elementen bevorzugte Abgabe von Elektronen (E^{3+} - bzw. E^{5+} -Ionen),

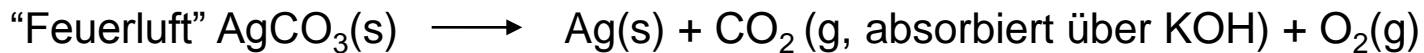
- meist werden kovalente Bindungen ausgebildet



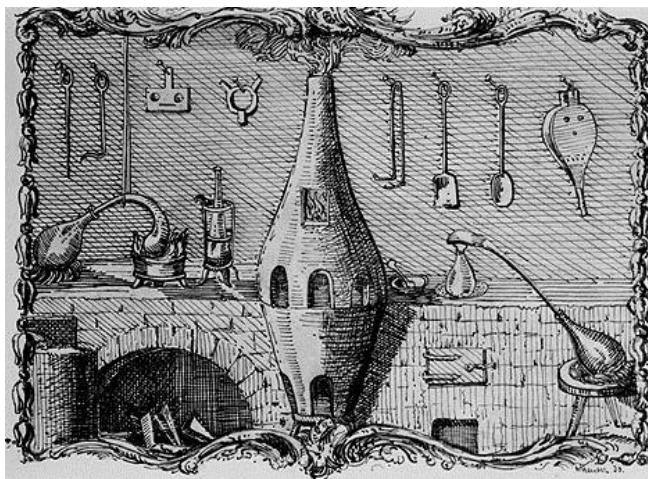
- deutliche Unterschiede im Verhalten von N_2 und den schweren Elementen (N_2 -Molekül: maximal NH_4^+ -Kationen; schwerere Elemente bis zu 6 kovalenten Bindungen z.B. PF_6^- , PCl_6^- , AsF_5 etc.)



Der Stickstoff - Geschichte

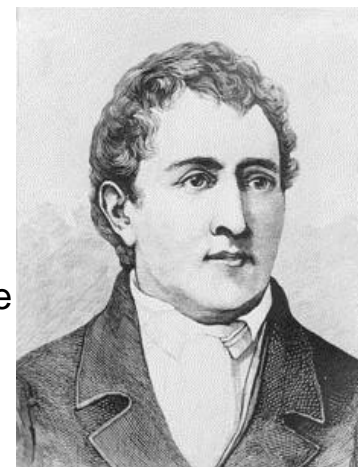


H. Cavendish
(1731-1810)
1771 “mephistische Luft”



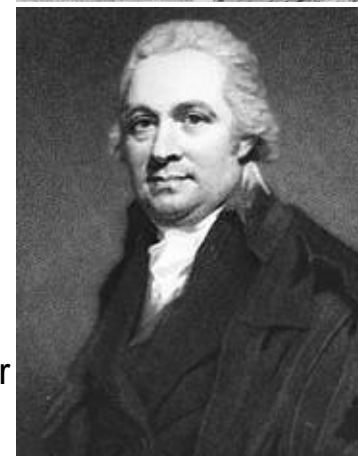
C. W. Scheele
(1742-1786)

Scheele's Labor,
in dem die Feuer-
Luft entdeckt wurde



Stickstoff → erstickende Wirkung
Nitrogenium → Salpeterbildner (Nitrat, Nitrit, Nitrid)
Azote → azotikos (nicht lebenerhaltend) (Azid, Azan)

D. Rutherford
(1749-1819)
entdeckte den
Elementcharakter
von N_2

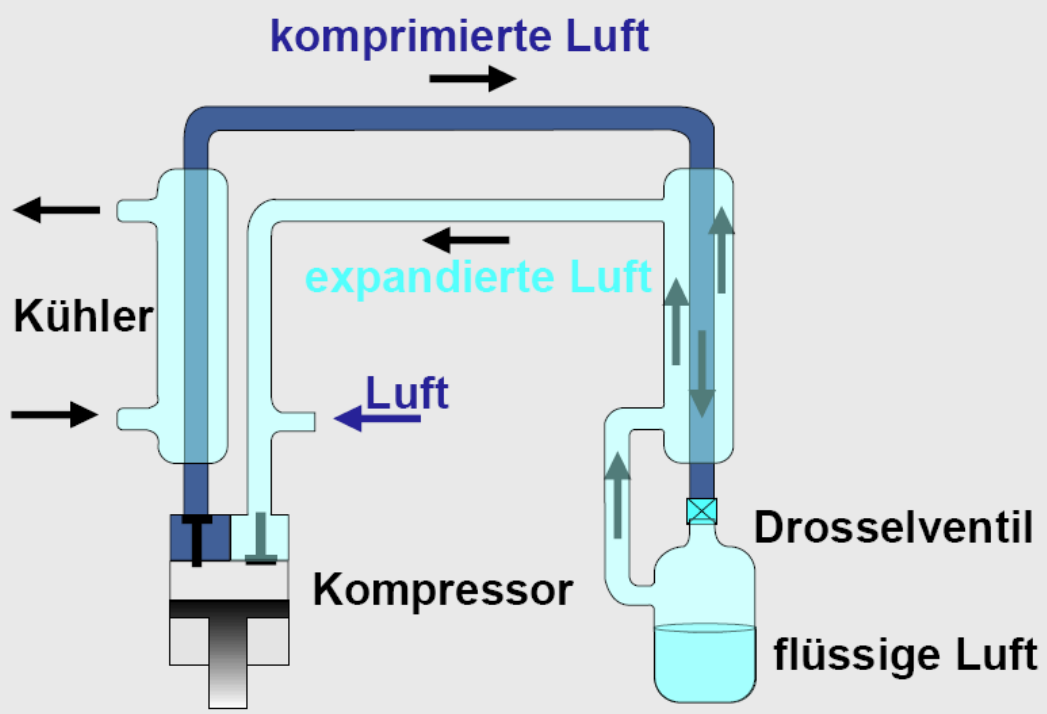




Darstellung ... aus der Luft

- He -269
- Ne -246
- N₂ -196**
- Ar -186
- O₂ -183**
- Kr -153
- Xe -108

Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren

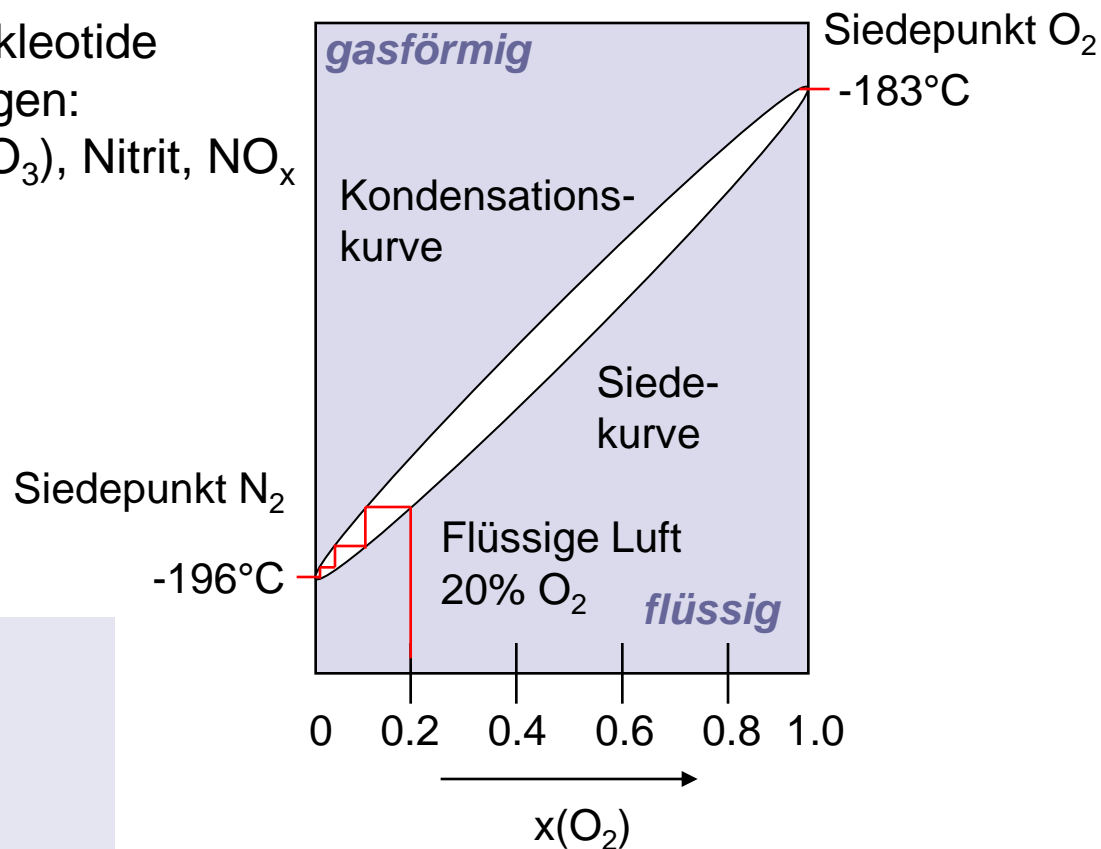


Ausnutzung des Joule-Thomson-Effektes

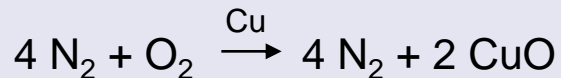


Vorkommen und Gewinnung

- Luft
- Organisches Leben:
Amine, Aminosäuren, Nukleotide
- Anorganische Verbindungen:
NH₃, Chilesalpeter (NaNO₃), Nitrit, NO_x



Darstellung im Labor:





Eine Zerbrechliche Rose und ein Bananenhammer





Experimente

- **Experimente mit flüssigem Stickstoff**

Rose, Banane, Bockwurst, Schlauch, Gummiball, Glocke

- **Geysir**

- **Flötenspielen**

- **N₂-Monsterwolke**

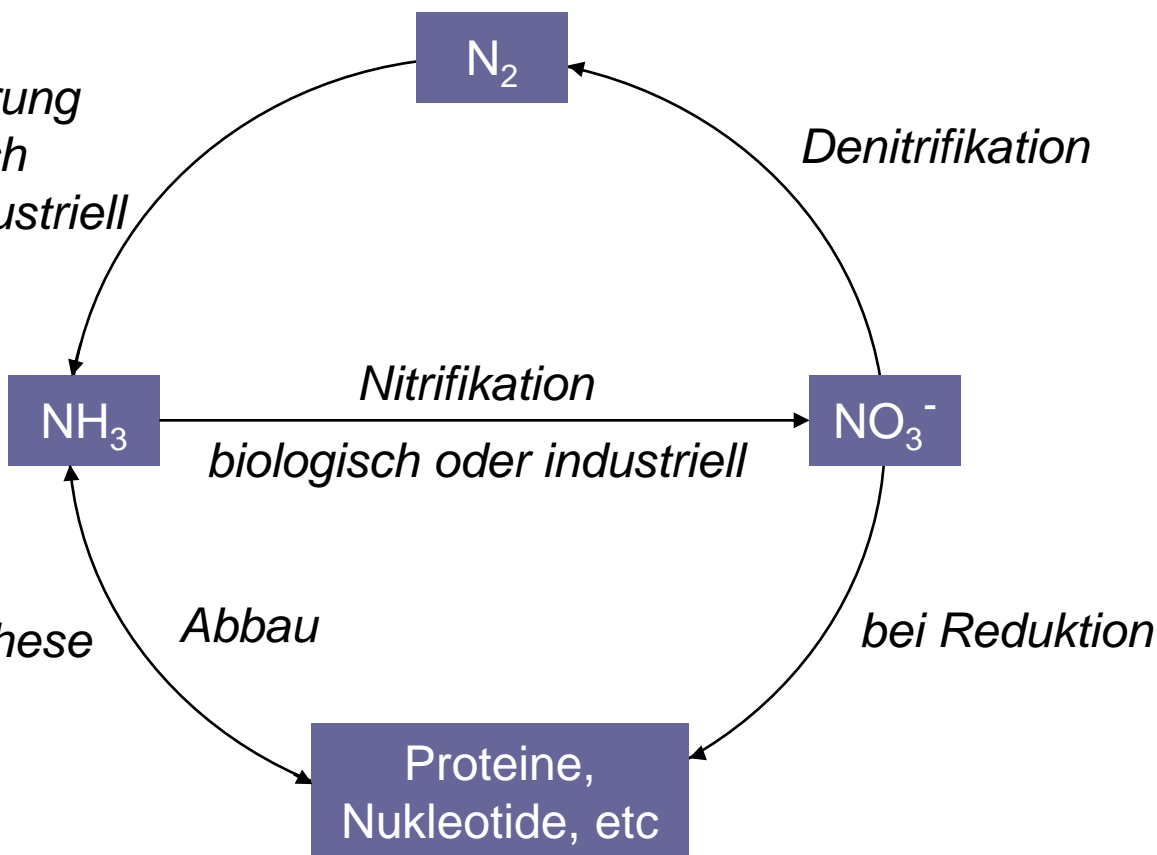
- **Speiseeis**



Stickstoffkreislauf



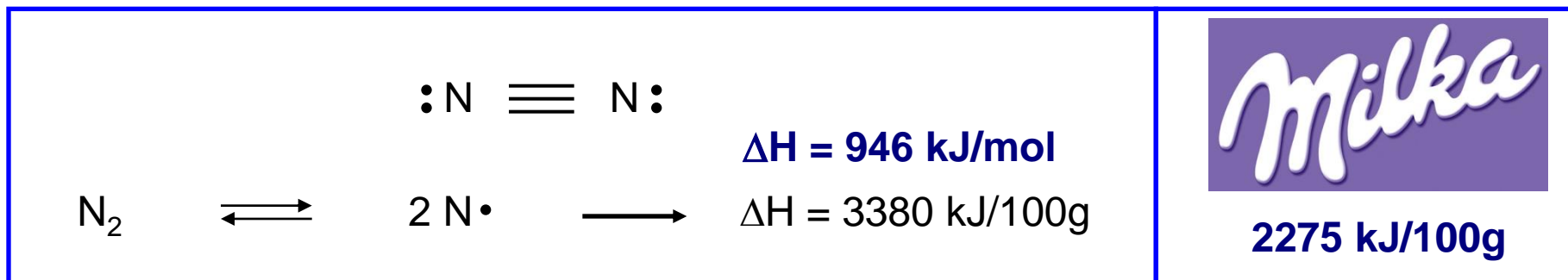
*N₂-Fixierung
biologisch
oder industriell*





Eigenschaften des Distickstoffes

- Stickstoff ist sehr reaktionsträge und unterhält die Atmung nicht (Name!); die korrekte internationale Bezeichnung für N_2 ist „Dinitrogen“.



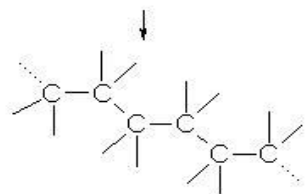
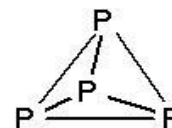
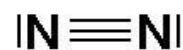
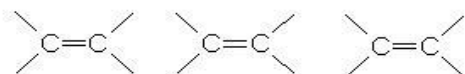
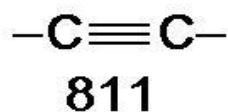
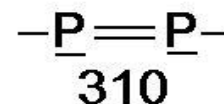
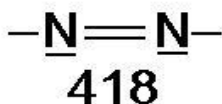
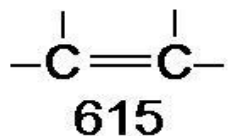
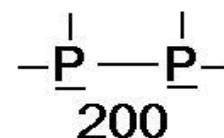
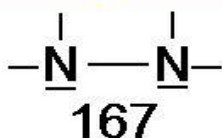
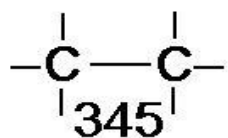
- chemisch sehr stabil - Eine Aktivierung erfolgt bei hohen Temperaturen oder durch Katalysatoren → Anwendung als Inertgas
- Halb so gut löslich wie O_2 Evolution (Fische im Wasser)

**Luft N_2/O_2 Gemisch ist inert (nicht brennbar) –
ABER Salze aus Stickstoff und Sauerstoff sind BRISANT ...**



Zusatz

Bindungsstärken



Doppelbindungsregel:

Elemente der 2. Periode bilden erheblich stabilere Doppelbindungen als die höherer Perioden



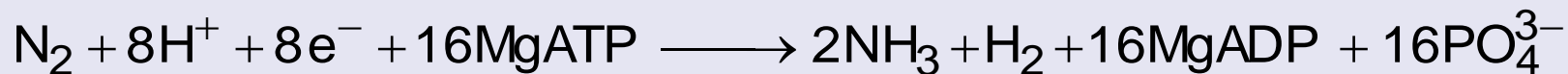
Stickstoffverbindungen: NH vs NO

- Der Stickstoff kommt in seinen Verbindungen in lückenloser Folge in den Oxidationsstufen **-III bis +V** vor, wobei naturgemäß die negativen Wertigkeiten in Verbindungen mit elektropositiven Elementen (z.B. Wasserstoff) und die positiven Wertigkeiten in Verbindungen mit elektronegativeren Elementen (z. B. Sauerstoff) auftreten.
- z.B. NH_3 , N_2H_4 , HN_3 , NO , NO_2 , N_2O_5 , N_4O
-III -II -I +II +IV +V +I (neben +II, -I, 0)

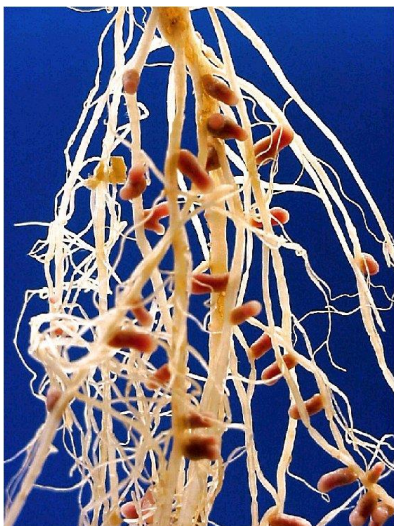


Stickstoff-Fixierung

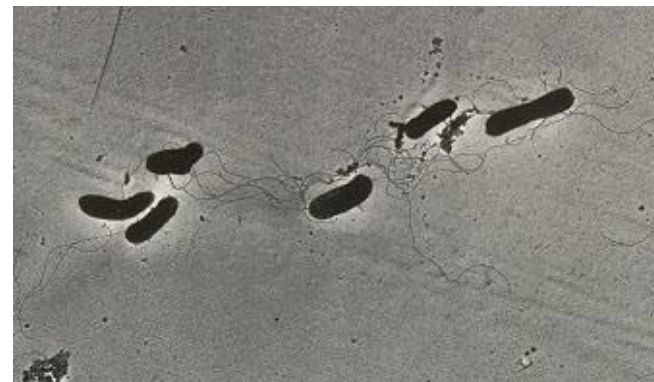
Problem: N₂ extrem stabil aufgrund der Dreifachbindung



Einige Bakterien und Blaualgen reduzieren atmosphärischen Stickstoff zu Ammoniak, und einige dieser Arten wiederum leben in Symbiose oder Assoziation mit grünen Pflanzen. Am bekanntesten sind die Knöllchenbakterien (Rhizobien) der Leguminosen.



Enzym:
Nitrogenase

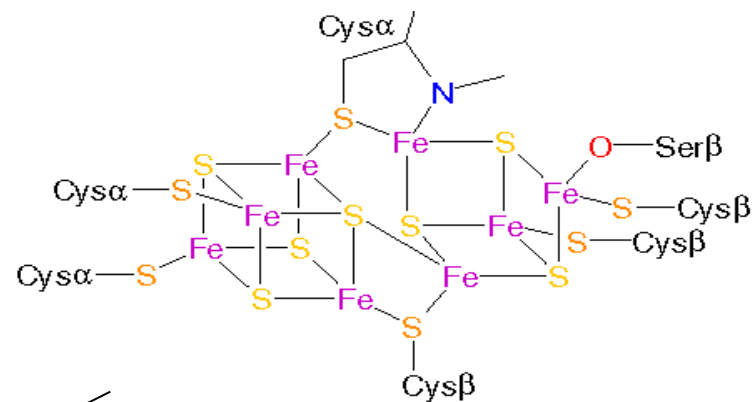
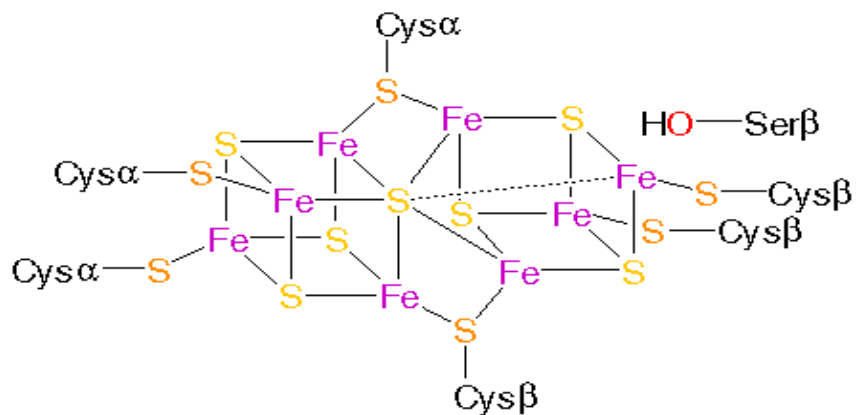


**Biologische Jahresweltproduktion
von NH₃ aus N₂ ca. 100 Kilotonnen**

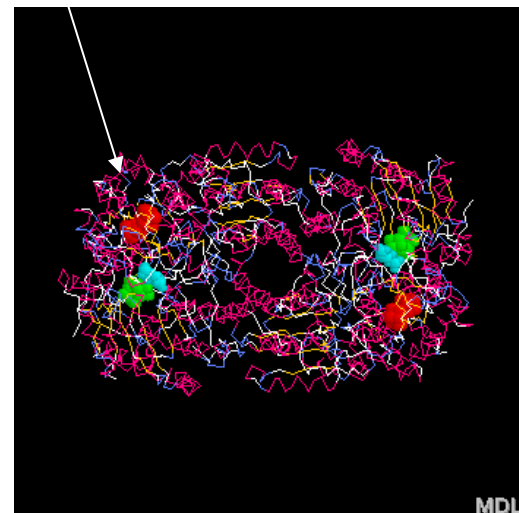


Nitrogenase

Kofaktor = aktive Stelle



Reduktion

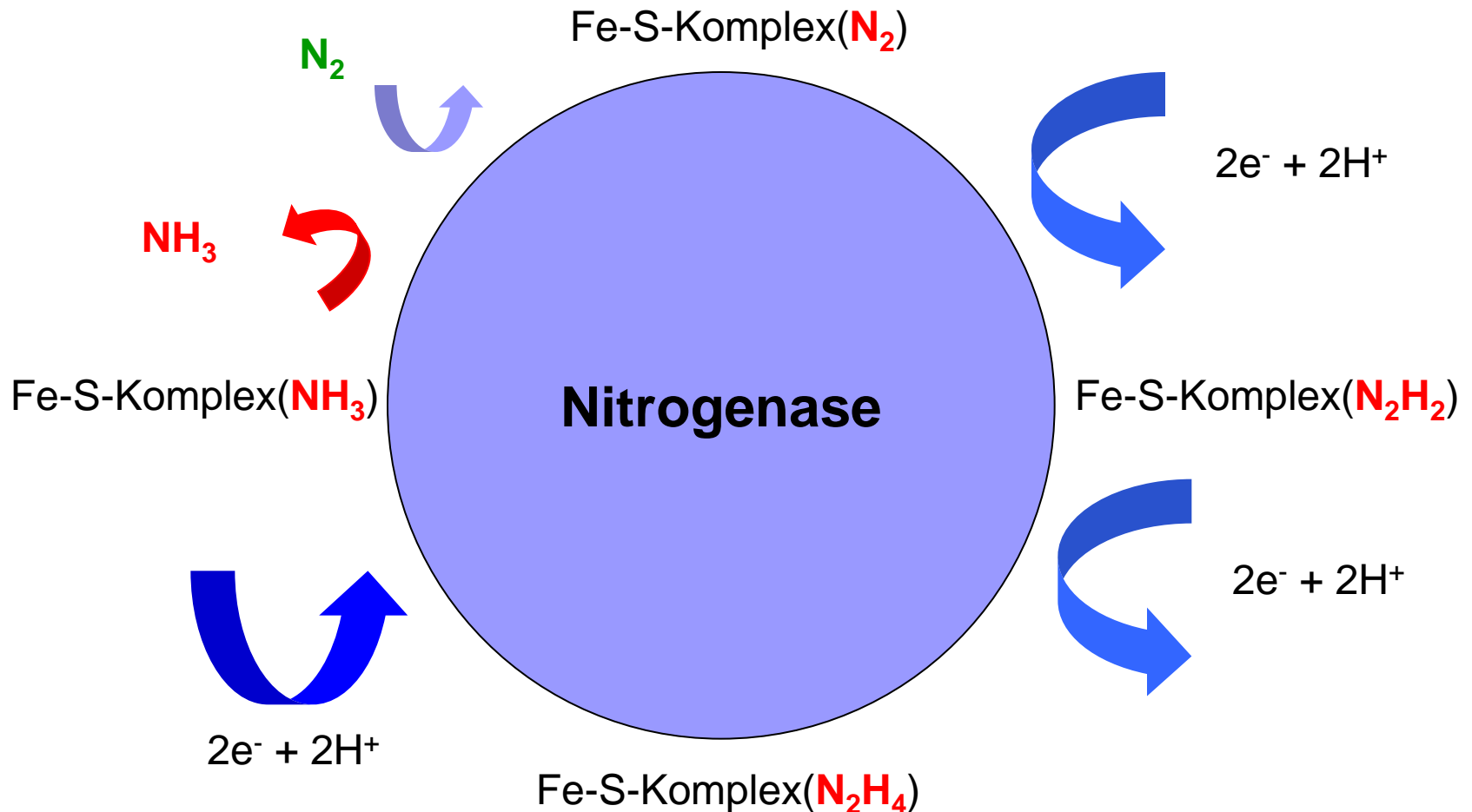


Nitrogenase

MDL



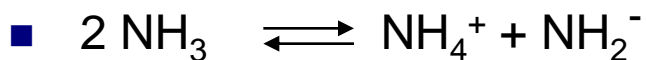
Schrittweise Reduktion des Stickstoffs zum Ammoniak durch die Nitrogenase



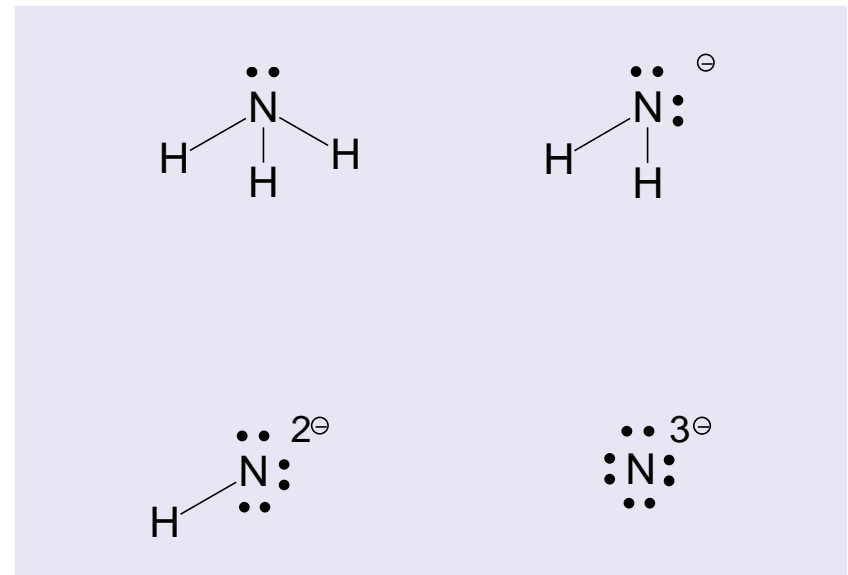


Der Ammoniak

- Farbloses Gas von charakteristischem, stechenden, zu Tränen reizendem Geruch,
- Sdp.: - 33 °C, zwischen NH₃-Molekülen H-Brücken, lässt sich leicht verflüssigen,
- gutes Lösungsmittel für viele Salze, im flüssigen NH₃, wie im H₂O, kommt es zur Autoprotolyse:



- NH₂⁻ Amid, NH₂⁻ Imid, N³⁻ Nitrid





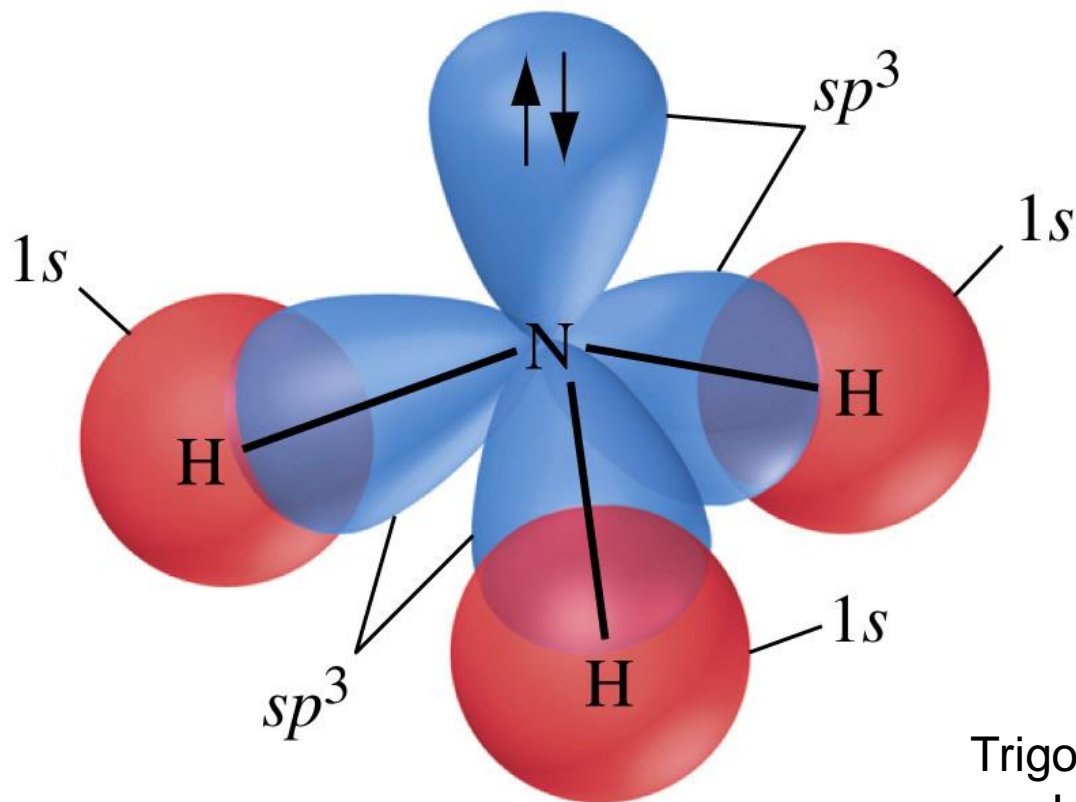
Experiment

- **NH₃ aus Ammoniumchlorid und Natriumhydroxid**

Ammoniumchlorid wird mit Natriumhydroxid versetzt und der sich bildende Ammoniak wird mit angefeuchtetem Indikatorpapier nachgewiesen.



Struktur und Bindung im Ammoniak



Trigonal pyramidal
 $\angle \text{H-N-H} = 107^\circ$



Ammoniak als Lösemittel

- Alkalimetalle und Erdalkalimetalle lösen sich in flüssigem NH_3 unter Bildung solvatisierter Elektronen (blaue Lösungen).



- Die Lösungen sind metastabil, bei Zusatz von Katalysatoren zersetzen sie sich.



- Nach dem Abdampfen von NH_3 erhält man Natriumamid, NaNH_2 .



Experiment

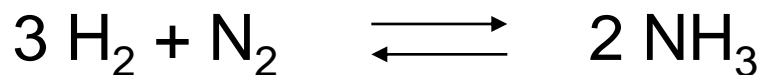
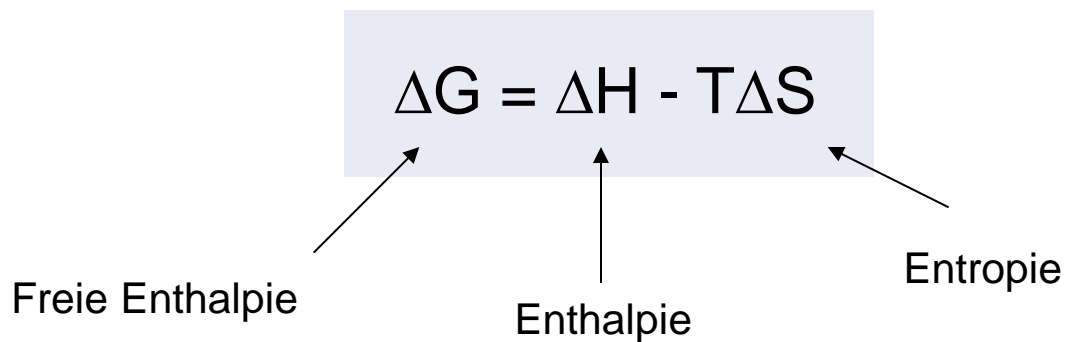
■ Natrium in flüssigem Ammoniak

Ammoniak aus der Gasflasche (3.8, wasserfrei) leitet man über ein Einleitungsrohr in einen 250ml Kolben. Die Kühlung des Kolbens erfolgt mit Isopropanol/Trockeneis bei -78°C . Nun leitet man solange Ammoniak ein, bis die gewünschte Menge erreicht ist.

Durch Öffnung des Kolbens gibt man nun kleine Stücke Natrium, bis zum Auftreten der **Blaufärbung** hinzu.



Die Ammoniak-Synthese



$$\Delta H = -91.6 \text{ kJ/mol}$$

Druckerhöhung

Wärmezufuhr

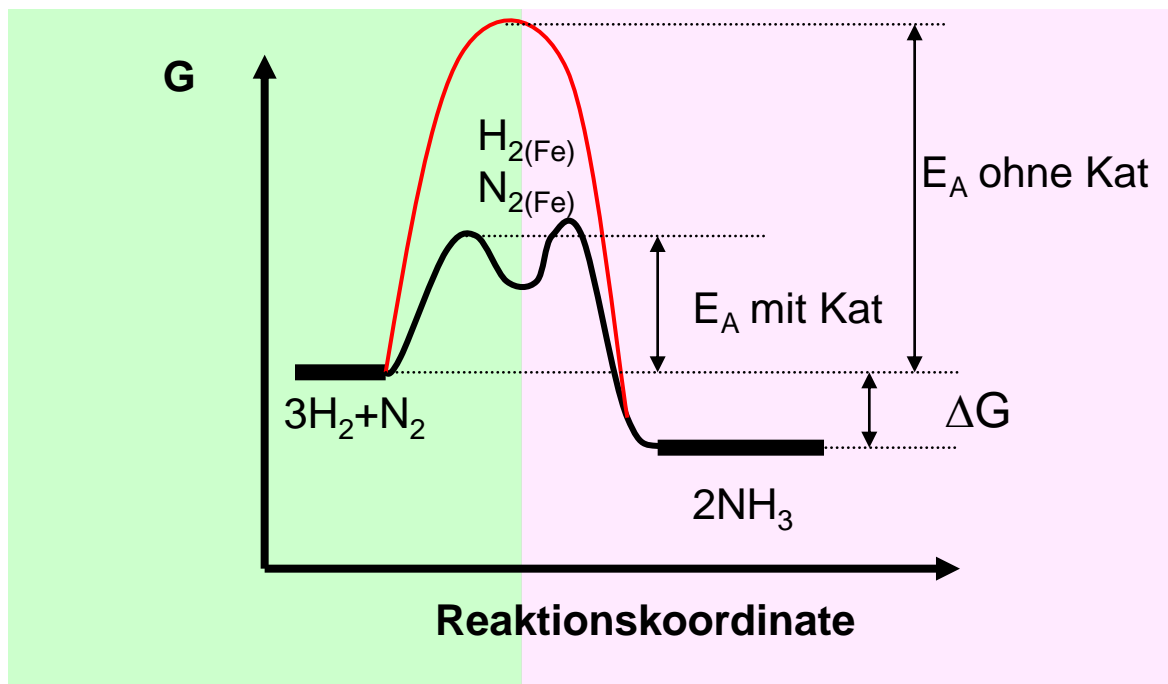
Reaktionsbedingungen
 400 - 500°C
 200 bar
 Fe₃O₄-Katalysator



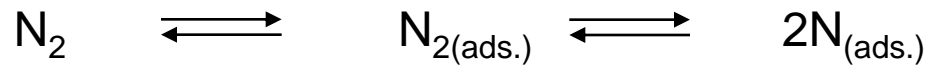
Das Haber-Bosch-Verfahren

$E_A(\text{ohne})$ ca. **400** \longleftrightarrow $E_A(\text{Kat})$ ca. **65-85** kJ/mol

grün
endergonisch

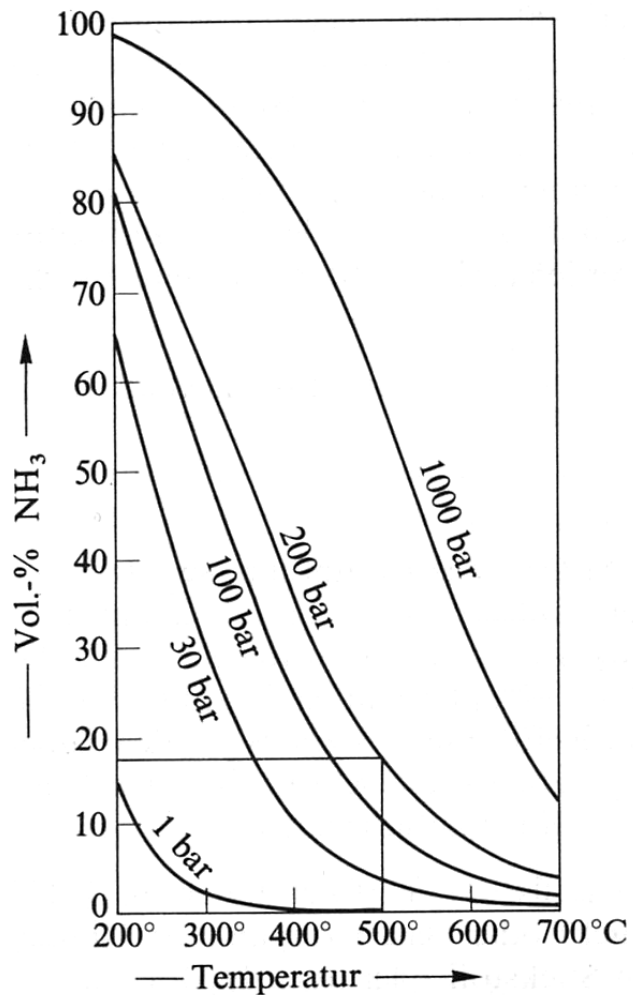


violett
exergonisch



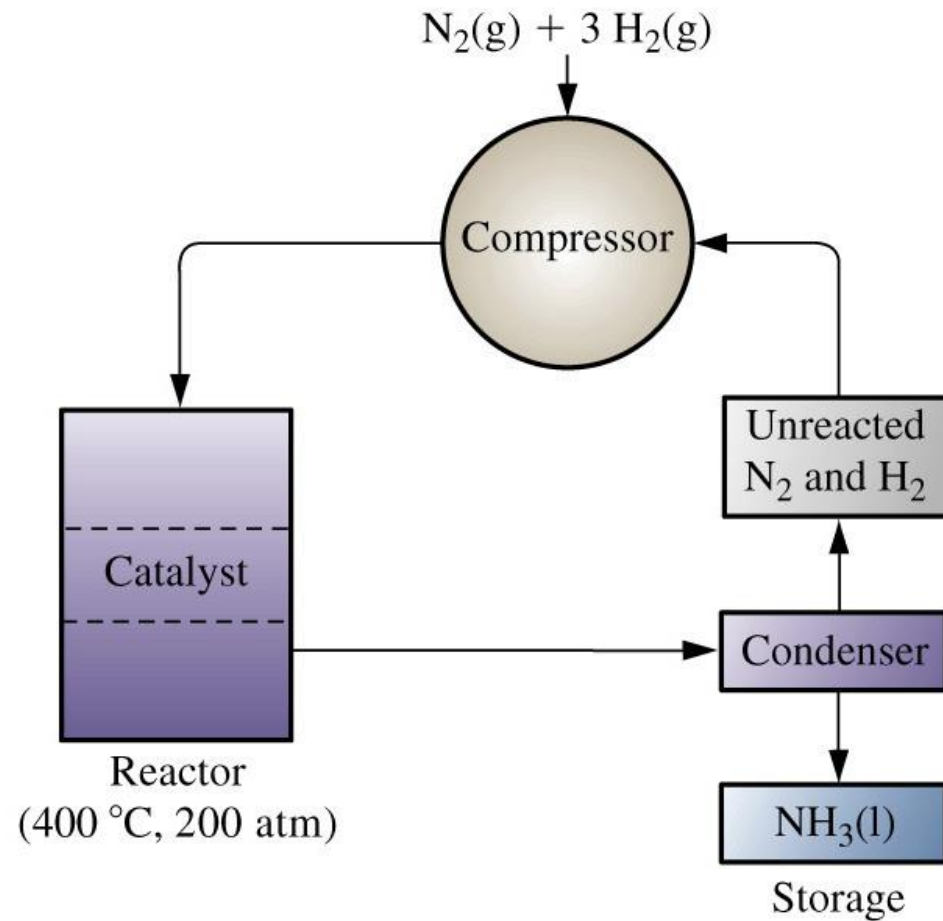


Zusatz





Die technische Umsetzung des Haber-Bosch-Verfahrens





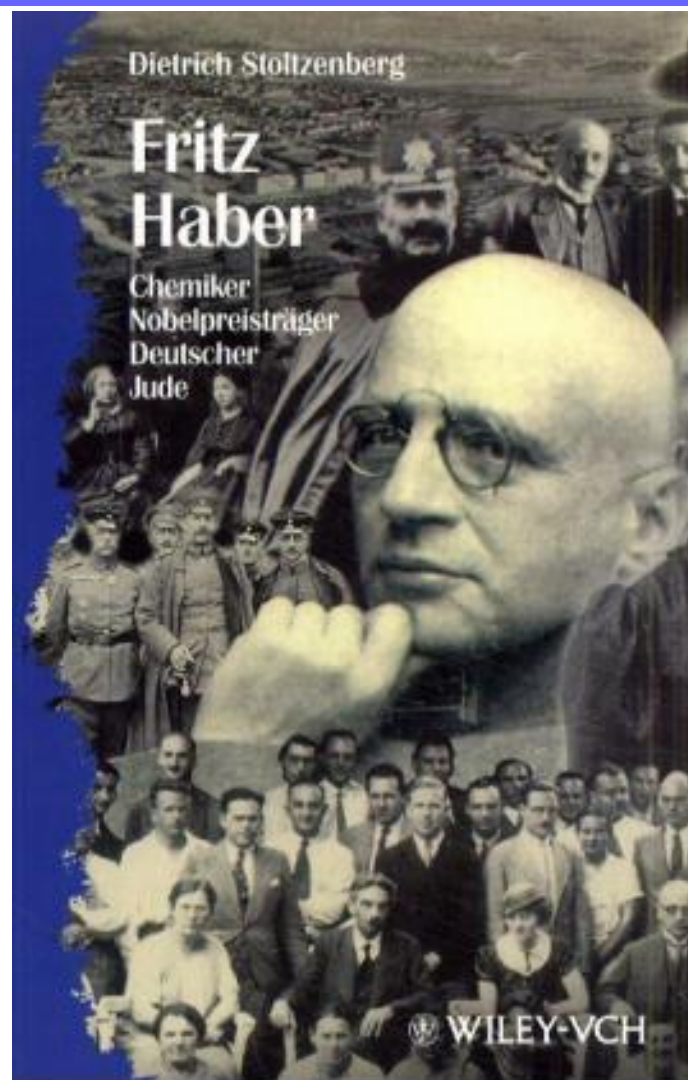
Zur Geschichte: Fritz Haber



F. Haber
(1868 – 1934)



- 1911 - 1933 Professor für physikalische Chemie am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin, Arbeiten zur Elektrochemie, der Thermodynamik von Gasreaktionen sowie der Flammenchemie
- 1915 führte **Giftgas** ein
- **1918** erhielt er "... für seine Methode der Synthese von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff ..." den **Nobelpreis** für Chemie
- 1933 Emigration nach England, Schweiz





Was geschah am 22. April?

1915: Erster großer Gasangriff des Ersten Weltkriegs



Am Abend des 22. April 1915 kam es zum ersten großen Einsatz einer furchtbaren Waffe: Knapp neun Monate nach Ausbruch des Ersten Weltkriegs setzten deutsche Truppen in der Nähe der belgischen Stadt Ypern Giftgas frei. In einer Breite von sechs Kilometern wurde aus Tausenden von Stahlflaschen strömendes **Chlorgas** in gelblichen Schwaden vom Wind zum Gegner getrieben. Etwa 5000 der nicht mit Gasmasken ausgerüsteten französischen und britischen Soldaten starben innerhalb weniger Minuten qualvoll in ihren Gräben.



Fritz Haber

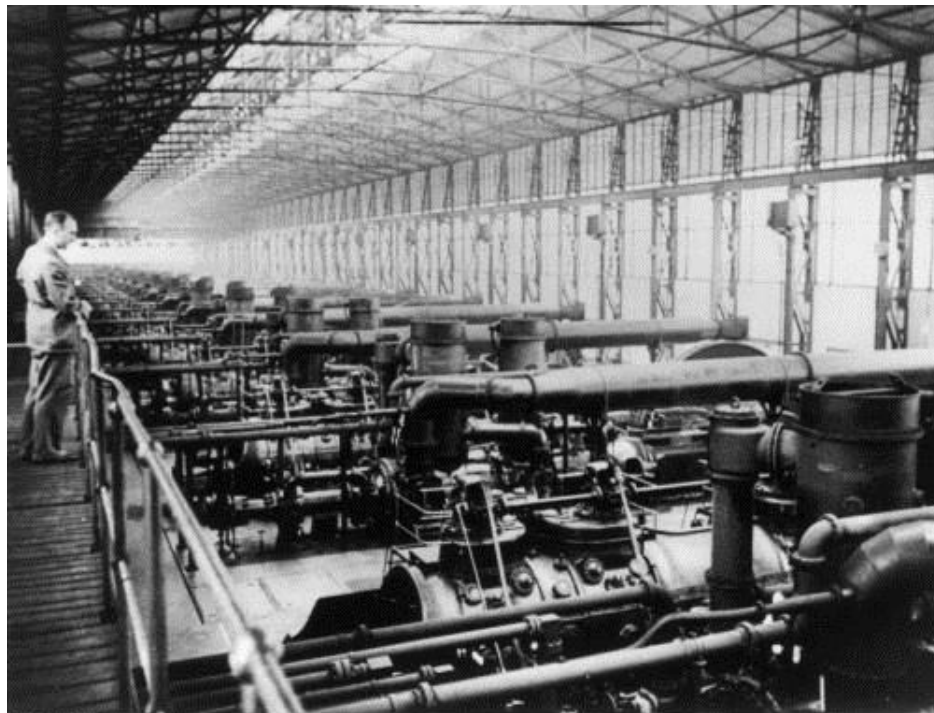


**Clara Haber:
Suizid aus Schmach**

Fritz Haber, zweiter von links, zog als Wissenschaftler die Uniform an. Seine Arbeit stellte er in den Dienst von Krieg und Vaterland. Er ermöglichte so die Entwicklung des tödlichen Giftgases, das erstmals am 22. April 1915 in Ypern zum Einsatz kam. Den Angriff überwachte Haber persönlich.



Fluch und Segen



bp bildarchiv preussischer
k kulturbesitz

Weltbevölkerung
1900: 1,6 Milliarden
2014 : 7 Milliarden Menschen.



Zur Geschichte: Carl Bosch

- 1899 in die BASF eingetreten
- seit 1900 mit Fragen der technischen Ammoniaksynthese beauftragt
- 1914 mit seinem "**Salpeterversprechen**" dem Militär die technische Möglichkeit erweiterter Munitionsproduktion erschloß
- 1918/19 bei den Versailler Friedensverhandlungen
- seit 1919 Vorstandsvorsitzender BASF
- seit 1925 Vorsitzenden des Vorstandes der I.G. Farbenindustrie
- 1931 **Nobelpreis** für die großtechnische, industrielle Umsetzung der bereits bekannten Laboranlage



Carl Bosch
(1874-1940)

Deutsch Delegation der Versailler Friedensverhandlungen, 1919;
Carl Bosch - 2. v.r.



Die ersten Ammoniak-Fabriken



Ammoniak Fabrik Oppau, die weltweit erste Industrieanlage der Haber-Bosch-Synthese, BASF Ludwigshafen, 1920

Leuna-Merseburg

Baubeginn war am 1. Mai 1916



Leuna in den Zwanzigern





Chemische Eigenschaften des Ammoniaks

NH₃ als schwache Base in Wasser

- Löst man NH₃ in Wasser auf, so zeigt die Lösung schwach basische Eigenschaften, die auf die Fähigkeit des NH₃ zurückgehen, in reversibler Weise Protonen unter Bildung von Ammonium-Ionen, NH₄⁺, aufzunehmen (NH₃ ist auf Grund des freien Elektronenpaares eine Lewis-Base).
- Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt weit auf der linken Seite. Der weitaus größte Teil des Ammoniaks in Wasser liegt hydratisiert vor. In einer NH₃-Lösung c(NH₃) = 0,1 mol/l bilden sich **weniger als 1 % NH₄⁺-Ionen**. Der **pH-Wert** beträgt **11**.
- Da das Gleichgewicht der Reaktion weit auf der linken Seite liegt, kann man aus Ammoniumsalzen durch Einwirkung von starken Basen (NaOH, KOH) Ammoniak erzeugen (Labordarstellung) bzw. NH₄⁺-Ionen nachweisen.





Experiment

■ **NH₃ Springbrunnen**

Ein trockener Kolben wird durch Luftverdrängung mit Ammoniak gefüllt und mit einem zweiten Kolben verbunden der mit Wasser, versetzt mit Phenolphthalein, gefüllt ist. Nun wird etwas Wasser in den oberen Kolben mit Ammoniak gepumpt. Ammoniak löst sich sehr gut in Wasser. (702 Raumteile Ammoniak in 1 Raumteil Wasser bei 20°C). Infolge der großen Lösungsgeschwindigkeit von Ammoniak sprudelt das Wasser „springbrunnenartig“ in den oberen Rundkolben.

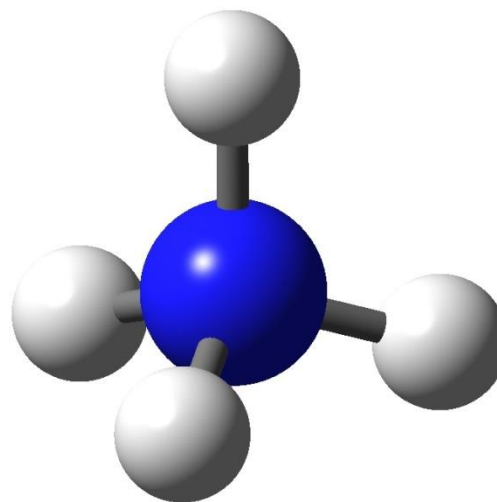
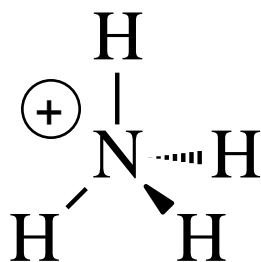
■ **Platinspirale in Ammoniak**

Ein Erlenmeyerkolben wird mit konzentriertem Ammoniak gefüllt und auf dem Drahtnetz leicht erwärmt. In der Grenzzone Ammoniak-Dampf / Luft glüht eine erwärmte Platin-Spirale hell auf. (abgedunkelter Raum)



Das Ammonium-Ion

- Das stabile Ammonium-Ion ist tetraedrisch gebaut; es ähnelt den Alkalimetallkationen [$r(\text{K}^+) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{NH}_4^+) = 143 \text{ pm}$]:



- Ammoniumsalze:
Mit Protonendonatoren wie HCl , HNO_3 und H_2SO_4 reagiert NH_3 praktisch quantitativ zu Ammoniumsalzen.

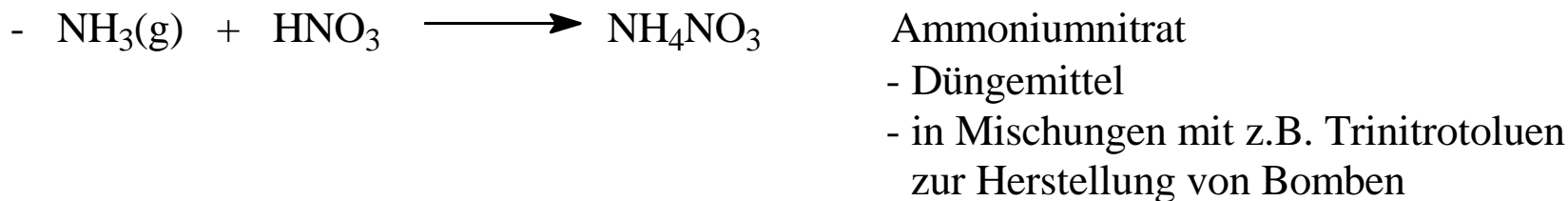


Experiment

- **Reaktion von Ammoniak mit Salzsäure** und Nachweis von NH_4Cl



Beispiel: Ammoniumsalze



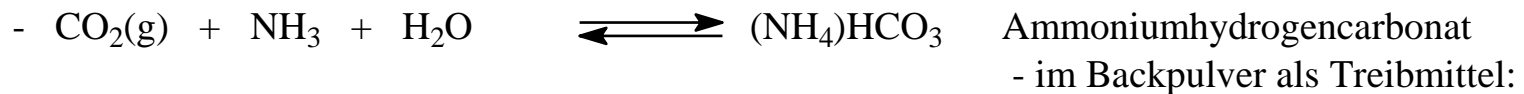
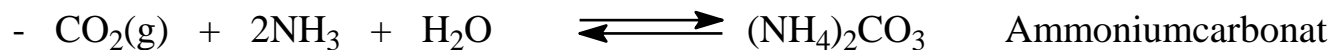
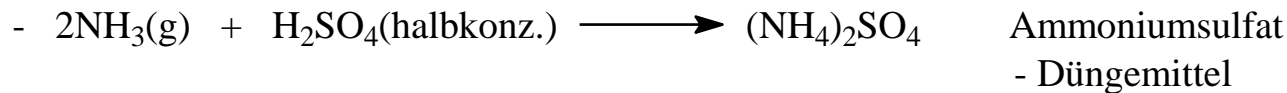
ab 170 °C exothermer Zerfall in H_2O und Distickstoffoxid:





Ammoniumnitrat

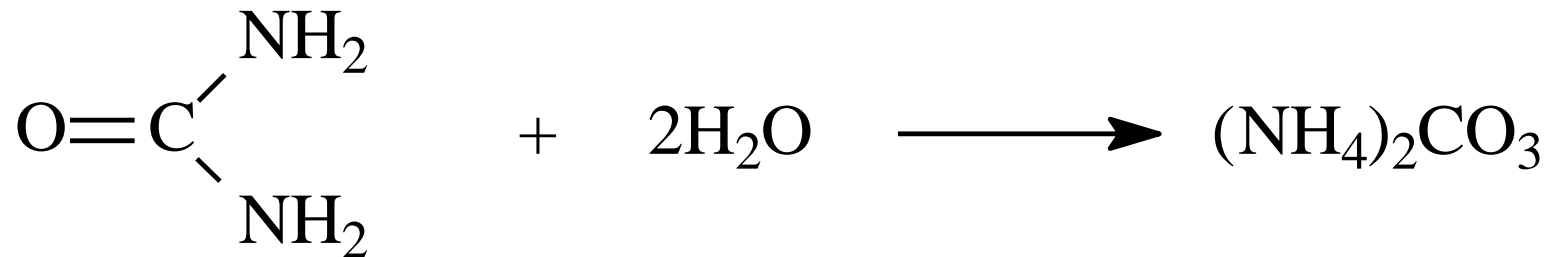
- Wegen seiner explosiven Eigenschaften und seiner Zerfließlichkeit wird Ammoniumnitrat nicht in reinem Zustand als Düngemittel eingesetzt, sondern nur im Gemisch mit Zuschlägen gelagert bzw. verwendet, z. B.
- Kalkammonsalpeter (Gemisch von NH_4NO_3 und CaCO_3).





Ammoniumcarbonat aus Harnstoff

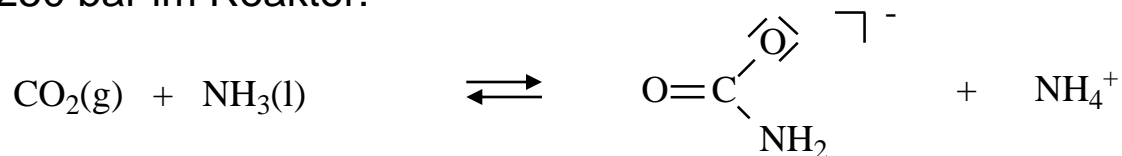
- Harnstoff hydrolysiert im Boden langsam unter Bildung von Ammoniumcarbonat



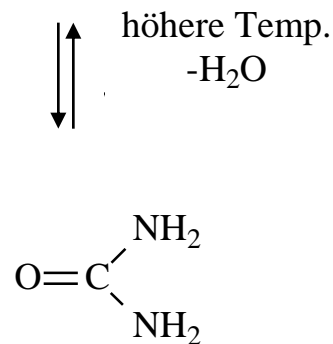


Darstellung Harnstoff

- Herstellung in der Technik aus flüssigem Ammoniak (Überschuss) und CO_2 bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ und 250 bar im Reaktor:



Ammoniumcarbamat

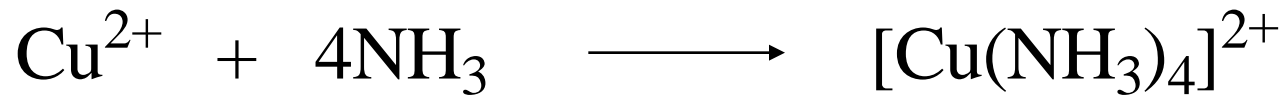


- Der Anteil von Harnstoff an den stickstoffhaltigen Düngemitteln beträgt $60 - 70\%$.



Ammoniak als Komplexligand

- NH_3 kann auf Grund seines Lewis-basischen Charakters nicht nur mit Protonen unter Bildung von Ammonium-Ionen reagieren, sondern auch mit Metallionen unter Bildung von Amminkomplexen



hellblau

dunkelblau
Tetraamminkupfer(II)

Eigentlich im wässrigen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$



Experiment

■ **Ligandenaustausch bei Kupferkomplexen**

In ein Reagenzglas werden wasserfreies Kupfer(II)-sulfat (farblos) und Wasser gegeben und geschüttelt. Dann wird eine Ammoniaklösung zugegeben. Kupfer(II)-Ionen bilden mit Wasser hellblaue und mit Ammoniak dunkelblaue Komplexe.



Kupfertetraminkomplex - Komplexgleichgewichte



$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{NH}_3]^4}$$

$$K_b = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{NH}_3]^4}$$

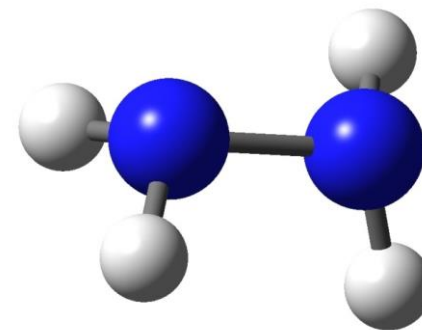
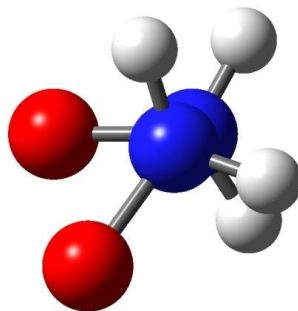
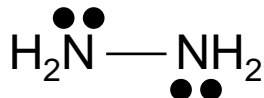
$$K_b = 0.2 \cdot 10^{14}$$

NH_3 ist ein stärkerer Ligand als H_2O

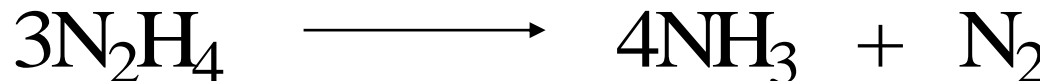


Hydrazin

- farblose Flüssigkeit (Smp.: 2 °C, Sdp.: 113 °C)
- Struktur:



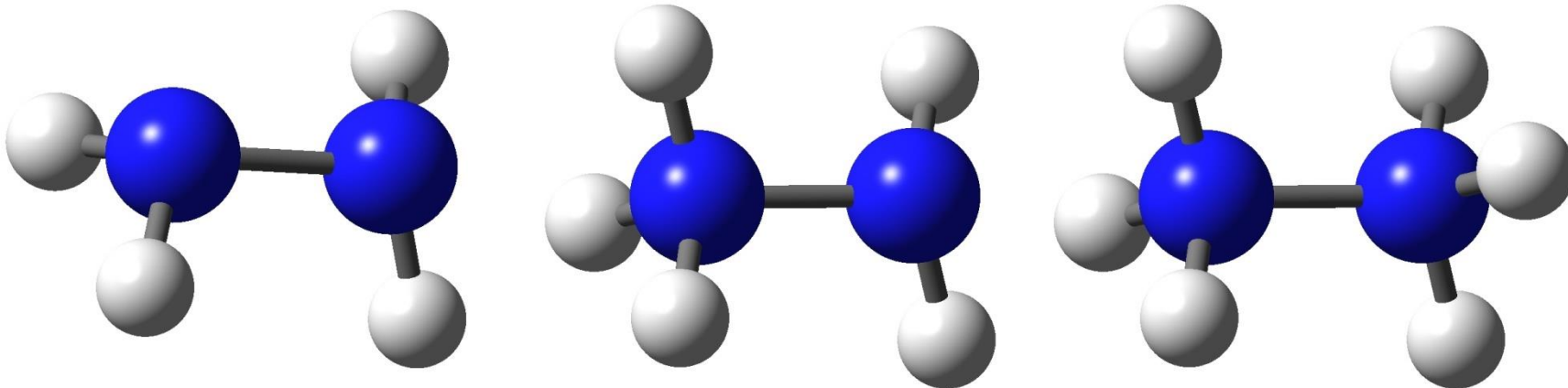
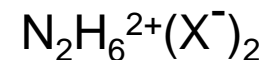
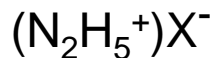
- (gauche Konformation). In dieser Konformation ist die Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren (**rote Kugeln**) am kleinsten.
- Wie die F-F- und die O-O-Einfachbindung besitzt auch die N-N-Einfachbindung eine kleine Bindungsenergie. Hydrazin ist daher eine endotherme Verbindung, die beim Erhitzen oder bei Initialzündung explosionsartig zerfällt:





Salze des Hydrazins

- Mit Wasser ist Hydrazin unbegrenzt mischbar. Wässrige Lösungen lassen sich gefahrlos handhaben. In den Handel gelangt z. B. „Hydrazin-Hydrat“ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ein 64%-iges Hydrazin (Sdp.: 118,5 °C)
- Hydraziumsalze:



Hydrazin und seine Lösungen haben reduzierende Eigenschaften



Experimente

■ Kupferspiegel

1 kleine Spatelspitze Kupfer II- acetat in ein Reagenzglas geben, in Wasser lösen und einige Tropfen Hydrazinhydrat zugeben, bis die Lösung leicht braun ist. Anschließend über dem Brenner erhitzen.

■ **Reduktion von KMnO_4 -Lösung** mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ farblos

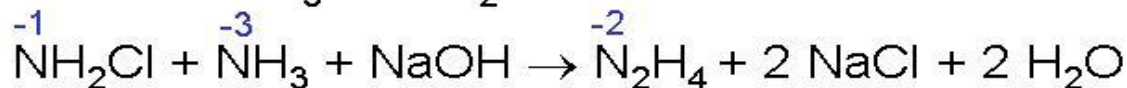
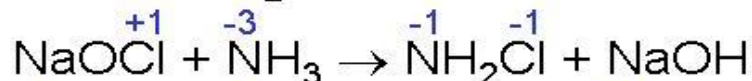
■ **Alkalische Reaktion von $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** mit Universalindikator



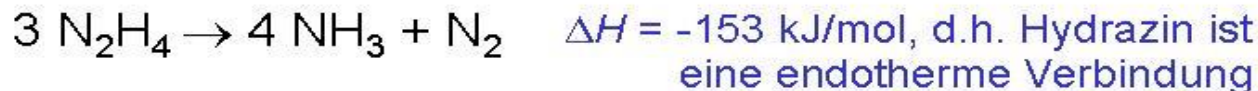
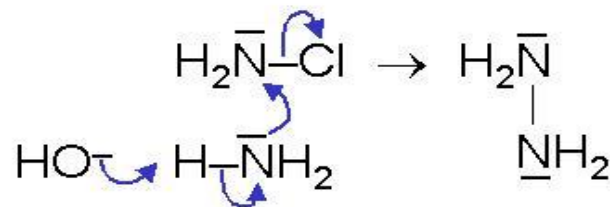
Raschig-Verfahren zur Hydrazinsynthese

Gewinnung durch Oxidation von NH_3

Raschig-Verfahren:



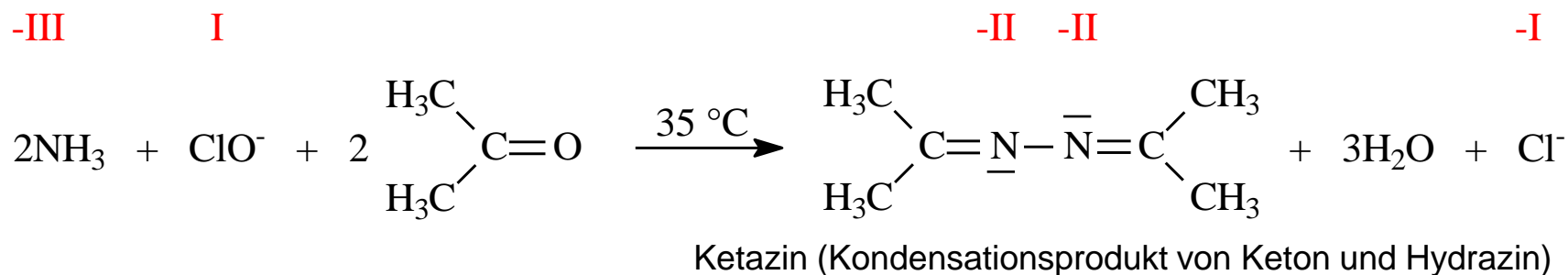
Komproportionierung





Technische Darstellung von Hydrazin

- Techn. Herstellung (durch Oxidation von NH_3 mit Natriumhypochlorit in Gegenwart von Aceton, **Bayer-Prozess**):



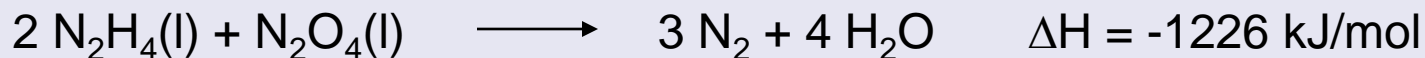
- Das Ketazin wird unter Druck (8 - 12 bar) bei 180°C mit Wasser unter Rückbildung von Aceton zu Hydrazin hydrolysiert.





Hydrazinderivate als Raketentreibstoffe

- Wasserfreies Hydrazin und dessen Methyl-derivate dienen als Raketentreibstoffe.
- Ein flüssiges Gemisch von N_2H_4 , $\text{N}_2\text{H}_2\text{Me}_2$ und N_2O_4 diente bei den Ab- und Aufstiegsmotoren der Mondlandefähre als Raketentreibstoff im amerikanischen „Apollo“ - Programm der Raumschiffahrt.





Dank Domagk: Neoteben, Prontosil, und Zephirol und vieles mehr !



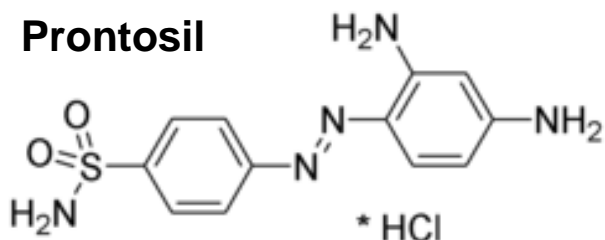
Gerhard J. P. Domagk
1895 - 1964

*Etikette von Zephirol
aus dem Jahre 1936*

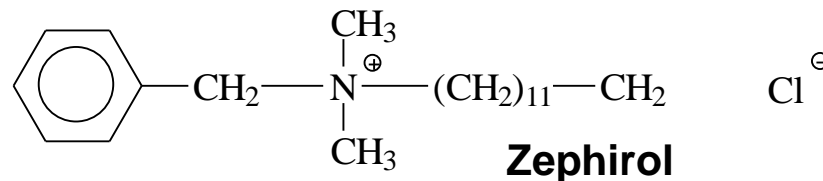
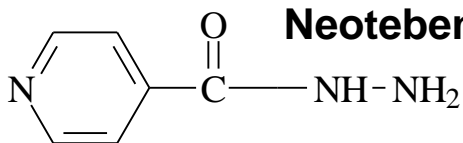
- 1939 Nobelpreis für Medizin
- Zephirol
Desinfektionsmittel (1935)
- Prontosil:
Gonorrhoe (1937),
Lungenentzündung (1938),
Gasödem und Ruhr (1939)
- Neoteben: Tuberkulose (1959)



Prontosil

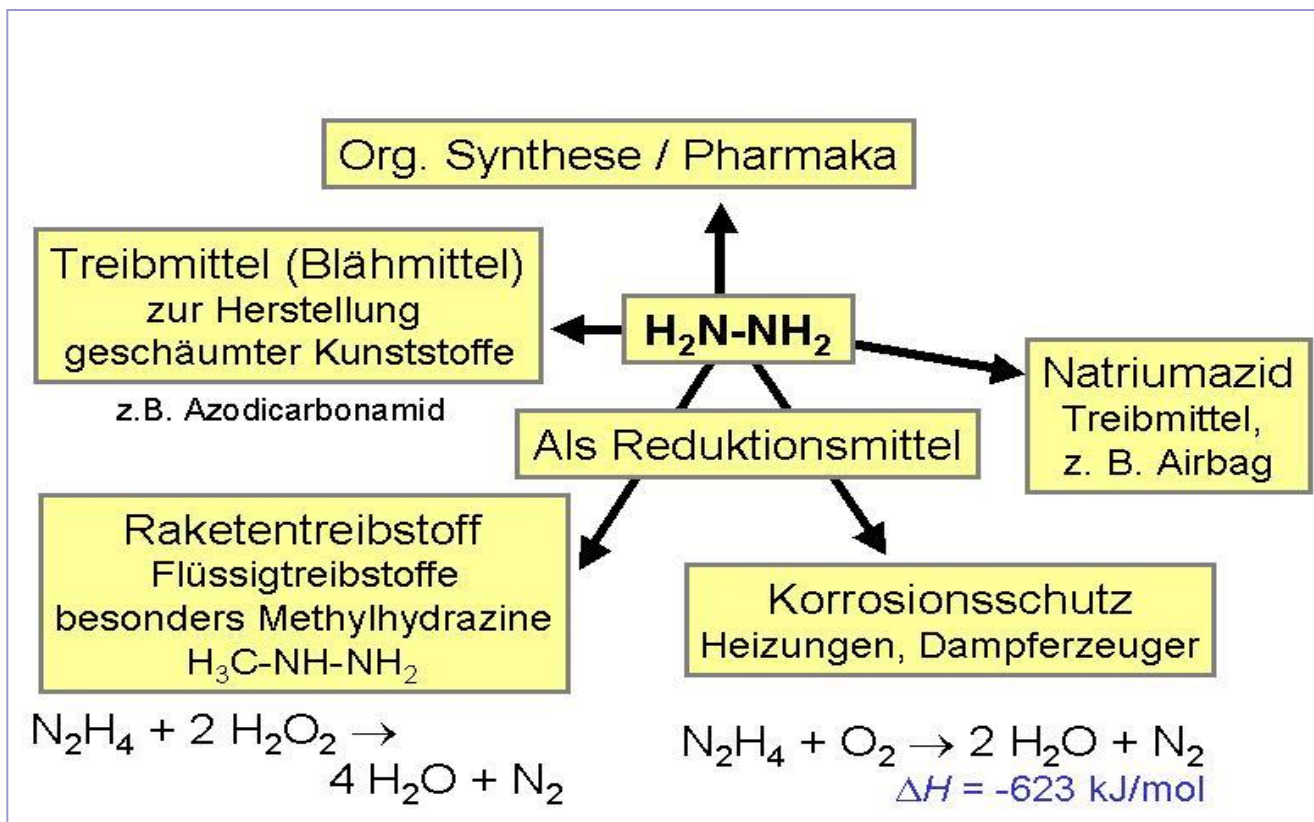


Neoteben



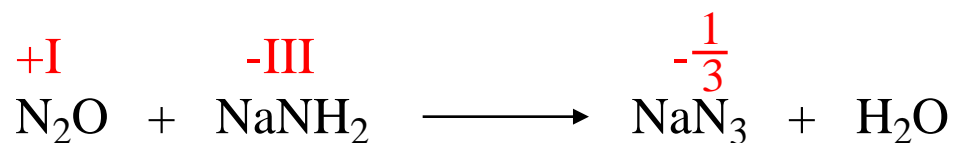


Verwendung von Hydrazin

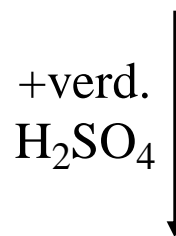




Stickstoffwasserstoffsäure

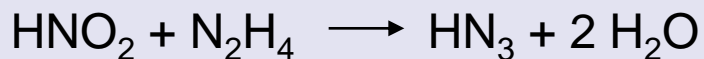


Natriumazid



HN_3

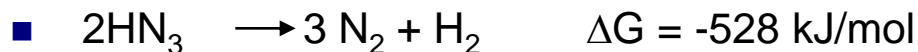
T. Curtius 1890



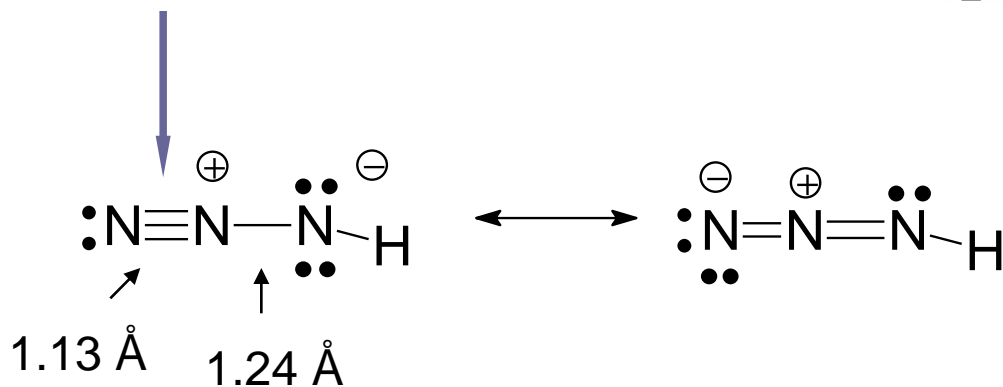
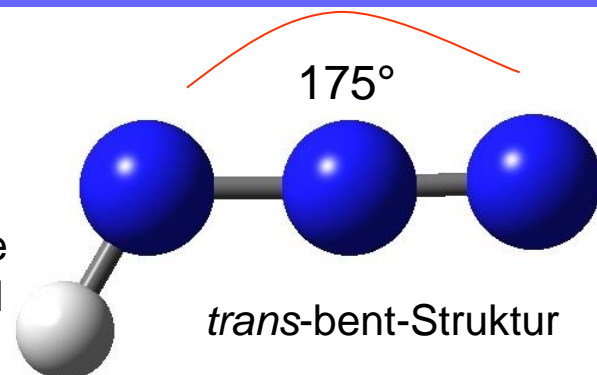
- Reine Stickstoffwasserstoffsäure (unerträglich durchdringender Geruch, sehr giftig) ist hoch explosibel (endotherme Verbindung). Wässrige Lösungen bis zu einem Masseanteil von 20 % sind gefahrlos zu handhaben.



Struktur und Bindung in HN_3



- Die große Instabilität der Stickstoffwasserstoffsäure beruht darauf, dass der Distickstoff im HN_3 -Molekül schon vorgebildet ist:



***Kovalente Azide sind explosiv!
Ionische dagegen kinetisch stabilisiert!***

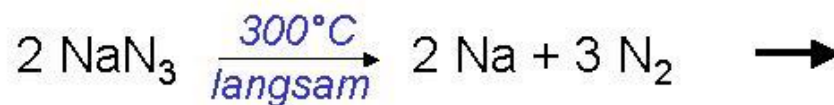
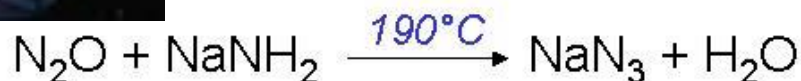
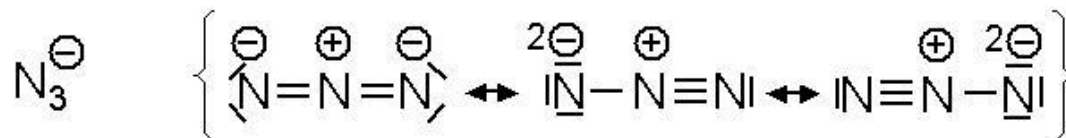


Experiment

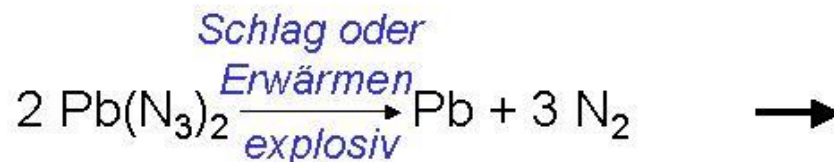
- Etwas **Silberazid** wird auf einem Eisenblech erhitzt. Es explodiert mit heftigem Knall.



Azide: Die Salze der HN_3



Natriumazid
Treibmittel,
z. B. Airbag



Bleiazid
Initialzündler

auch andere Schwermetallazide (z. B. AgN_3) sind hoch schlagempfindlich





Experiment

Thermolyse von Natriumazid

In ein Reagenzglas wird etwa 1g Natriumazid gefüllt, darüber wird ein Glaswollebausch gegeben. Dann wird über die Reagenzglasöffnung ein Luftballon gestülpt. Nun wird das Reagenzglas mit der rauschenden Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt.

Schon nach kurzer Zeit erfolgt eine Verpuffung. Dabei wird der Ballon schlagartig aufgeblasen. An der Reagenzglaswand unterhalb des Glaswollebausches (verhindert den Übertritt metallischen Natriums in den Luftballon) bildet sich ein deutlicher silberglänzender Metallspiegel.



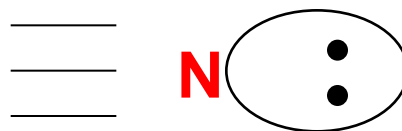
Stickstoffbasen

Ammoniak NH_3

Primäre Amine RNH_2

Sekundäre Amine R_2NH

Tertiäre Amine R_3N





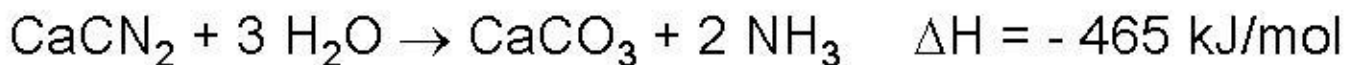
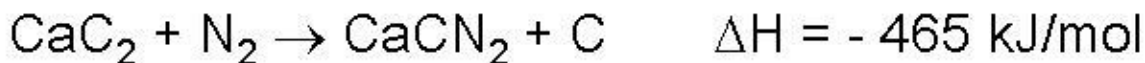
Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen

53.000 Kindern

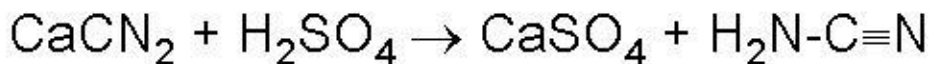


China 2008: Melaminskandal

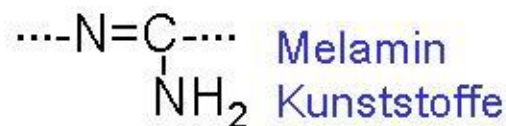
Kalkstickstoff:



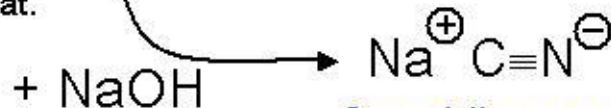
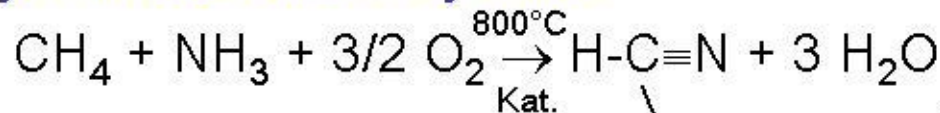
Verwendung als Düngemittel



Cyanamid



Cyanwasserstoff / Cyanide:

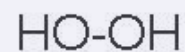
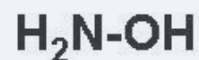


Cyanidlaugerei

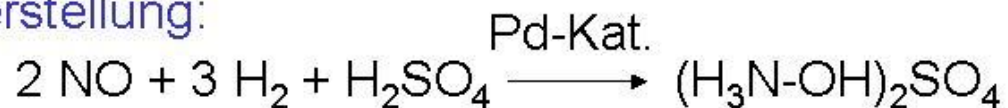
Silber- u. Gold-Gewinnung



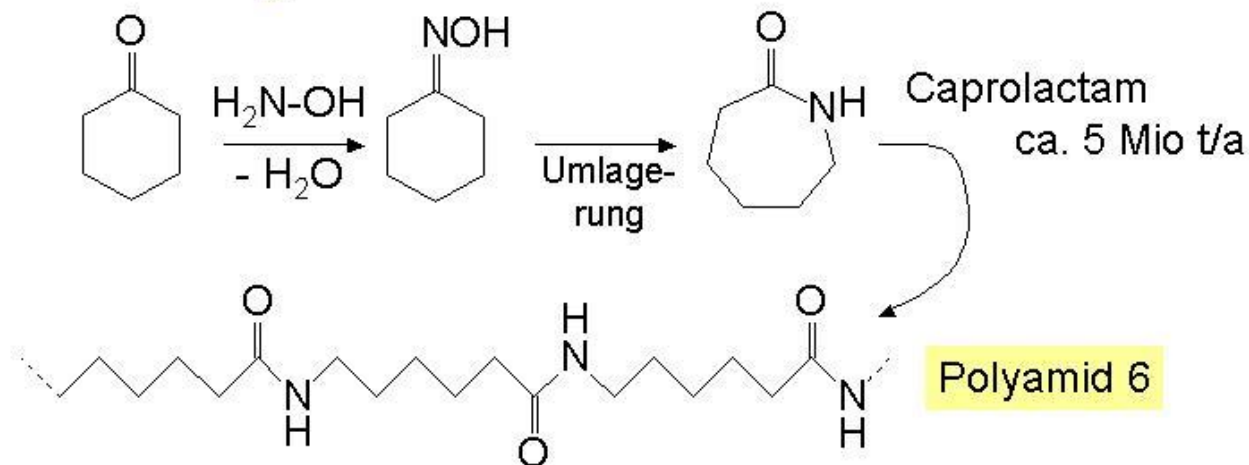
Hydroxylamin



Herstellung:



Verwendung:





Experiment

Herstellung von Nylon

Chemikalien und Material:

Petrolether oder Pentan, Adipinsäurechlorid, Hexamethyldiamin, Natriumcarbonat

Durchführung

In einem Becherglas löst man 2 g Adipinsäuredichlorid in 30ml Petrolether oder Pentan. Darüber gibt man eine Lösung von 2 g Hexamethyldiamin und 0,5 g Natriumcarbonat in 50 ml Wasser (Lösung mit Fluorescein anfärben)

Ergebnis

An der Phasengrenze zwischen den beiden Flüssigkeiten bildet sich ein weißer Film, aus den man langsam einen Faden herausziehen kann.



Stickoxide

Oxidationsstufe am Stickstoff	Oxid	Säure	Salze
+I	N_2O Distickstoffoxid		
+II	NO Stickstoffmonoxid		
+III		" HNO_2 " Salpetrige Säure	NO_2^- Nitrite
+IV	NO_2 Stickstoffdioxid		
+V	N_2O_5 Distickstoff- pentoxid	HNO_3 Salpetersäure	NO_3^- Nitrate

Die Stickstoffoxide sind - mit Ausnahme von $\text{N}_2\text{O}_5(\text{s})$ - metastabile, endotherme Verbindungen, die beim Erhitzen in die Elemente zerfallen.



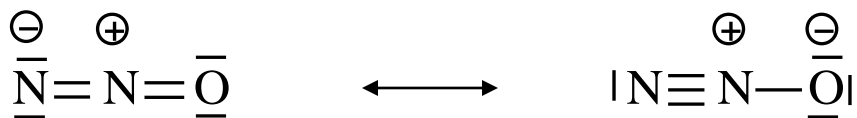
Zusatz

Formel	Farbe	Ox-Zahl	Mag-netismus	Symmetrie	Fp./°C	Kp/°C	ΔH_b^0 (kJ/mol)
NNNO	blaßgelb	0.5	dia	C_s	-59	-	467
NNO	farblos	1	dia	$C_{\infty v}$	-91	-88.5	82
NO	farblos	2	para	$C_{\infty v}$	-164	-152	90
ONNO	farblos	2	dia	C_{2v}	Gg	Gg	-
ONNO ₂	indigofarben	3	dia	C_s	-101	Zersetzung	84
ONO	braun	4	para	C_{2v}	Gg	Gg	33
O ₂ NNO ₂	farblos	4	dia	D_{2h}	-11	21	9
O ₂ NONO ₂	farblos	5	dia	C_{2v}	+33 (Subl.)	-	11
NO ₃	-	5	para	D_{3h}	-	-	



Lachgas (Stickoxydul)

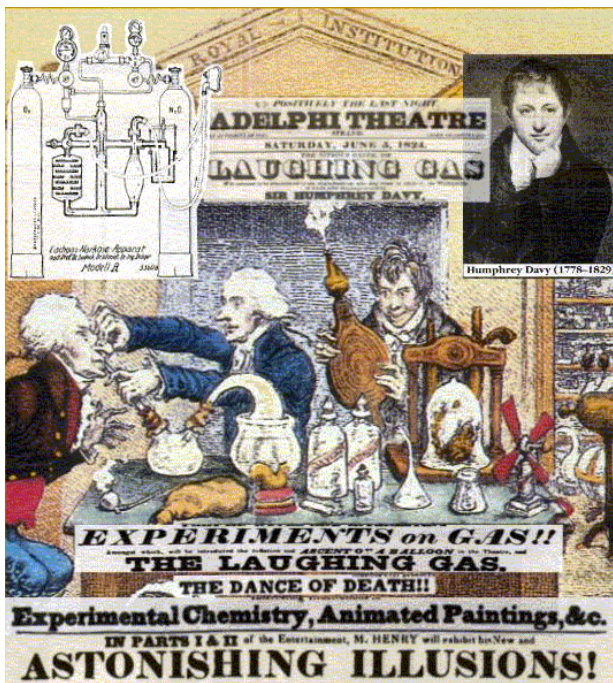
- *Farbloses, reaktionsträges Gas* (Sdp.: - 88 °C), metastabil (Zerfall erst oberhalb von 600 °C in die Elemente); als Anästhetikum verwendet, unterhält aber die Atmung nicht. Da es eingeatmet Halluzinationen und Lachlust hervorruft, wird es auch *Lachgas* genannt.
- *Thermische Zersetzung* von $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- *Struktur* linear (isoelektronisch mit CO_2 , N_3^- und NO_2^+)



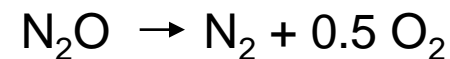
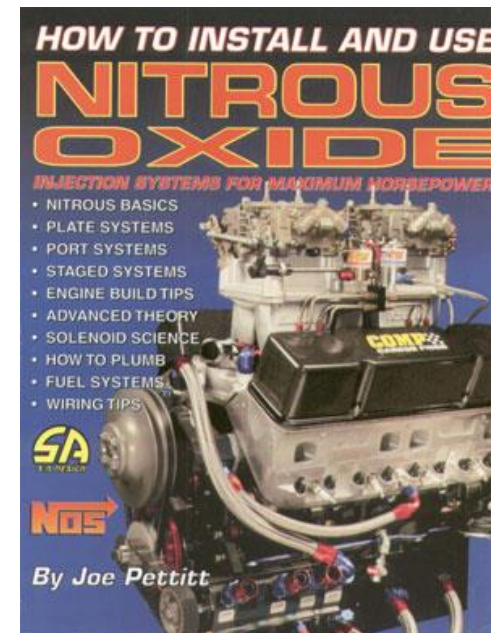
- *Chemische Eigenschaften*
 - „Ozon der Stickstoffchemie“
 - P, S und C verbrennen in N_2O , wie in Sauerstoff, Gemische mit Wasserstoff explodieren bei Entzündung wie Knallgas.



Lachen und schneller fahren, fliegen ...



Booster



Lachgas wurde 1776 erstmals hergestellt
 Lachgas wird seit 1844 als Narkotikum eingesetzt

Rauscheintritt: die Wirkung setzt direkt nach wenigen Sekunden ein
 Rauschdauer und Rauschwirkung: zwischen 30 Sekunden und 4 Minuten



Experiment

■ **Bellender Hund**

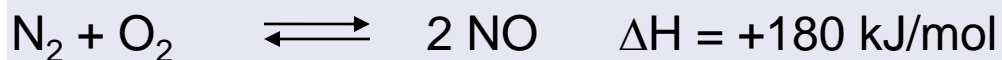
Lachgas wird über ein Gaskapseldosiergerät (eine Gaskapsel enthält 8g Lachgas) mit Schlauch in ein Plexiglasrohr eingeleitet. Man leitet so lange ein, bis die Kapsel völlig leer ist, nun verschließt man das Rohr mit dem zugehörigen PE Deckel. Anschließend werden mit einer Pipette 1,2 ml Schwefelkohlenstoff auf die Watte im Inneren des PE-Deckels gegeben. Zur schnellen Durchmischung wird das geschlossene Rohr mehrmals umgedreht. Die Zündung des Gemisches erfolgt mit einem langen, brennenden Glimmspan. Im abgedunkelten Raum, ist das blaue Licht der Reaktion besonders gut zu sehen.



Stickoxide

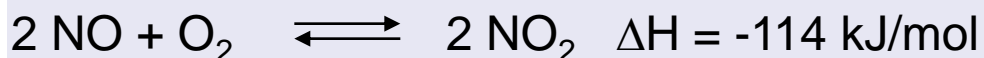
NO, N₂O₂, NO₂, N₂O₄, N₂O₃, N₂O₅

farblos

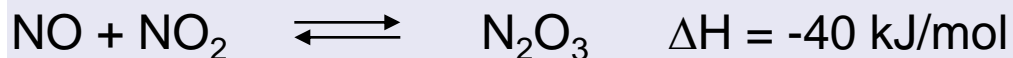


- Hohe Temperaturen
- NO entsteht bei Verbrennung im Ottomotor

braun



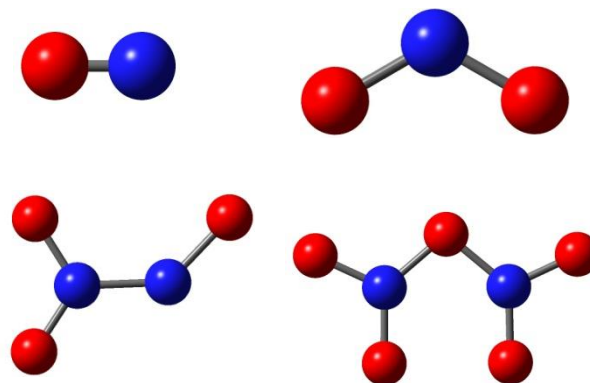
indigo



farblos



Unfall eines HNO₃-Tankers bei Duisburg im November 2000





Experiment

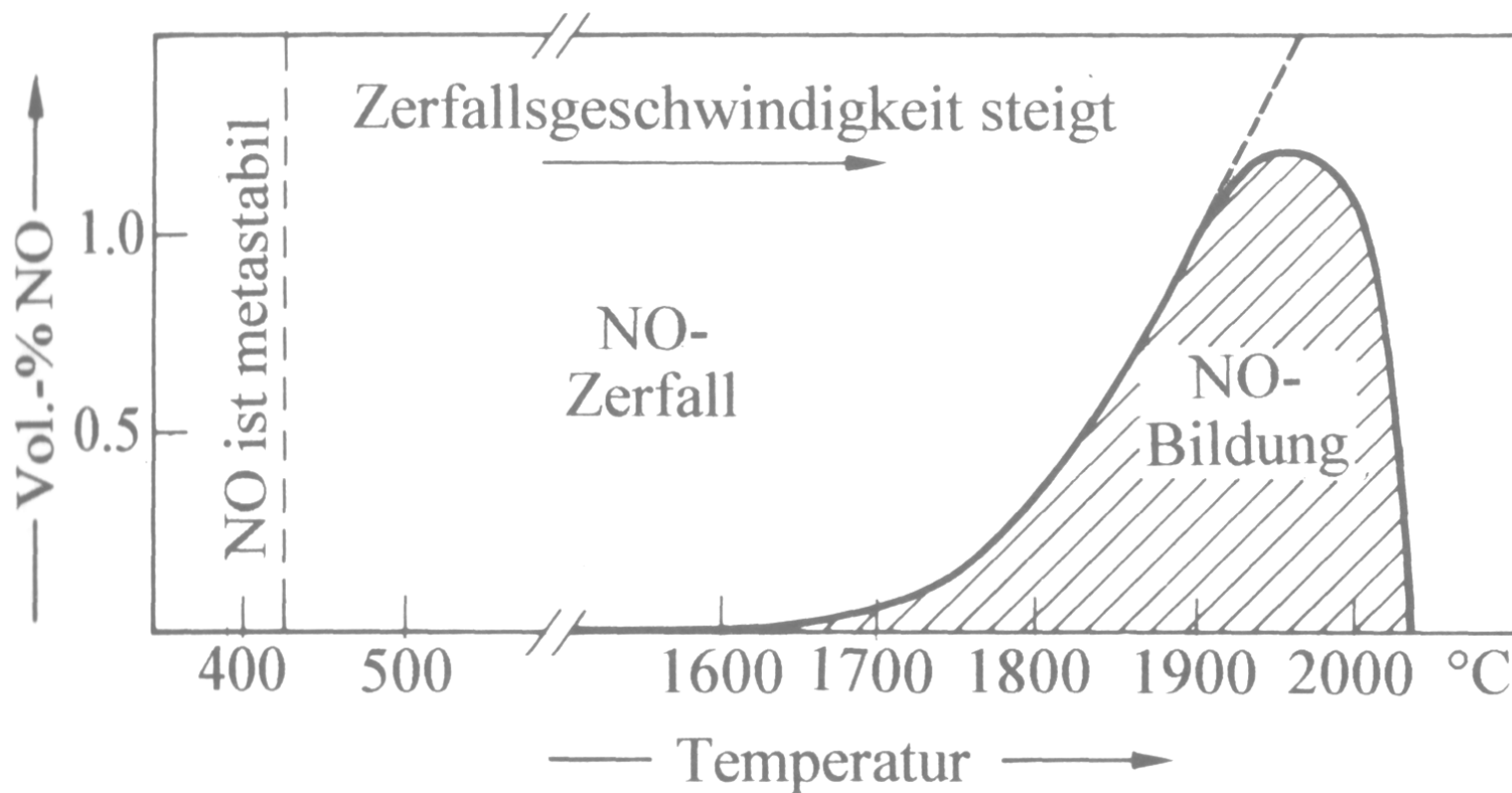
■ Stickstoffoxide: NO und NO₂

Aus Kupferwolle und halbkonzentrierter Salpetersäure (30%ig) wird in einem Kipp'schen Apparat Stickstoffmonoxid (NO) erzeugt und ein Glaszylinder zu $\frac{2}{3}$ damit gefüllt. (farbloses Gas) Durch Zufuhr von Sauerstoff wird das wasserunlösliche Stickstoffmonoxid (NO) in wasserlösliches Stickstoffdioxid (NO₂) überführt.(braunes Gas) Der Wasserspiegel steigt sichtbar an.

■ N₂O₃-Darstellung

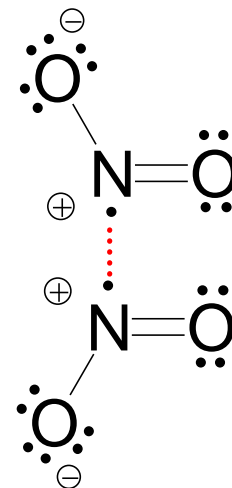
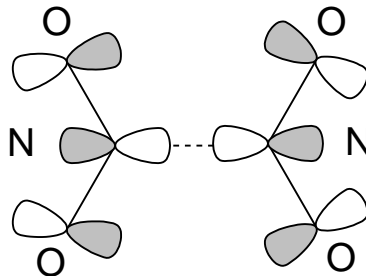
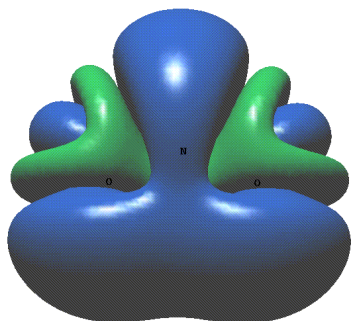
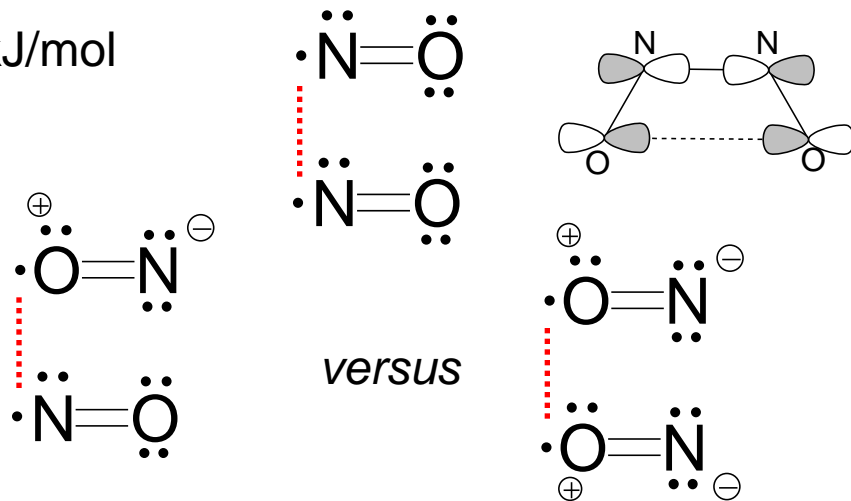
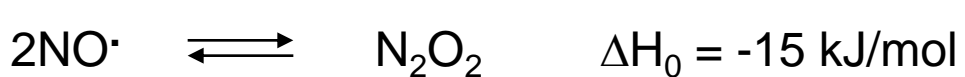


Zusatz





Dimerisierung von NO und NO₂





Experiment

■ Gleichgewicht von NO_2 / N_2O_4

Eine Ampulle mit einem Gemisch aus NO_2 / N_2O_4 wird im Wasserbad auf ca. 100°C erwärmt. (Farbvertiefung) Eine zweite Ampulle mit dem gleichen Gemisch aus NO_2 / N_2O_4 wird in ein Kältebad (Methanol / Trockeneis) gestellt. (Farbaufhellung).



Nachweis von NO - Nitrosylverbindungen



schwach grünlich

braun

Pentaaquanitrosyleisendikation

- Nitrosyl ist eine Bezeichnung für den Neutralliganden NO (fungiert als Dreielektronendonator, in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ wird ein Elektron formal auf Eisen übertragen, dann bildet NO^+ wie das isoelektrische CO eine dative LigandMetall und eine π -Rückbindung MetallLigand).
- Das Nitrosyl-Kation NO^+ entsteht leicht aus Stickstoffmonoxid durch die Abgabe des einsamen Elektrons.
- Es ist mit N_2 und CO isoelektronisch und besitzt den Bindungsgrad 3. $|\text{N} \equiv \text{O}|^{\oplus}$
- Von NO^+ sind ionische Verbindungen bekannt, z. B. $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$, Nitrosylperchlorat.



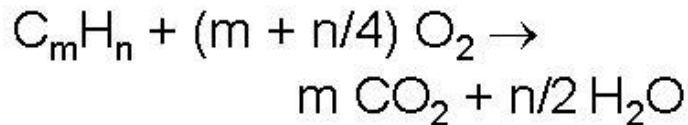
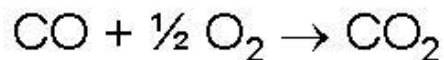
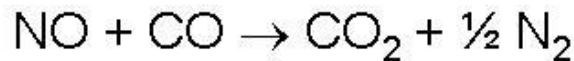
KFZ-Katalysatoren

Wichtigste Schadstoffe in Autoabgasen:

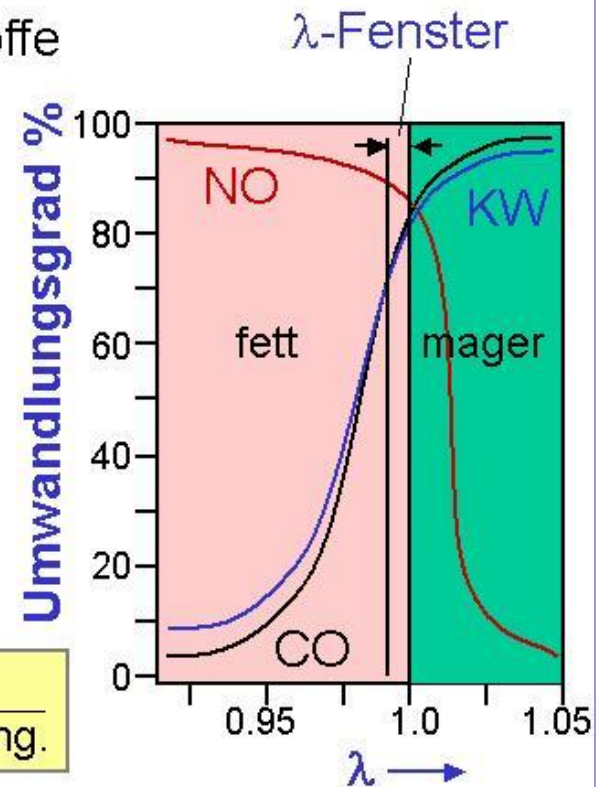
CO, NO, NO₂, Kohlenwasserstoffe

An den Katalysatoren

(Pt, Pd, Rh auf Al₂O₃-Träger):



$$\lambda = \frac{\text{Zugeführte Sauerstoffmenge}}{\text{O}_2\text{-Verbrauch bei vollst. Verbrenng.}}$$



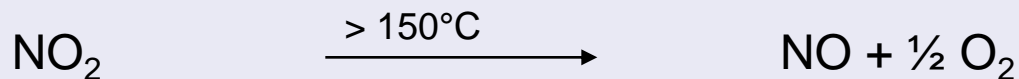


NO₂: Darstellung und Eigenschaften

- **Technik:** NO₂ ist ein Zwischenprodukt bei der Salpetersäureherstellung.
- Das durch katalytische NH₃-Verbrennung erzeugte NO vereinigt sich während der Abkühlung in Wärmeaustauschern auf 20 - 30 °C mit noch vorhandenem sowie zugeführtem Sauerstoff zu NO₂, welches seinerseits bei noch tieferen Temperaturen zu N₂O₄ dimerisiert.
- **Labor** (durch thermische Zersetzung von Schwermetallnitraten)



- **kräftiges Oxidationsmittel:** NO₂ gibt leicht Sauerstoff ab. Mit organischen Stoffen kann es explosionsartig reagieren. Ab 150 °C zerfällt NO₂ in Umkehrung seiner exothermen Bildung in NO und Sauerstoff.





“Salpetrige Säure”

- NO_2 bildet mit Wasser salpetrige Säure und Salpetersäure:



- *Salpetrige Säure* ist nur in verdünnten, kalten, wässrigen Lösungen und in Form ihrer Salze, der Nitrite, beständig. Sie entsteht beim vorsichtigen Ansäuern von Nitrit-Lösungen:



- In konzentrierten Lösungen und beim Erwärmen - langsam auch schon bei Zimmertemperatur - zersetzt sich die schwache wässrige salpetrige Säure unter Disproportionierung in Salpetersäure und Stickstoffmonoxid:



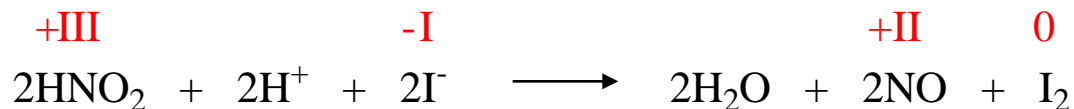


“HNO₂” als Oxidations- und Reduktionsmittel



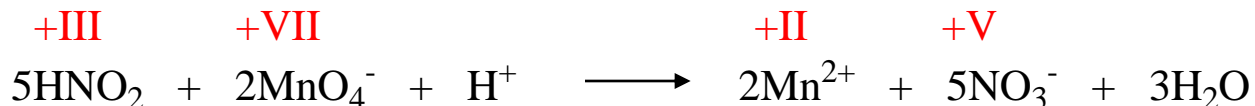
Oxidation von Iodid

als Oxidationsmittel



wird vom stärkeren Oxidationsmittel MnO₄⁻ oxidiert

als Reduktionsmittel





Experimente

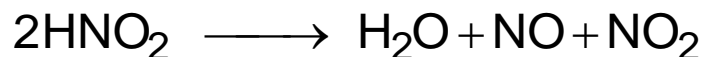
■ Redoxverhalten der Salpetrigen Säure

Eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer Natriumnitritlösung versetzt. In einem zweiten Reagenzglas wird eine Kaliumiodidlösung mit Schwefelsäure versetzt und eine Natriumnitritlösung zugegeben.

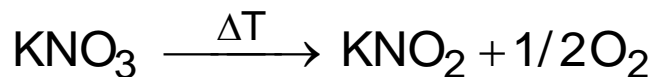


Verwendung: "Salpetrige Säure"

Salpetrige Säure (nicht stabil):

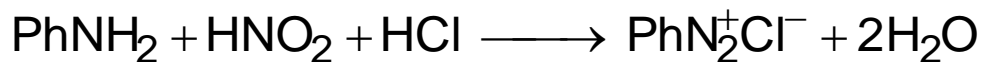


Kaliumnitrit, Fleischpökeln:



E 250

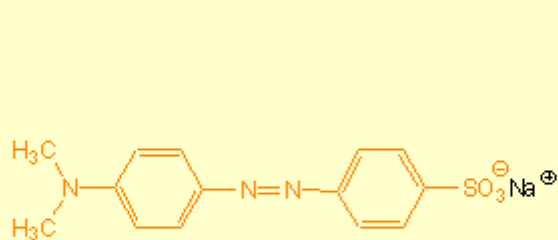
Diazotierung, Azofarbstoffe, Farbindustrie:



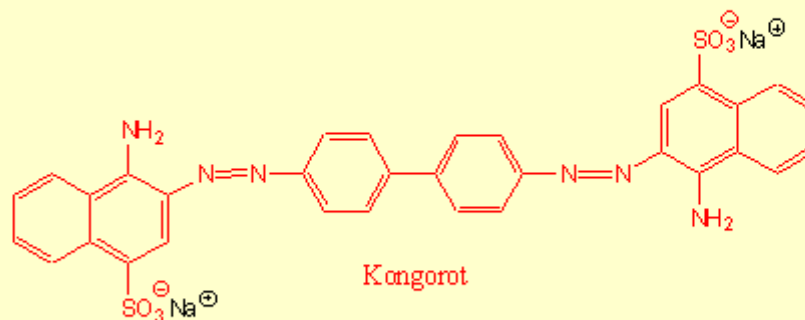


Zusatz

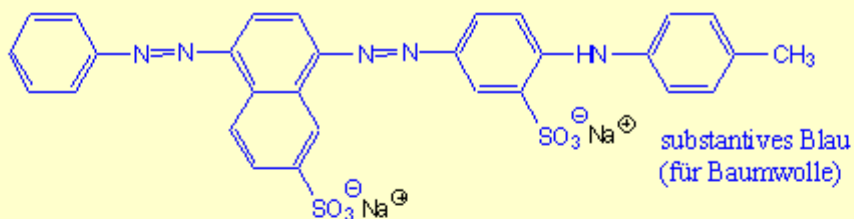
Azofarbstoffe



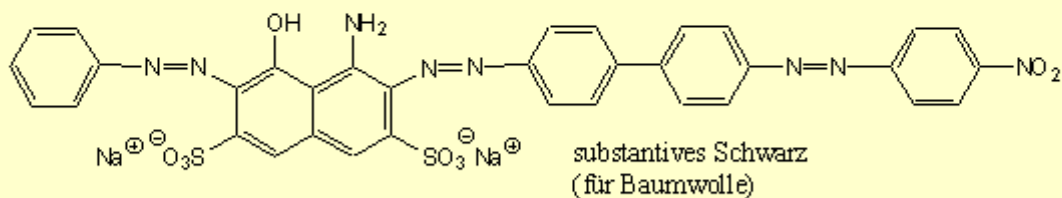
Methylorange



Kongorot



substantives Blau
(für Baumwolle)



substantives Schwarz
(für Baumwolle)



Experimente

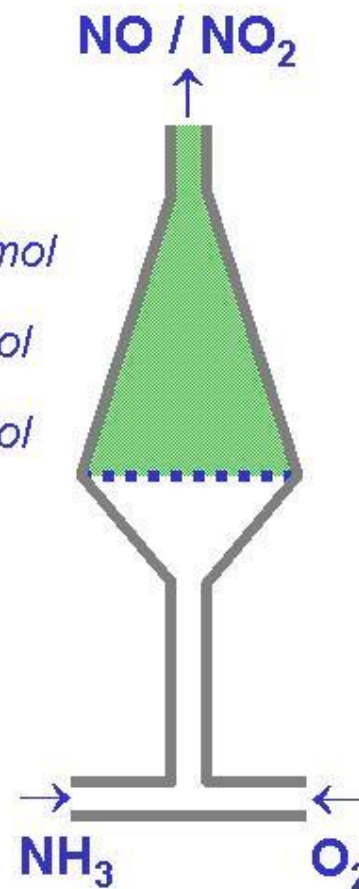
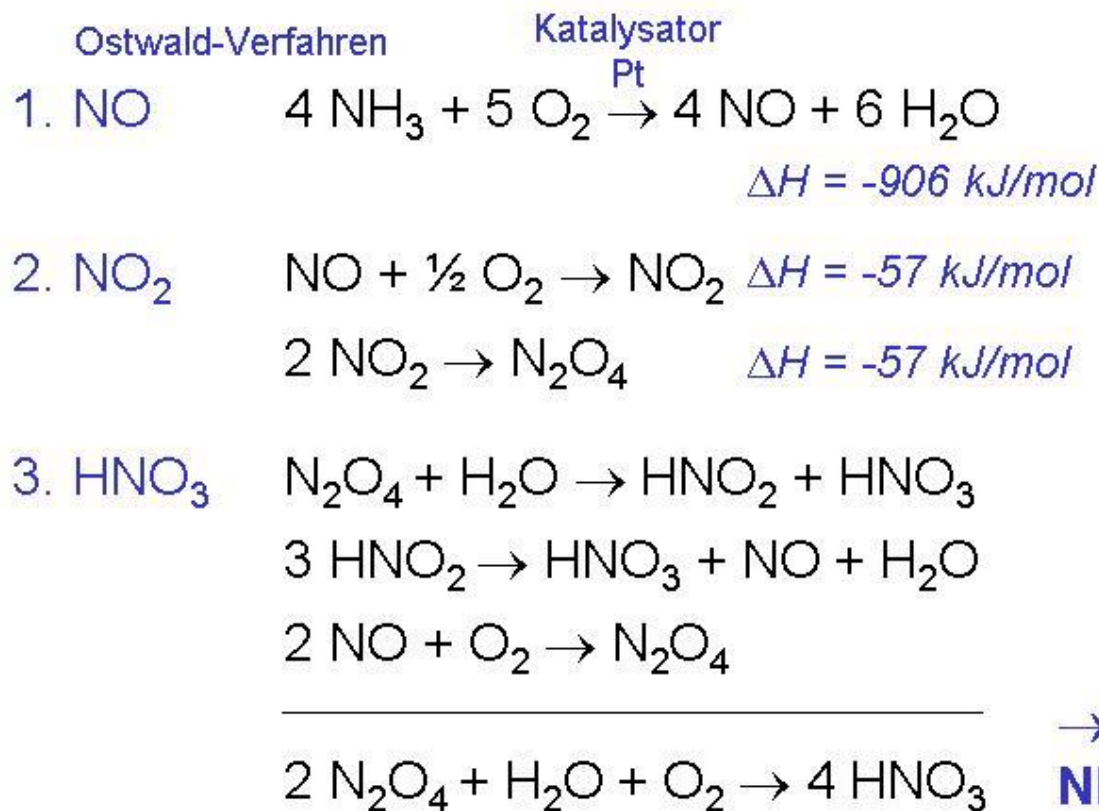
Azofarbstoffe

p-Nitranilin / HCl + NaNO₂ (2M) (Eiskühlung)
+ β- Naphthol / 2M NaOH → rot (Nitranilinrot)

p-Nitranilin / HCl + NaNO₂ (2M) (Eiskühlung)
+ β- Naphthol / 2M NaOH auf Baumwolle färben



Salpetersäure





Experiment

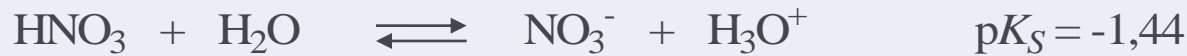
■ Ammoniak-Oxidation mit Cr_2O_3 als Katalysator

50 ml einer konzentrierten wässrigen Ammoniak-Lösung (35%) werden in einen 10-l-Glaskolben gefüllt. Durch Schütteln bildet sich über der Flüssigkeit ein Ammoniak-Luft-Gemisch. Außerhalb des Kolbens wird Cr_2O_3 in einem Metalltiegel zur Rotglut erhitzt. Man führt den Tiegel in den Kolben ein und versprüht die heißen Partikel mittels Luftdruck. An der Oberfläche der Partikel wird Ammoniak mittels Luftsauerstoff oxidiert, wobei der Katalysator hell aufglüht.



Salpetersäure: Eigenschaften

- Handel: konzentrierte Salpetersäure (69 %-ige, bei 122 °C azeotropes Gemisch).
- mit P_4O_{10} wasserfreie Salpetersäure (100 %-ige) (braune Flaschen!)
- Der größte Teil der Salpetersäure wird zur Herstellung von Nitraten für Düngezwecke genutzt. Eine Mischung von konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 wirkt nitrierend.

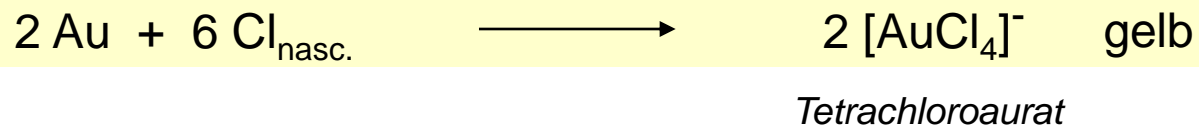
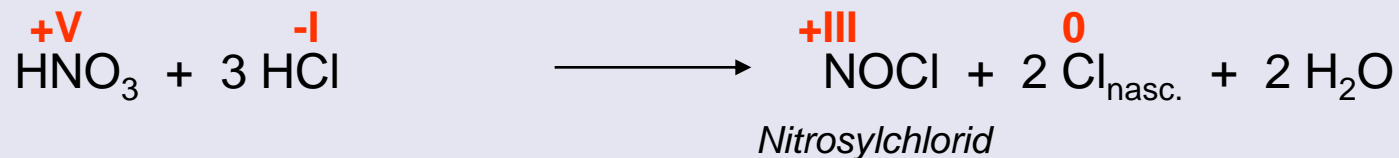


- Alle Metalle mit einem Oxidationspotential kleiner als 0,96 V (z. B. Cu, Ag und Hg) können unter Stickoxidentwicklung gelöst werden. Metalle mit einem positiveren Oxidationspotential (z. B. Au und Pt) werden nicht angegriffen. 50 %ige Salpetersäure kann deshalb zur Trennung von Gold und Silber benutzt werden („**Scheidewasser**“).





Königswasser





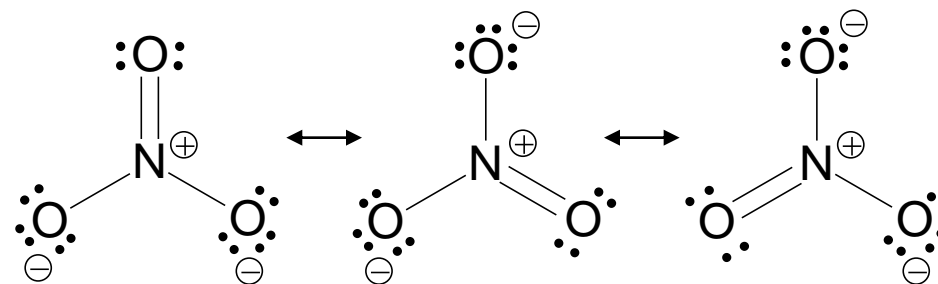
Nitrate, NO_3^-

Vorkommen:

Salpeter, KNO_3 , NaNO_3

Struktur:

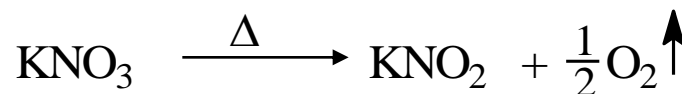
trigonal planar



Löslichkeit in Wasser:

sehr gut!

Thermische Zersetzung:



Nachweis:



brauner Ring



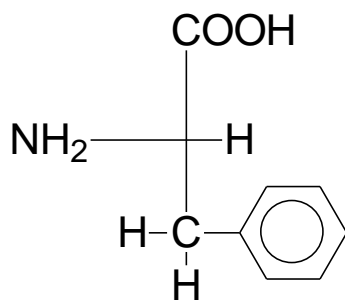
Experiment

■ Ringprobe

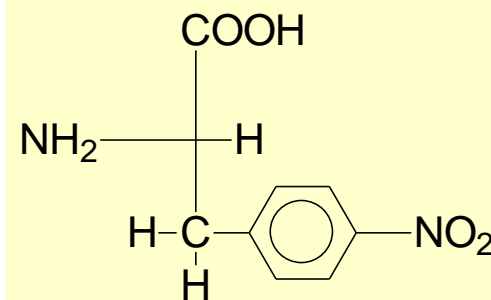
In einem Reagenzglas wird verdünnte Natriumnitratlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einem Überschuss frisch bereiteter Eisen(II)-sulfatlösung versetzt und geschüttelt. Anschließend wird mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. An der Schichtgrenze zwischen der Schwefelsäure und der Lösung von Eisen(II)-sulfat und der Nitratlösung kommt es zur Ausbildung eines braunvioletten Ringes.



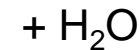
Xanthoprotein-Reaktion



L-Phenylalanin

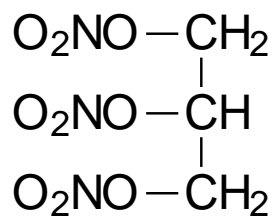


Nitrophenylalanin

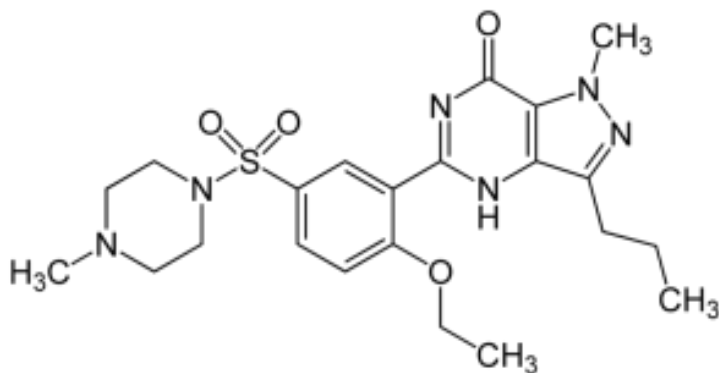




NOx im Menschen

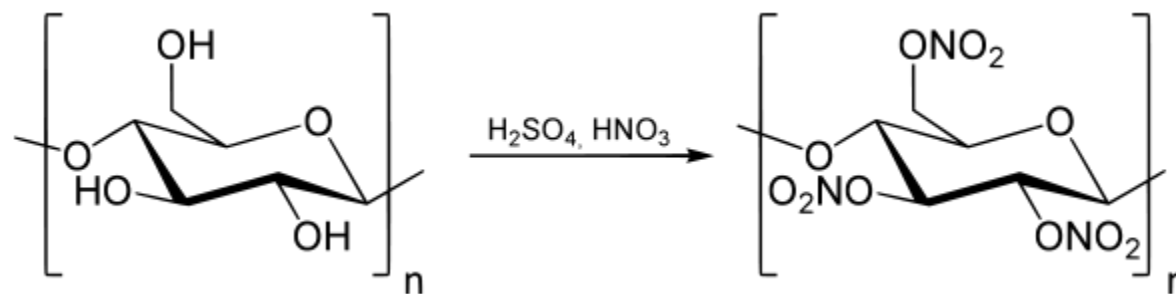


© Documed



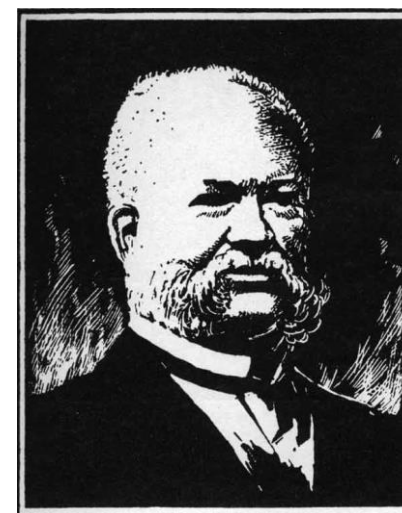


Schiessbaumwolle - Zelluloid



Anwendung

- Pyrotechnik
- Nitrolack (in Aceton)
- Zelluloid (mit Campher)
- Kleber (z.B. UHU)
- Seide („Schwiegermutterseide“)

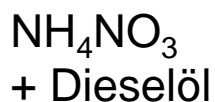


Graf Chardonnet im Jahre 1884



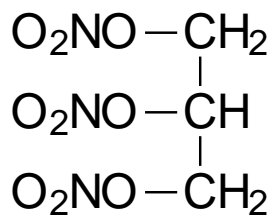
Stickstoffbasierte Sprengstoffe

Nitrate



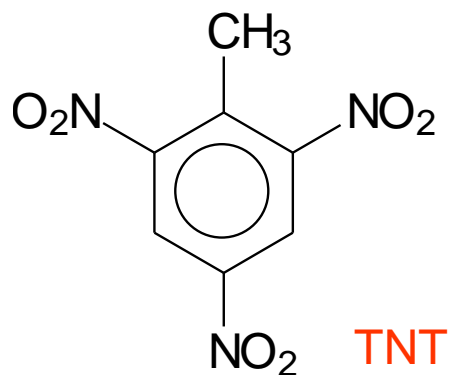
ANFO

Salpetersäureester



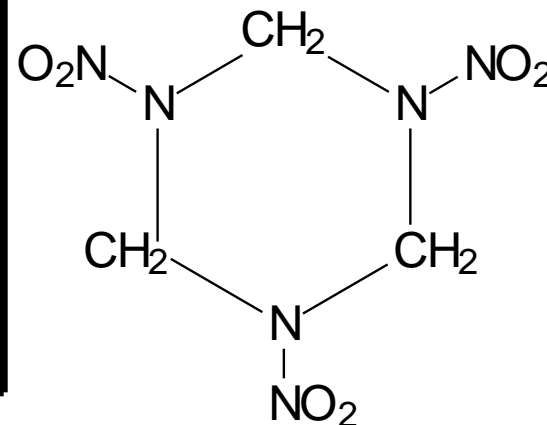
Nitroglycerin

Nitroaromaten



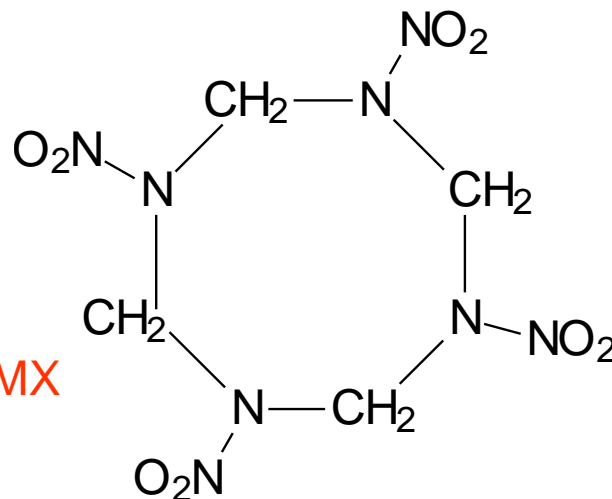
TNT

Nitroamine



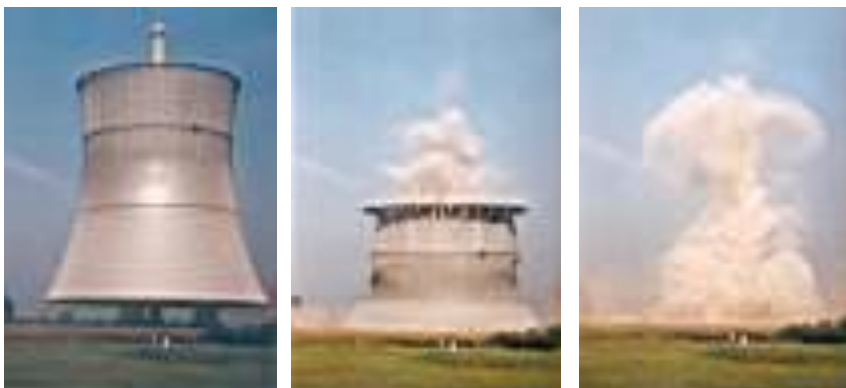
Hexogen, RDX

Octogen, HMX





Sprengstoffe: Anwendung



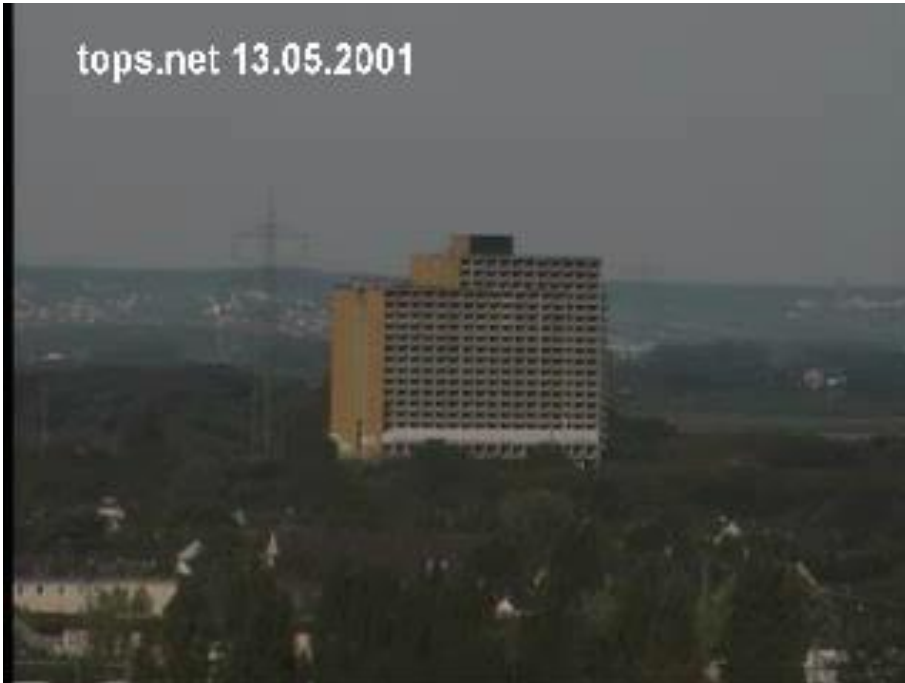
- Bergbau
- Mechanische Arbeit
- Armee





... weil es ... macht

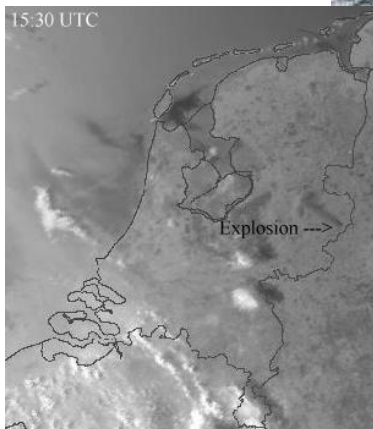
tops.net 13.05.2001





Schwarzpulver + Feuerwerk

Bei der Explosion einer Feuerwerksfabrik am **13. Mai 2000** waren 22 Menschen ums Leben gekommen und hunderte verletzt worden. Ein ganzes Wohnviertel wurde verwüstet.



“Ein bisschen Schwefel, KNO_3 und Holzkohle”



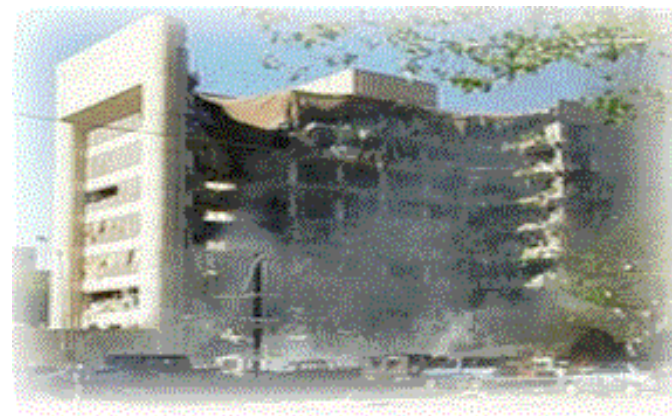
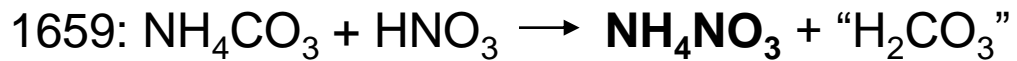
Ammoniumnitrat



Explosion von Ammoniumnitrat in Texas city



Johann Glauber



Oklahoma Attentat



Oppau 1921



4.500 Tonnen NH_4NO_3 explodiert, 600 Menschen tot



80 Jahre später: Toulouse 2001



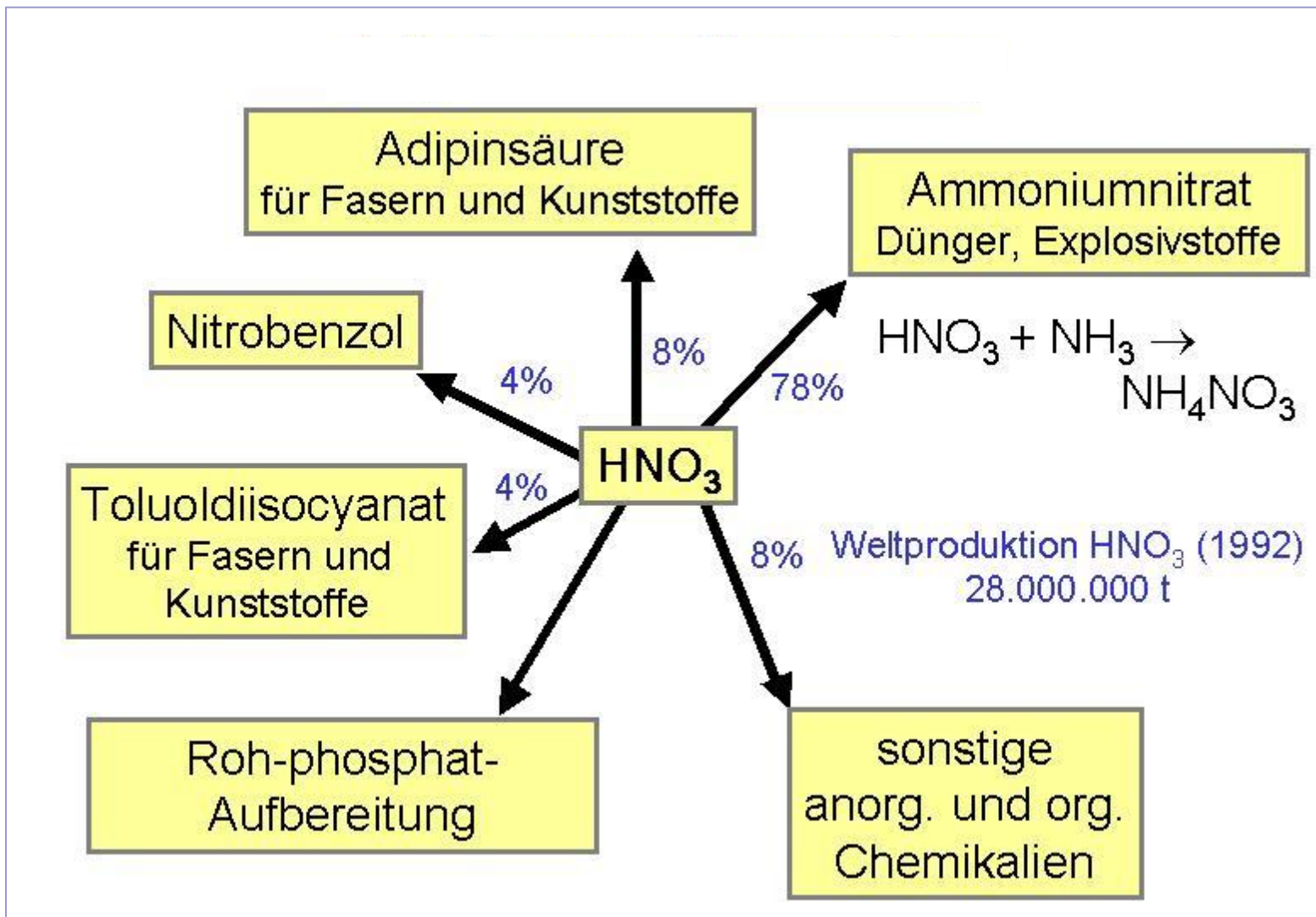
- 29 Menschen getötet und 34 lebensgefährlich verletzt;
- insgesamt waren über 2400 verletzt



300 Tonnen NH_4NO_3



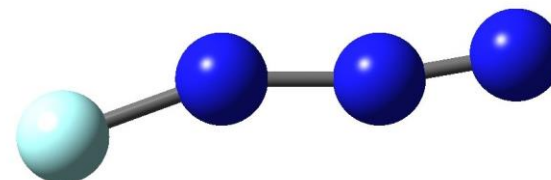
Verwendung: Salpetersäure



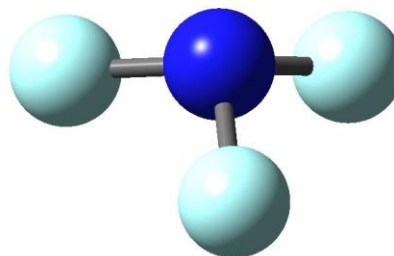


Stickstoff-Halogen-Verbindungen

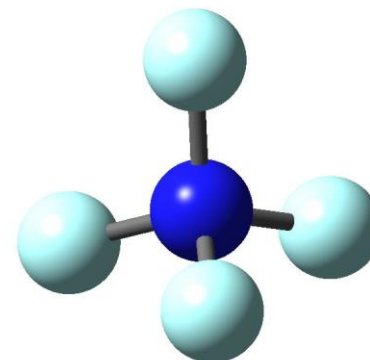
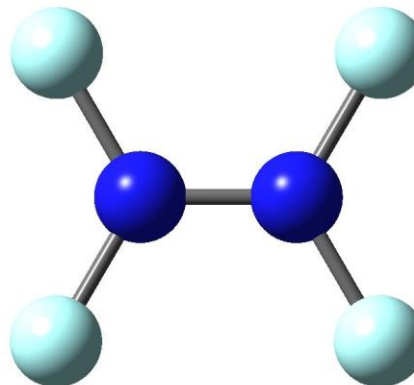
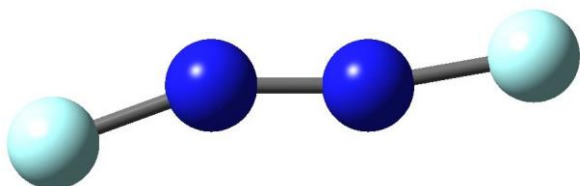
- Halogenazide



- Stickstofftrihalogenide



- N_2F_2 , N_2F_4 sowie NF_4^+

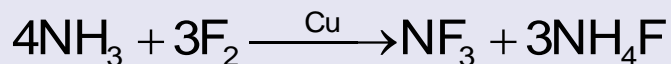




Stickstofftrihalogenide

NF₃ thermodynamisch stabil, NX₃ mit X = Cl, Br, I hoch explosiv können aber im Fall des NI₃ als Addukt stabilisiert werden!

	NF ₃	NCl ₃	NBr ₃	NI ₃
$\Delta_B H^0$ in kJ/mol	-125	+229	+280	+286
BE (N-X) in kJ/mol	+278	+190	+176	+169



1813: NI₃ als 1:1, 1:3, 1:5 Addukt mit NH₃ (Darstellung I₂ mit Überschuß NH₃)

Polarisationsumkehr: NF₃ vs NCl₃ ⇒ unterschiedliche Hydrolyseprodukte



Experiment

■ Iodstickstoff

2 Portionen von je 1 g I_2 werden mit (~50 ml) konz. NH_3 -Lösung versetzt und (10 Min.) verrührt (Becherglas). Anschließend filtriert man die zwei Portionen von NI_3 durch jeweils ein Filter, spült kurz mit Wasser nach und behandelt weiter mit Ethanol (99 %). Dabei wird überschüssiges Iod ausgewaschen und NI_3 vorgetrocknet. Sofort bringt man die 2 Portionen auf die Leiter und läßt trocknen (~25 -30 Min.). Sehr explosiv! **Vorsicht**, Schutzbrille! Nur im Alkohol-feuchten Zustand anfassen. Nicht mit Ether trocknen. Explosion mit Hühnerfeder am Stock!



Zusatz - Sprengstoffe



Gewünschte Anforderung an ...

chemical explosives

- ❖ **high chemical stability; H, C, N, O compounds**
- ❖ **N rich**
- ❖ **thermally stable, high m.p., T (m.p.) \ll T (dec.)**
- ❖ **stable in damp conditions**



Anforderungen an Initial-, Sekundärsprengstoffe und Treibmittel

chemical explosives

primary (initiators)

high degree of sensitivity (shock, friction, el.spark, high temperature);
3500-5500 ms⁻¹

Pb(N₃)₂

- no heavy metals
- no toxic detonation gases
- no -NO, -NO₂, -N₃ groups

secondary, high explosives

low sensivity;
kinetically stable;
 $\Delta H \ll 0$;
generate shockwave from detonation,
5500-9000 ms⁻¹

TNT, RDX, HMX, PETN

- very high kinetic stability
- insensitive (IM)
- large $|\Delta H|$
- no Ph-NO₂ (aquatic life)

propellants

combustible material, contains all oxygen (oxidizer) needed, burns, does not explode

prop. charges: gun, tank etc.

gun powder, NC, NG / NC, SINCO

- no heavy metals
- no toxic detonation gases
- no -NO, -NO₂, -N₃ groups
- low temperature
- large ΔV (gases formed)

rocket

AP / Al, T ≈ 2500-3500 K

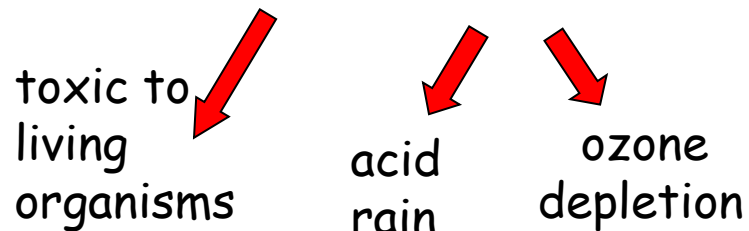
- no toxic metals
- no trace
- no halogens
- large $|\Delta H|$
- high temperature



Problems with Current Energetic Materials

1. Propulsion (earth's atmosphere)

Solid boosters: 500 tons (Ariane 5) $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{Al}$ mixture forms $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \dots$



2. Upper Stage Propulsion (space)

MMH-NTO mixture

both compounds are toxic, would be problematic for docking at space stations also problematic for sea-level tests



3. Ammunition

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ as initiator (used in guns, tanks *etc.*) Pb is heavy metal toxin problematic especially in indoor firing ranges, long term exposure

4. Underwater Explosions

TNT used as underwater explosive for both civil (*e. g.* construction) and defense applications contains no heavy metals, halogens but forms nitro-aromatic compounds.

Toxic to aquatic life and humans (drinking water)



Goals for the Preparation of Novel High Energy Density Materials (HEDM)

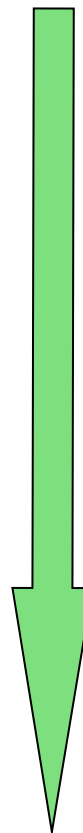
- ✓ ρ = high (density)
- ✓ $T_{dec.}$ = high, $\gg T_{mpt.}$
- ✓ no heavy metals or halogens
- ✓ nitrogen rich:
compounds containing H, C, N, O ideal
if they form non-toxic combustion products
- ✓ undetectable with radar
- ✓ smokeless combustion
- ✓ non-toxic combustion products
- ✓ high energy release
- ✓ high yield, easy, large scale syntheses
- ✓ cheap starting materials
- ✓ $mpts.$ = high ($> 100^\circ C$)
- ✓ high stability: thermal, friction, shock



Nitrogen-Content of Some Nitrogen-Rich Materials

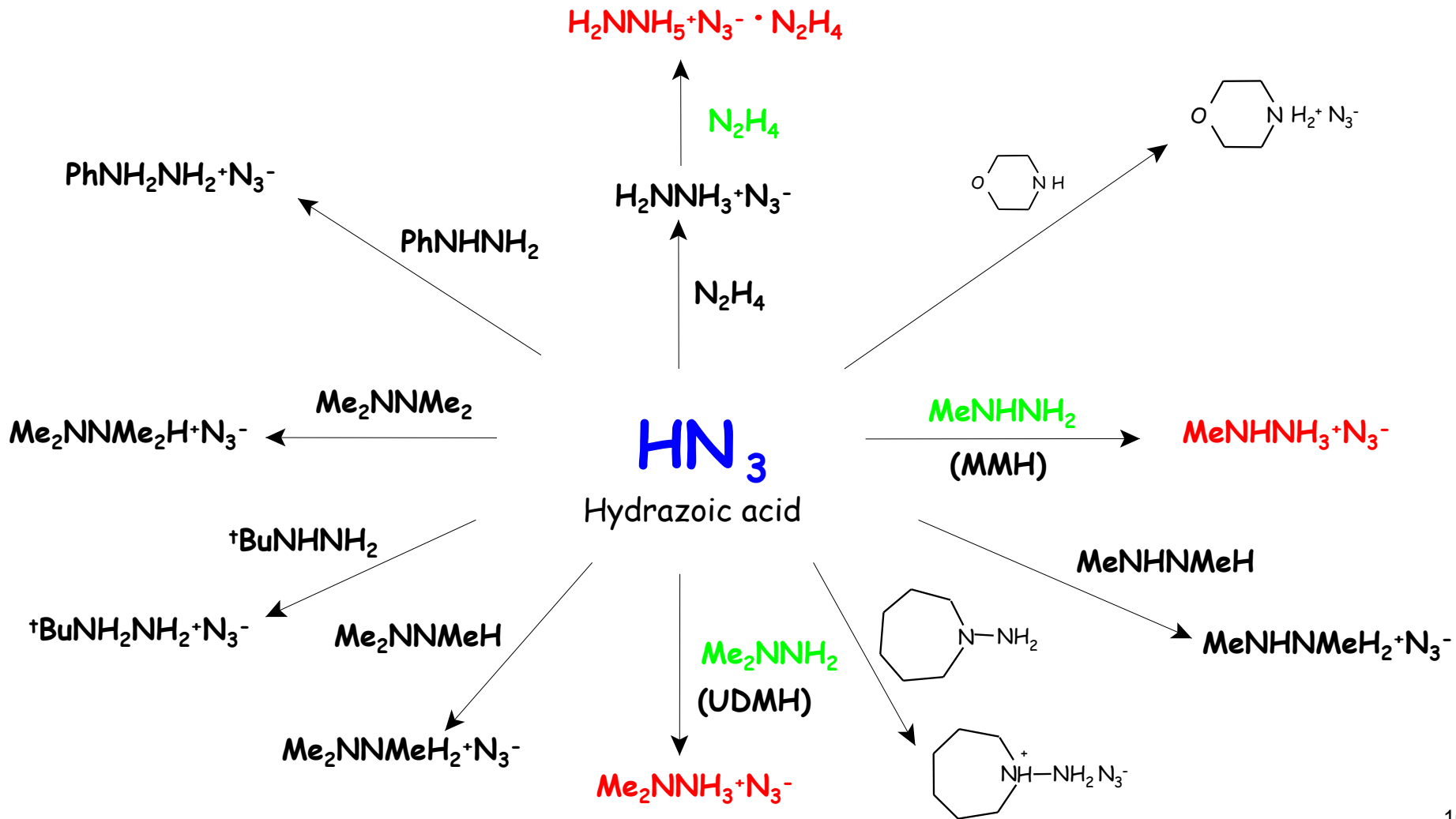
$[\text{NH}_4][\text{NO}_3]$	ammonium nitrate	35.0 %
$\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$	methylhydrazine	60.9 %
NH_3	ammonia	82.4 %
$\text{H}_2\text{N}-\text{CN}_4\text{H}$	aminotetrazole	82.4 %
$[\text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]$	hydrazinium azotetrazolate	85.2 %
N_2H_4	hydrazine	87.5 %
$[\text{N}_2\text{H}_5][\text{N}_3].\text{N}_2\text{H}_4$	hydrazinium azide hydrazinate	91.5 %
$[\text{NH}_4][\text{N}_3]$	ammonium azide	93.3 %
$[\text{N}_2\text{H}_5][\text{N}_3]$	hydrazinium azide	93.3 %
HN_3	hydrazoic acid	97.7 %
N_2	dinitrogen	100 %

Nitrogen
content



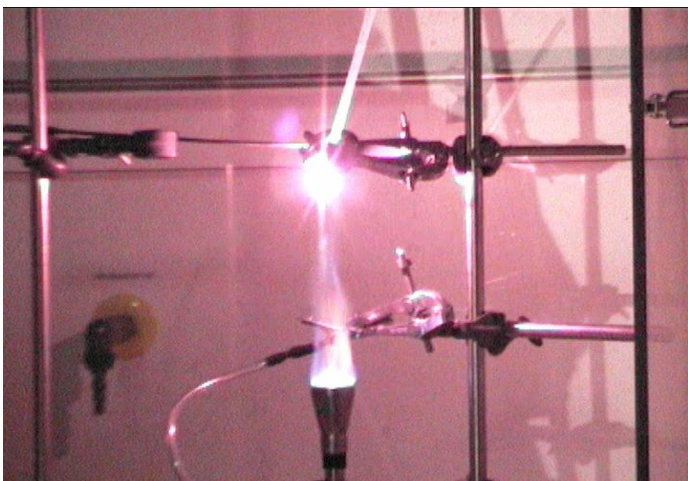


Beispiel: Hydrazinium Azide Derivatives

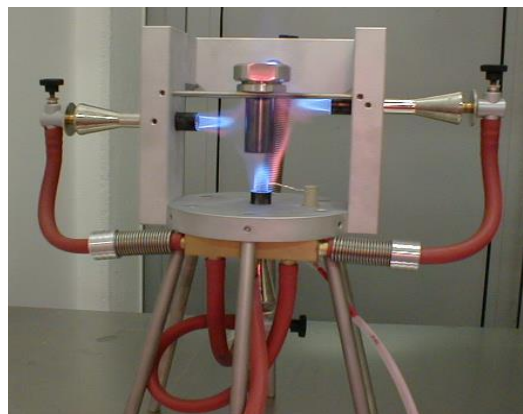




Tests



Firing test



Steel sleeve test



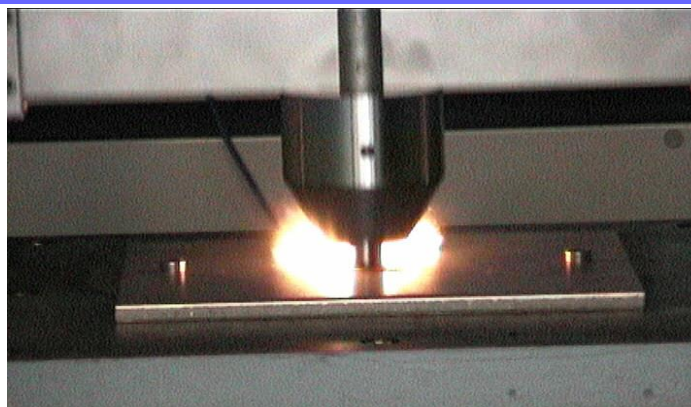
Bomb calorimetry



Drop-hammer test



Drop Hammer Testing



Amounts used: ~
20 - 100 mg

