# Stickstoffverbindungen $NO_x$, $HNO_3$, $NH_3$

## Luftschadstoffe oder wichtige Bestandteile der Troposphäre?

### Ausarbeitung zu der Vorlesung Physikalische Chemie V - Atmosphärenchemie


von Benjamin Troegel

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität Braunschweig


## Einleitung:

- Die Gesamtmasse von Stickstoff beträgt $10^{17}$ Tonnen, von denen sich zwei Prozent in der Atmosphäre befinden (78% Stickstoff in Luft).
- Stickstoff leistet einen unverzichtbaren Beitrag für das Bestehen jeglicher Lebewesen auf der Erde (komplexe Zahl von organischen Molekülen, wie z.B. Aminosäuren, Proteinen, Nukleinsäuren).
- Die Chemie des Stickstoffes in der Troposphäre stellt nur einen gewissen Teil des globalen Stickstoffkreislaufes dar.
- Durch anthropogene Einflüsse treten viele Stickstoffverbindungen als Luftschadstoffe auf und verändern die Umwelt mit schädlichen Folgen, wobei jeder Mensch, egal ob aktiv oder passiv, Mitschuld daran trägt.

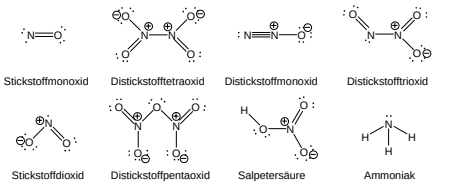


**Abbildung 1:** Strukturformeln ausgewählter Stickstoffverbindungen.

## Stickstoffoxide ($NO_x$):

**Überblick:**

- Stickstoff bildet Oxide in den Oxidationsstufen von +I bis +V, welche als $N_xO_x$ (mit y = 1, 2, 4 und x = 1 bis 6) zusammengefasst werden.
- Die wichtigsten Spurengase sind Stickstoffmonooxid (NO), Stickstoffdioxid ($NO_2$) und Distickstoffoxid ($N_2O$).
- Aber auch Distickstoffdioxid ($N_2O_2$), Distickstofftetraoxid ($N_2O_4$), Distickstofftrioxid ($N_2O_3$), Distickstoffpentaoxid ($N_2O_5$) und Stickstofftrioxid ($NO_3$) spielen eine wichtige Rolle in der Troposphäre.
- Das existierende Distickstoffhexaoxid ($N_2O_6$) und Tetrastickstoffoxid ($N_4O$) sind unbedeutend für atmosphärische Vorgänge.

**Natürliche und anthropogene Quellen:**

- Verbrennung fossiler Brennstoffe (z.B. Verkehr, Kraftwerke).
- Herstellung von Chemikalien (z.B. Düngemittel, Salpetersäure).
- elektrischen Entladungen (Bildung von $10^{26}$ NO-Molekülen pro Blitz):
  $$N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO$$
- natürliche Verbrennungen (z.B. Waldbrände).
- mikrobiologische Abbauprozesse.
- Bildung höherer Oxide durch Reaktion mit NO oder $NO_2$:
  $$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$
  $$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$$

**Wirkung in der Troposphäre:**

- Troposphärische Kohlenwasserstoffverbindungen können durch Reaktion mit Stickstoffoxiden abgebaut und ausgewaschen werden.
- Emittierte Carbonylverbindungen werden mit $NO_x$-Verbindungen in das schädliche Peroxyacetylnitrat (PAN) umgewandelt:
  $$CH_3CHO + OH + O_2 + NO_2 \rightarrow CH_3(O)O_2NO_2 + H_2O$$
- Stickstoffdioxid können auch mit anderen Luftschadstoffen wie Schwefeldioxid ($SO_2$) wechselwirken:
  $$NO_2 + SO_2 \rightarrow NO + SO_3$$
- Stickstoffoxide bilden ein photostationäres Gleichgewicht zur Bildung bzw. Abbau von troposphärischem, also bodennahem Ozon:
  $$NO_2 + O_2 \rightleftharpoons O_3 + NO$$
  In luftverschmutzten Bereichen kann $NO_2$ durch Reaktion mit anderen Luftschadstoffen nachproduziert werden („$NO_2$-Pumpe"), wodurch das Gleichgewicht nach rechts zur Ozonbildung verschoben wird.
- PAN und Distickstoffpentaoxid sind Reservoirgase für Stickstoffdioxid und können so hohe Ozonwerte in entfernten Gebieten erzeugen.

**Geoökologische Schäden:**

- Die Photooxidantien Ozon und PAN sind Hauptbestandteile des bei hohen Lichtintensitäten auftretenden Sommersmogs (vgl. Abb. 5).
- Neben Schwefeldioxid sind die Stickstoffoxide Hauptursache für den sauren Regen (siehe Abschnitt „Salpetersäure").

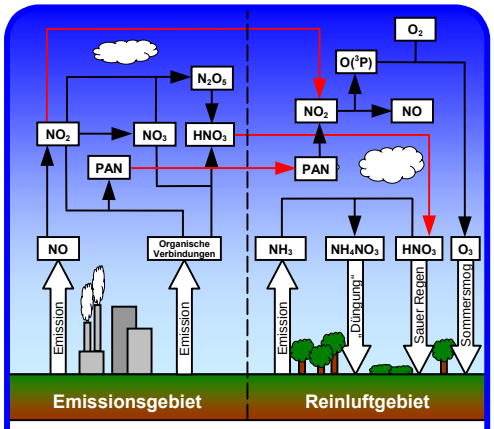


**Abbildung 2:** Vereinfachtes Schema der troposphärischen Umwandlung von Stickstoffverbindungen und deren geoökologischen Folgen (die roten Pfeile markieren Transmissionsvorgänge aufgrund hoher Verweilzeit).

## Salpetersäure ($HNO_3$):

Salpetersäure ist eine der wichtigsten Stickstoffverbindungen und stellt wegen der hohen thermodynamischen Stabilität das Endprodukt vieler Reaktionen von Verbindungen des Stickstoffes in der Atmosphäre dar.

**Natürliche und anthropogene Quellen:**

- Salpetersäure wird anthropogen nicht direkt in die Atmosphäre emittiert, jedoch entsteht sie dort durch chemische Umwandlung von $NO_x$-Verbindungen. Wichtige Reaktionen in der Troposphäre sind:
  $$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$$
  $$N_2O_5 + H_2O + M \rightarrow 2\ HNO_3 + M$$

**Wirkung in der Troposphäre:**

- Im oberen Teil der Troposphäre liegt Salpetersäure fast ausschließlich in der Gasphase vor und kann so wieder in Stickstoffoxide zerfallen:
  $$HNO_3 \rightarrow NO_2 + OH$$
  $$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$$
- Nach Lösung in Wolkentröpfchen ist sie stabil (kaum UV-Absorption).
- Wegen der langen Verweilzeit (1-5 d) findet eine Transmission von Salpetersäure auch in emissionsfreie Gebiete statt.
- Der schwach saure Charakter des Regens ist eine direkte Folge der Selbstreinigungskraft (Auswaschung) der Atmosphäre.

**Geoökologische Schäden:**

- Veränderung des natürlichen pH-Wertes des Regens (Saurer Regen).
- Direkte acide Zellschädigung (z.B. Bildung von Nekrosen).
- Erschöpfung der Pufferkapazität und Auslaugung biologischer Böden (Auswaschung von essentielle Kationen, wie $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$).

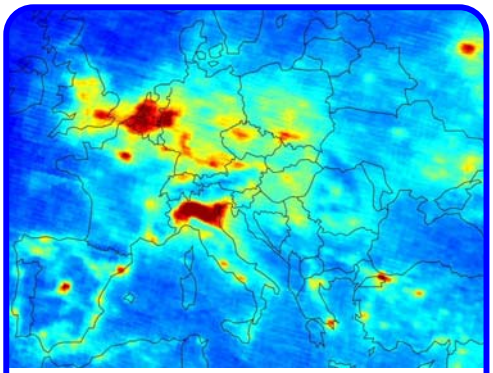

**Abbildung 3:** Übersicht der Emissionen von Stickstoffoxiden in Europa (Emissionen: blau = gering, grün = mäßig, gelb = hoch, rot = sehr hoch).

## Ammoniak ($NH_3$):

Ammoniak ist neben Hydrazin die wichtigste Stickstoffwasserstoffverbindung und ist mit der höchsten Konzentration die bedeutendste gasförmige Base in der Atmosphäre.

**Natürliche und anthropogene Quellen:**

- Tierhaltung und Düngeranwendung (95.03%).
- Industrieprozesse (1.49%).
- sonstige anthropogene Quellen, z.B. Verkehr (3.48%).
- mikrobiologische Abbauprozesse.
- natürliche Quellen sind meist zu vernachlässigen, da anthropogene Quellen das 15-30-fache der natürlichen Emissionen ausmachen.

**Wirkung in der Troposphäre:**

- Neutralisation saurer Luftschadstoffe (z.B. Salpetersäure):
  $$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$
- Reaktion mit dem Hydroxylradikal bildet Verbindung mit $NO_x$-Zyklus:
  $$NH_3 + 5\ OH \rightarrow NO + 4\ H_2O$$
- Wegen der langen Verweilzeit (h-d) findet analog zu Salpetersäure eine Transmission von Ammoniak und Ammonium-Salzen statt.

**Geoökologische Schäden:**

- Im Gegensatz zum sauren Regen werden keine Bäume geschädigt, jedoch kann der Niederschlagsbereich so stark „gedüngt" werden, dass seltene Arten durch Stickstoffanzeigerpflanzen (z.B. Brennnessel oder Brombeere) ersetzt werden.

**Abbildung 4:** Entstehung von Stickoxiden durch Reaktion von Luftstickstoff mit Sauerstoff beim Blitz (links) oder Verbrennungen (rechts).

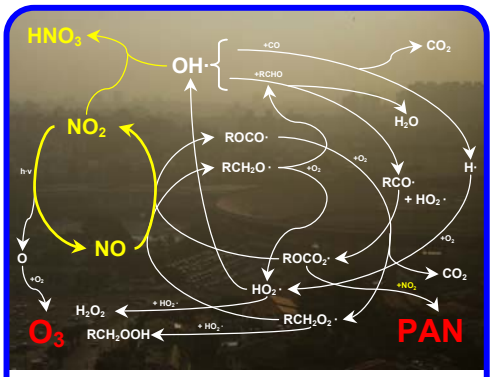


**Abbildung 5:** Reaktionsschema zur Bildung der Photooxidantien Peroxyacetylnitrat (PAN) und Ozon ($O_3$) bei der Entstehung von Sommersmog.

## Emissionssenkung:

Die Reduzierung der thermischen Entstehung von NO bzw. $NO_2$ bei Verbrennungsprozessen wird als Primärmaßnahme bezeichnet.

**Primärmaßnahmen:**

- Eine Erhöhung des Nutzungsgrades erfordert den Einsatz von weniger fossiler Brennstoffe und damit werden weniger Stickoxide emittiert.
- Folgende Optimierung von Reaktionsbedingungen beeinflussen die Entstehung von Stickstoffoxiden negativ: Minderung des Sauerstoff-Angebotes im Reaktorraum, Erniedrigung der Verbrennungstemperatur und Verringerung der Verweilzeit.
- Geeigneten technischen Verbrennungsanlagen, z.B. Prinzip der Stufenverbrennung.

Die nachträgliche Verminderung von bereits gebildeten Stickstoffoxiden wird Sekundärmaßnahme genannt.

**Sekundärmaßnahmen:**

- Rauchgasentstickung (DENOX-Anlagen): selektive katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden zu unschädlichem Stickstoff:
  $$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$$
  $$6\ NO_2 + 8\ NH_3 \rightarrow 7\ N_2 + 12\ H_2O$$
  Senkung der $NO_x$-Konzentration im Rauchgas um bis zu 90%.
- Dreiwege-Katalysator im Kraftfahrzeug: bei der „Entgiftungsreaktion" reagieren Stickstoffmonoxid, Kohlenstoffmonoxid und unverbrannter Kraftstoff mit Sauerstoff und anderen Luftschadstoffen:
  $$2\ NO + 2\ CO \rightarrow N_2 + 2\ CO_2$$
  Reduzierung der $NO_x$-Konzentration in den Abgasen bis zu 5%.

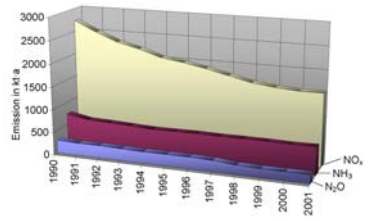


**Abbildung 6:** Entwicklung der Emission von Stickoxiden, Ammoniak und Stickstoffmonoxid (Quelle: Deutsches Bundesamt für Umweltschutz).

## Ausblick:

**Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre:**

- Die Chemie der Troposphäre und der Stickstoffverbindungen bildet ein komplexes System verschiedenster Reaktionsmechanismen.
- Stickstoffverbindungen bilden wichtige Knotenpunkte und machen die Chemie in der Troposphäre überhaupt möglich.
- Viele andere Verbindungen kommen bei der Entstehung, Umwandlung oder Entfernung aus der Troposphäre, direkt oder indirekt, mit $NO_x$, $HNO_3$, $NH_3$ und anderen Stickstoffverbindungen in Berührung.

**Entwicklung der Emissionen:**

- Seit der Einführung von DENOX-Anlagen in Kraftwerken und Industrie ist ein deutlicher Rückgang der $NO_x$-Emissionen zu beobachten.
- Im Fahrzeugverkehr sind die positiven Auswirkungen trotz Einführung des Dreiweg-Katalysators eher gering ausgefallen, da sich gleichzeitig das Verkehrsaufkommen stark erhöht hat
- Die Gesamtentwicklung zeigte in den letzten Jahren eine leicht rückläufige Tendenz, jedoch ist die Größenordnung der Werte immer noch sehr hoch (vgl. Abbildung 6).
- Während die Belastungen anderer Luftschadstoffe zum Teil durch verschiedene Maßnahmen und Umweltvorschriften abnehmen, bleibt die Problematik durch $NO_x$, $NH_3$ und $HNO_3$ stets ein aktuelles Thema.

## Literatur:


- Jörgen Kolar, Stickstoffoxide und Luftreinhaltung, 1. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg 1990
- Manfred Graf, Stickstoffoxide in der Atmosphäre, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag, Leipzig 1988
- Claus Bliefert, Umweltchemie, 2. Auflage, WILEY-VCH-Verlag, Berlin 1997
- Erwin Riedel, Anorganische Chemie, 5. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin 2002
- Robert Guderian (Hrsg.), Atmosphäre Band 1A, Springer-Verlag, Heidelberg 2000