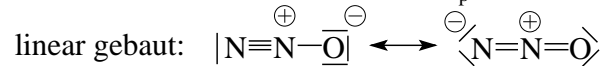


## Stickstoffoxide:

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

$\text{N}_2\text{O}$ : 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  $\text{N}_2\text{O}$  wie in  $\text{O}_2$

mit  $\text{H}_2$  oder  $\text{NH}_3$  Explosion:  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $3\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \Rightarrow 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Verwendung: mit  $\text{O}_2$  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.  $\text{ClO}_2$ ): stabil bis  $450^\circ\text{C}$

Darstellung:  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO} \quad \Delta H^\circ = +181\text{kJ} \quad (\text{früher})$   
[1700-2000°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  $450^\circ\text{C}$ :  $2\text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

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 ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ )  $\Rightarrow \text{NO}_3^-$

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

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:  $\text{HNO}_3$ -Produktion (über  $\text{NO}_2$ )

## $\text{NO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}_4$ :

fest:  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $F_p = -11^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 22^\circ\text{C}$ ): planar, N—N sehr lang ( $1.76\text{\AA}$ )

$T > -11^\circ\text{C}$ :  $\text{N}_2\text{O}_4$  (diamagnetisch)  $\Leftrightarrow 2\text{NO}_2$  (paramagnetisch, braun)

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

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

$\text{N}_2\text{O}_4$  (l) nicht in Ionen dissoziiert: sehr geringe elektr. Leitfähigkeit

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

$4\text{HNO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} \Rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + 4\text{HPO}_3$

$2\text{NO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO}_2$

Reaktionen:

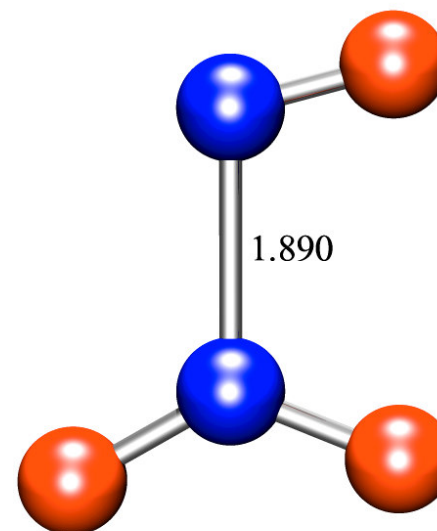
$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ;  $3\text{HNO}_2 \Rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{NO}_2 + 2\text{HCl} \Rightarrow \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ ;  $\text{NO}_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

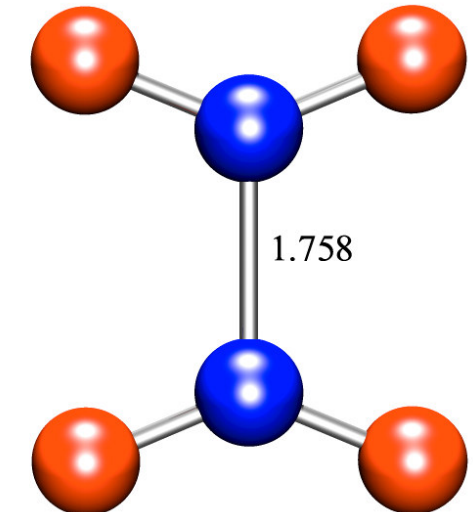
Verwendung:  $\text{HNO}_3$ -Produktion; nichtwässriges Lösungsmittel:

$\text{TiI}_4 + 4\text{N}_2\text{O}_4 \Rightarrow \text{Ti}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{NO} + 2\text{I}_2$

$\text{N}_2\text{O}_3$

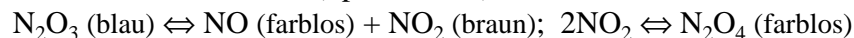


$\text{N}_2\text{O}_4$



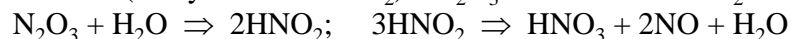
## N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

planar, N—N noch länger als im N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.89Å; vgl. 1.45Å in N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  
rein nur als Feststoff stabil (Fp = -100°C):



Darstellung:  $2\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4 \{T < -20^\circ\text{C}\} \Rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_3$

Reaktionen (Anhydrid von HNO<sub>2</sub>):  $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- \Rightarrow 2\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

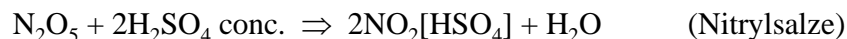


## N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Anhydrid von HNO<sub>3</sub>):

flüssig, gasförmig: O<sub>2</sub>N—O—NO<sub>2</sub>; fest: Nitrylnitrat [NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

Darstellung:  $4\text{HNO}_3 \text{ conc.} + \text{P}_4\text{O}_{10} \{-10^\circ\text{C}\} \Rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{HPO}_3$

Reaktionen: explodiert leicht:  $\text{N}_2\text{O}_5 \Rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$



## Sauerstoffsäuren des Stickstoffs:

### Hydroxylamin NH<sub>2</sub>OH:

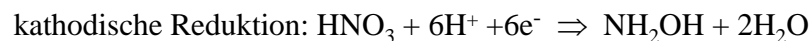
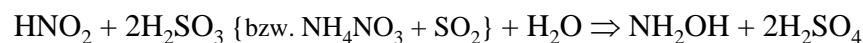
farblose Nadeln (Fp = 33°C); schwache Base (pK<sub>B</sub> = 8.2)

freies NH<sub>2</sub>OH zerfällt bei T > 100°C explosionsartig:

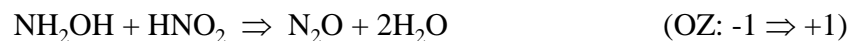


Salze, z.B. Hydroxylammoniumchlorid [NH<sub>3</sub>OH]Cl, stabiler

Darstellung durch Reduktion von NO, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



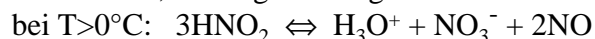
Reaktionen: starkes Reduktionsmittel:



Verwendung: R<sub>2</sub>C=O (Aldehyde, Ketone) ⇒ R<sub>2</sub>C=NOH (Oxime):  
⇒ Polyamide (Nylon, Perlon)

## HNO<sub>2</sub>:

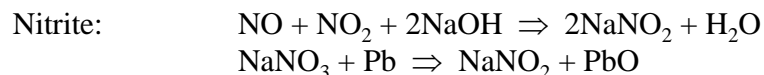
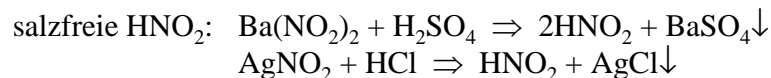
rein nicht existent; wässrige Lösungen bei T ≈ 0°C und Nitrite haltbar:



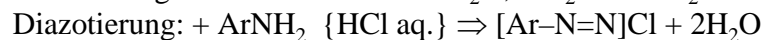
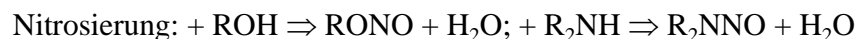
schwache Säure (pK<sub>S</sub> = 3.35); H—O—N=O (*trans* stabiler als *cis*):

R—NO<sub>2</sub> (Nitro-) — RO—NO (Salpetrigsäureester, Nitrito-Komplexe)

Darstellung: Ansäuern von NaNO<sub>2</sub>-Lösungen mit HCl bei 0°C



Reaktionen:

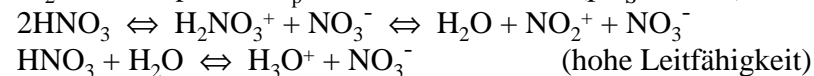


Verwendung:

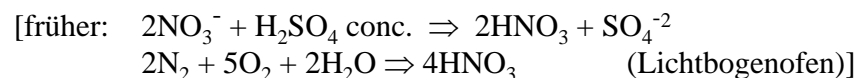
Darstellung von NH<sub>2</sub>OH, Haltbarmachen von Fleisch (NaNO<sub>2</sub>)

## HNO<sub>3</sub>:

HO—NO<sub>2</sub>, beinahe planar, K<sub>p</sub> = 83°C, starke Säure (pK<sub>S</sub> = -1.44):



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



konzentrierte HNO<sub>3</sub> (= 69% HNO<sub>3</sub>): Azeotrop mit K<sub>p</sub> = 122°C

wasserfreie HNO<sub>3</sub> durch Vakuumdestill. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

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



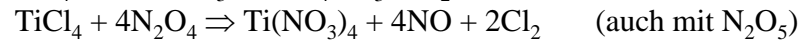
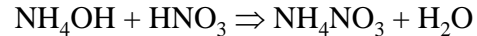
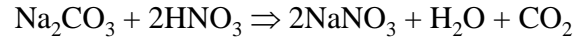
HNO<sub>3</sub> conc. + NO<sub>2</sub>: rote rauchende Salpetersäure

nichtwässriges, ionisierendes Lösungsmittel:

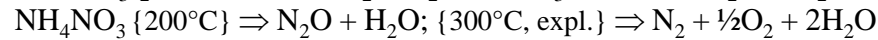
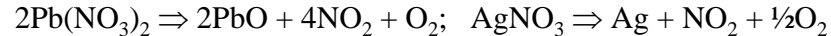
Salze, die nicht NO<sub>2</sub><sup>+</sup> oder NO<sub>3</sub><sup>-</sup> enthalten, sind unlöslich

## HNO<sub>3</sub>:

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

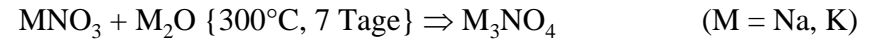
einige unedle Metalle (Al, Cr, Fe) bilden Oxidhaut ("Passivierung")

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: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>: Dünger, Oxidationsmittel und Sprengmittel

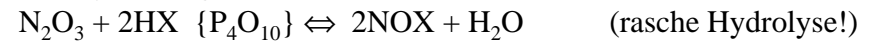
HNO<sub>3</sub>: Nitrierungen, Beizen von Metallen, Aufschlußmittel

## Orthonitrate M<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>:



tetraedrisches NO<sub>4</sub><sup>-3</sup>; hydrolyseempfindlich; freie Säure unbekannt

## Nitrosylhalogenide NOF, NOCl, NOBr:

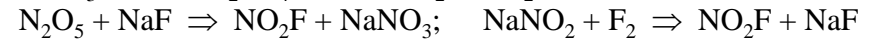
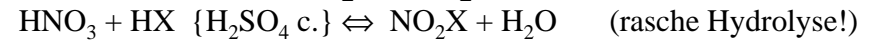


„Königswasser“:  $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \Rightarrow \text{NOCl} + 2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$



Reaktionen:  $\text{NOF} + \text{BF}_3 \Rightarrow \text{NOBF}_4$ ;  $\text{NOCl} + \text{SbCl}_5 \Rightarrow \text{NOSbCl}_6$

## Nitrylhalogenide NO<sub>2</sub>F, NO<sub>2</sub>Cl:



Reaktionen:  $\text{NO}_2\text{F} + \text{BF}_3 \Rightarrow \text{NO}_2\text{BF}_4$ ;  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{SbCl}_5 \Rightarrow \text{NO}_2\text{SbCl}_6$

weitere Verbindungen: Hyposalpetrige Säure HO-N=N-OH,

Nitrosowasserstoff HNO, Oxohyposalpetrige Säure H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Peroxosalpetrige Säure NO(OOH), Peroxosalpetersäure NO<sub>2</sub>(OOH)