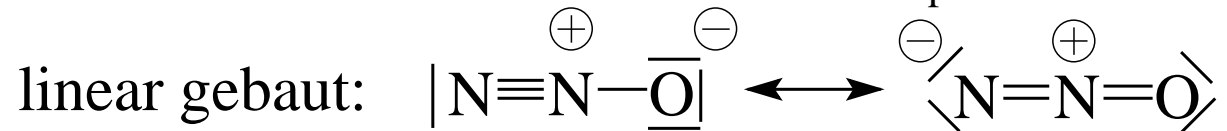


Stickstoffoxide:

7 Stickstoffoxide: alle thermodynamisch instabil ($\Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$)

N_2O : farbloses, diamagnetisches Gas ($K_p = -88^\circ\text{C}$)



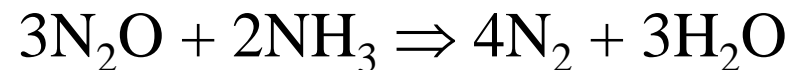
Darstellung: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \{200^\circ\text{C}; \text{expl. ab } 300^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H} + \text{HNO}_3 \text{ conc.} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Oxidationsmittel (unterhält Verbrennung, nicht aber Atmung):

P, S, C, Holzspan verbrennen in N_2O wie in O_2

mit H_2 oder NH_3 Explosion: $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Verwendung: mit O_2 vermischt als Narkotikum („Lachgas“),
Treibgas, Lockerungsmittel für Schlag (gute Löslichkeit in
Fetten, in geringeren Konzentrationen ungiftig)

NO:

farbloses, giftiges Gas ($K_p = -152^\circ\text{C}$); paramagnetisch:
einfachstes Molekül mit ungepaartem e^- (vgl. ClO_2): stabil bis 450°C

Darstellung: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO} \quad \Delta H^\circ = +181\text{kJ} \quad (\text{früher})$
[1700-2000 $^\circ\text{C}$, geringe Ausbeute]

jetzt: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \{\text{Pt}\} \Rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H^\circ = -906\text{kJ}$

im Labor: $\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \Rightarrow \text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{Red. mit Cu, Fe}^{+2})$

Reaktionen: zerfällt oberhalb von 450°C : $2\text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

wird leicht oxidiert: $2\text{NO} + \text{O}_2 (\text{Luft bei RT}) \Rightarrow 2\text{NO}_2 (\text{braun})$

$2\text{NO} + \text{X}_2 \Rightarrow 2\text{NOX} \quad (\text{X} = \text{F, Cl, Br})$

mit starken Oxidationsmitteln (CrO_4^{-2} , MnO_4^-) $\Rightarrow \text{NO}_3^-$

mit Reduktionsmitteln (C, P, Mg, H_2): $\Rightarrow \text{N}_2$

z.B. Rauchgas-Entstickung: $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \Rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Verwendung: HNO_3 -Produktion (über NO_2)

NO_2 , N_2O_4 :

fest: N_2O_4 (Fp = -11°C , Kp = 22°C): planar, N—N sehr lang (1.76\AA)

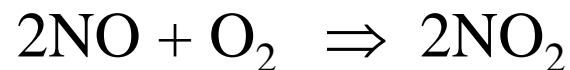
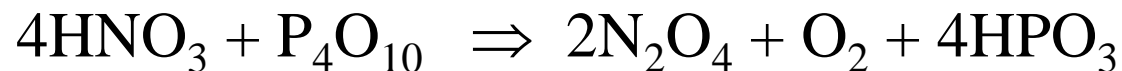
$T > -11^\circ\text{C}$: N_2O_4 (diamagnetisch) \rightleftharpoons 2NO_2 (paramagnetisch, braun)

[bei 25°C : 20% NO_2 , 135°C : 99% NO_2 ; ab 150°C Zerfall in $\text{NO} + \text{O}_2$]

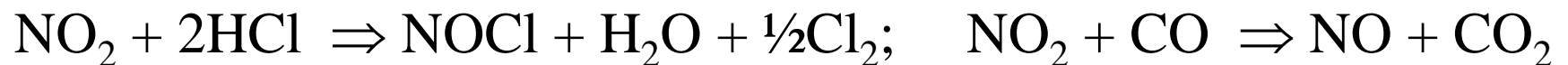
NO_2 leicht ionisierbar: NO_2^+ (Nitryl) $\leftarrow \cdot\text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO}_2^-$ (Nitrit)

N_2O_4 (l) nicht in Ionen dissoziiert: sehr geringe elektr. Leitfähigkeit

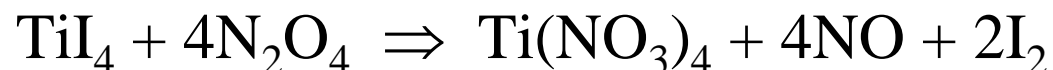
Darstellung: $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \{400^\circ\text{C}\} \Rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{PbO} + \text{O}_2$



Reaktionen:

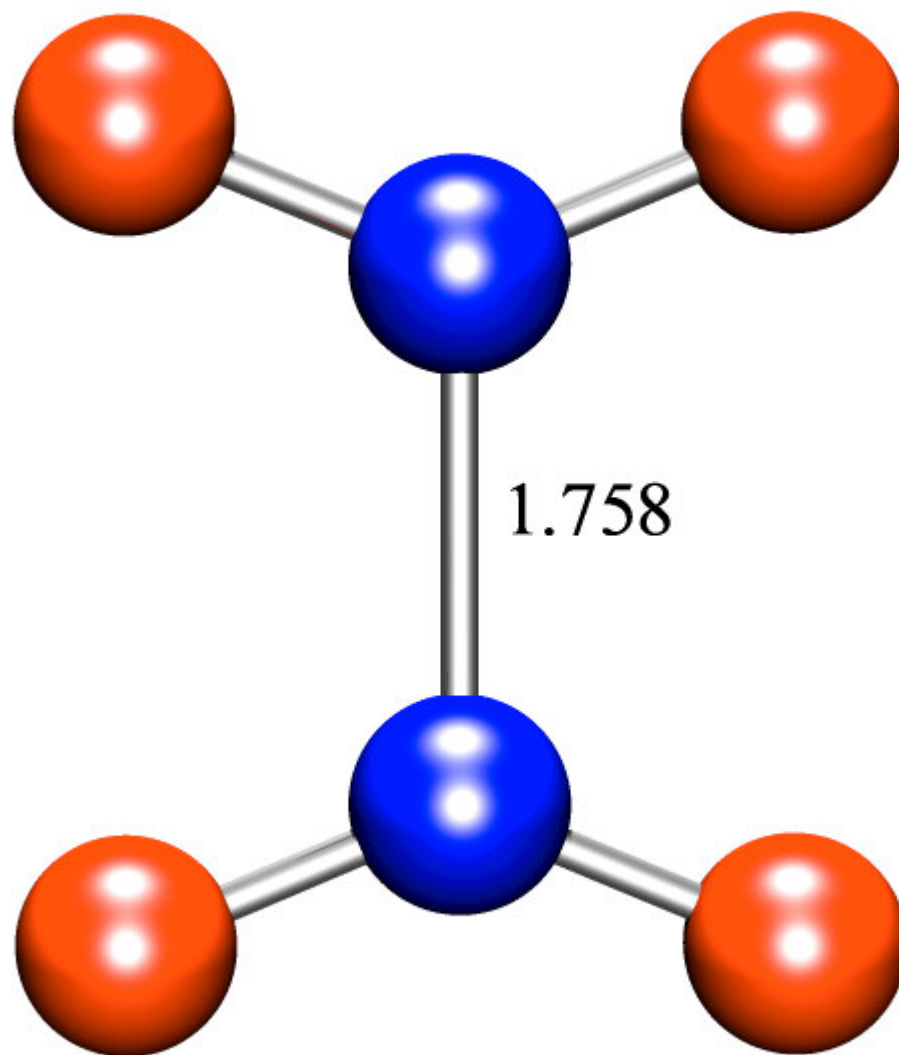
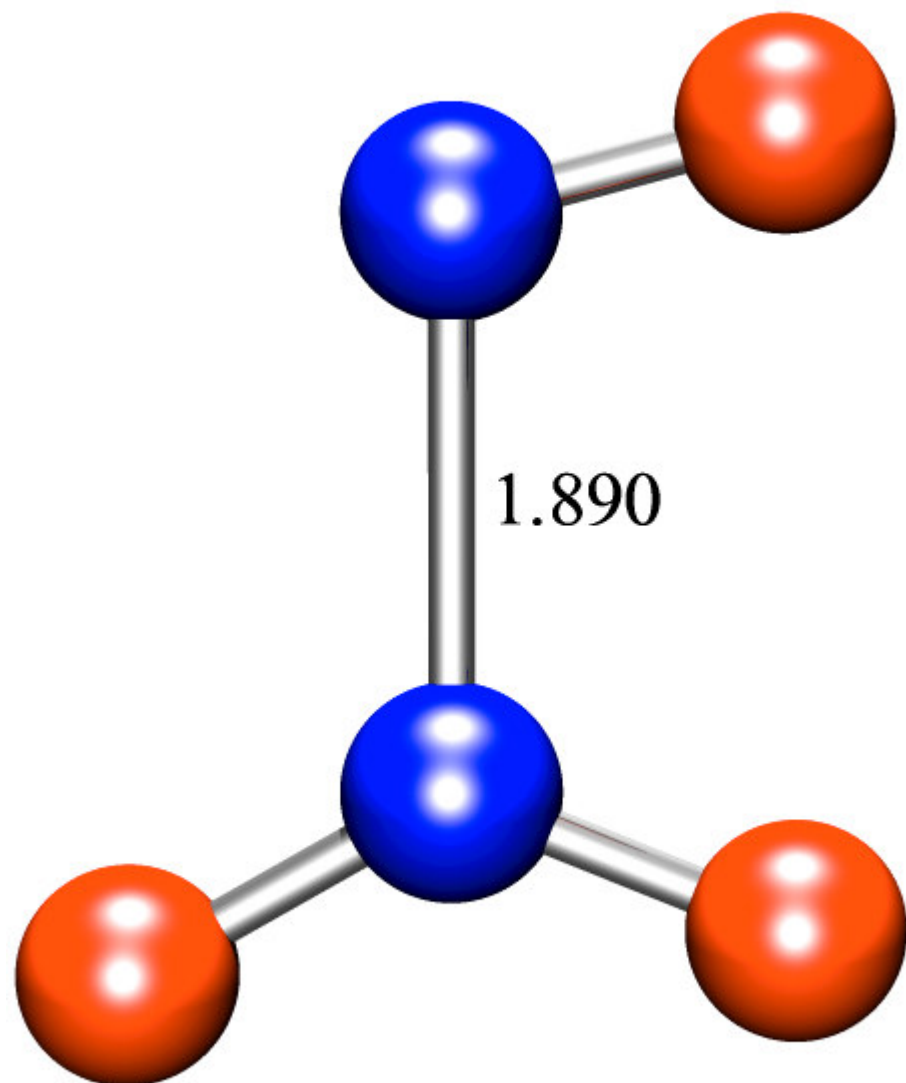


Verwendung: HNO_3 -Produktion; nichtwäßriges Lösungsmittel:



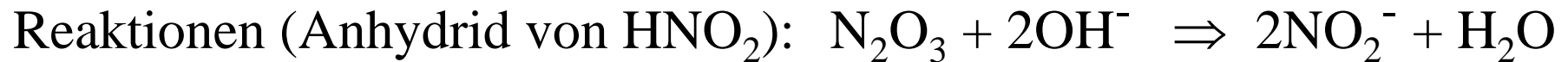
N2O3

N2O4

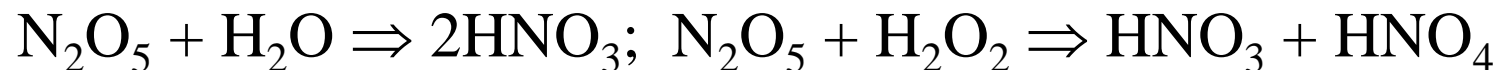
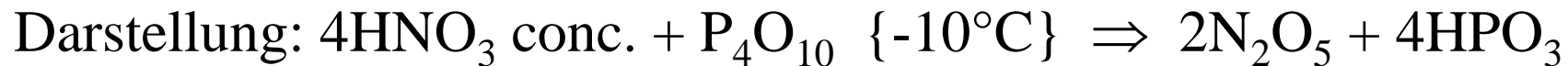




planar, N—N noch länger als im N_2O_4 (1.89Å; vgl. 1.45Å in N_2H_4)
rein nur als Feststoff stabil (Fp = -100°C):



flüssig, gasförmig: $\text{O}_2\text{N—O—NO}_2$; fest: Nitrylnitrat $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$



Sauerstoffsäuren des Stickstoffs:

Hydroxylamin NH_2OH :

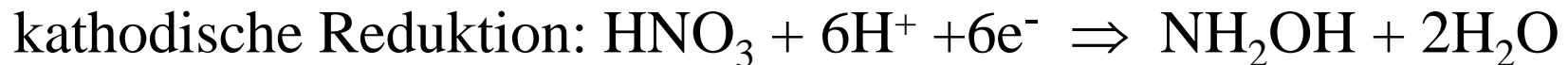
farblose Nadeln (Fp = 33°C); schwache Base ($\text{pK}_\text{B} = 8.2$)

freies NH_2OH zerfällt bei $T > 100^\circ\text{C}$ explosionsartig:

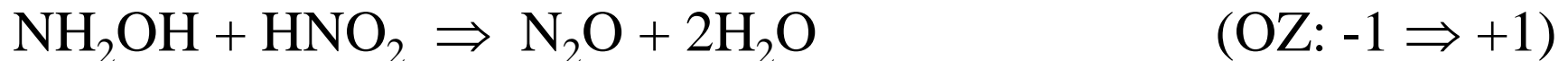


Salze, z.B. Hydroxylammoniumchlorid $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$, stabiler

Darstellung durch Reduktion von NO , NO_2^- , NO_3^- :



Reaktionen: starkes Reduktionsmittel:



Verwendung: $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ (Aldehyde, Ketone) $\Rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ (Oxime):

\Rightarrow Polyamide (Nylon, Perlon)

HNO₂:

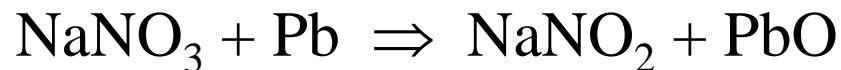
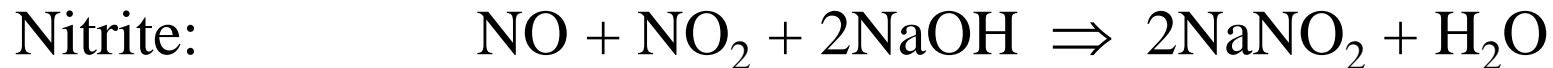
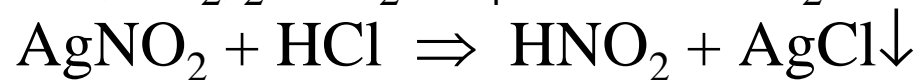
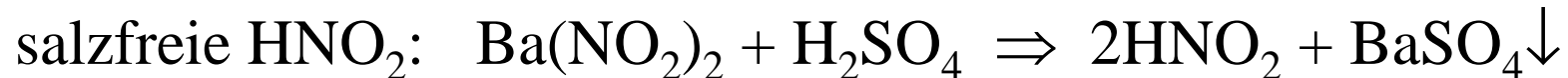
rein nicht existent; wässrige Lösungen bei T≈0°C und Nitrite haltbar:



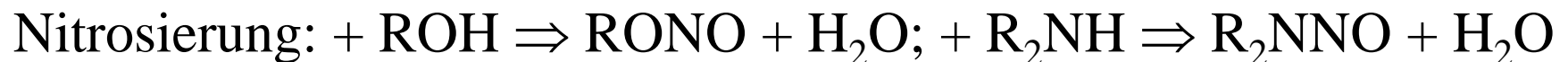
schwache Säure (pK_s = 3.35); H–O–N=O (*trans* stabiler als *cis*):

R-NO₂ (Nitro-) — RO-NO (Salpetrigsäureester, Nitrito-Komplexe)

Darstellung: Ansäuern von NaNO₂ - Lösungen mit HCl bei 0°C



Reaktionen:

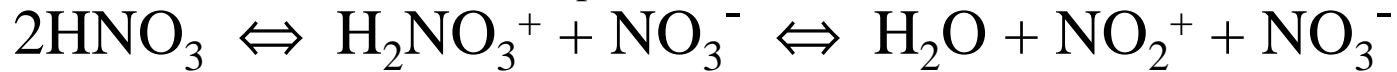


Verwendung:

Darstellung von NH₂OH, Haltbarmachen von Fleisch (NaNO₂)

HNO₃:

HO–NO₂, beinahe planar, K_p = 83°C, starke Säure (pK_s = -1.44):



Darstellung: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \{\text{Pt}\} \Rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{NO} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO}_2$
 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ (Ostwald-Verfahren)

[früher: $2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.} \Rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$
 $2\text{N}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{HNO}_3$ (Lichtbogenofen)]

konzentrierte HNO₃ (= 69% HNO₃): Azeotrop mit K_p = 122°C

wasserfreie HNO₃ durch Vakuumdestill. über H₂SO₄ oder P₄O₁₀

rein als Festkörper stabil (F_p = -42°C), sonst langsam Braunfärbung:



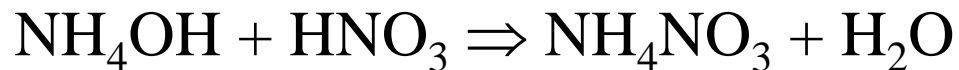
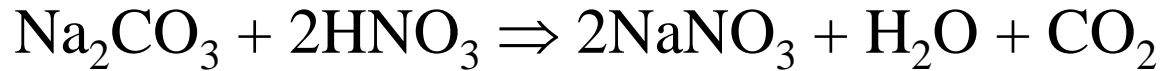
HNO₃ conc. + NO₂: rote rauchende Salpetersäure

nichtwässriges, ionisierendes Lösungsmittel:

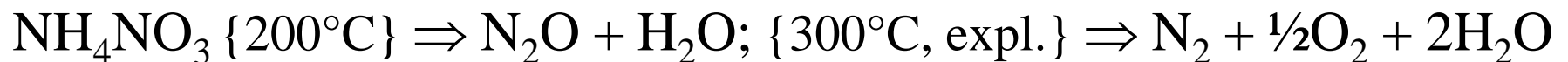
Salze, die nicht NO₂⁺ oder NO₃⁻ enthalten, sind unlöslich

HNO₃:

Nitrate: wasserlöslich; Darstellung aus Carbonaten oder Hydroxiden:



Thermolyse der Nitrate liefert Nitrit, Oxid oder Metall:



Reaktionen: starkes Oxidationsmittel:

oxidiert Cu, Ag, Hg ("Scheidewasser"), nicht aber Au, Pt, Rh, Ir

Königswasser löst auch Au: $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \Rightarrow \text{NOCl} + 2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$

einige unedle Metalle (Al, Cr, Fe) bilden Oxidhaut ("Passivierung")

Nitriersäure: $\text{HNO}_3 \text{ c.} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ c.} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^-$

Verwendung: NH₄NO₃: Dünger, Oxidationsmittel und Sprengmittel

HNO₃: Nitrierungen, Beizen von Metallen, Aufschlußmittel

Orthonitrate M_3NO_4 :

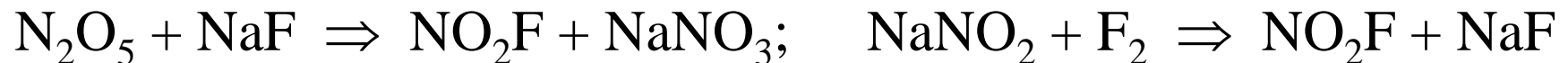


tetraedrisches NO_4^{-3} ; hydrolyseempfindlich; freie Säure unbekannt

Nitrosylhalogenide NOF, NOCl, NOBr:



Nitrylhalogenide NO_2F , NO_2Cl :



weitere Verbindungen: Hyposalpetrige Säure HO-N=N-OH,
Nitrosowasserstoff HNO, Oxohyposalpetrige Säure $H_2N_2O_3$,
Peroxosalpetrige Säure NO(OOH), Peroxosalpetersäure $NO_2(OOH)$