

(646.006) 2 SSt. Seminar Anorganische Schulversuche

Mag.rer.nat. Dr. Viktor Obendrauf

WS 2008/09

# **Seminararbeit**

## **Stickoxide und**

## **Umweltschutz**

vorgelegt von

**Birgit Peking (0410354)**

## **Inhaltsverzeichnis**

1. Einleitung.....	2
2. Der Begriff Stickoxide.....	2-6
2.1. Die verschiedenen Stickoxide.....	2-6
3. Bildung und Quellen.....	6-8
4. Umweltproblematiken.....	8-10
4.1. Bodennahes Ozon.....	8-10
5. Senken von Stickoxiden: Entstickungsverfahren.....	11-14
5.1. Drei-Wege-Katalysator – Ottomotor.....	11
5.2. SCR-Verfahren – Dieselmotor.....	11-14
5.3. Abgasrückführung (AGR).....	14
6. Versuche.....	15-17
7. Didaktik.....	18-20
8. Bibliographie.....	21

## ***Einleitung***

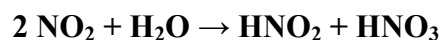
Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Thema der Stickstoffoxide und dabei im Konkreten mit deren Quellen und Senken, sowie mit den Umweltproblematiken und dem Schutz der Umwelt mit dem fachdidaktischen Ziel, angehenden Lehrern eine Anregung zu geben, wie man dieses Thema in der Schule behandeln könnte, sowohl theoretisch, als auch mit praktischen Versuchen.

Am Ende der Arbeit befinden sich einige didaktische Hinweise, auf welche Basiskonzepte und andere Themengebiete man verweisen kann, um den Schülern vor Augen zu führen, wie vernetzt die Chemie eigentlich ist und dass sich gewisse Konzepte nur schwer voneinander getrennt erklären lassen.

### ***1. Der Begriff Stickoxide (Stickstoffoxide)***

Stickoxide bestehen wie der Name schon andeutet aus den Elementen Stickstoff und Sauerstoff. Wenn man von Stickoxiden spricht, rückt immer das zentrale Thema der Schadstoffe in den Mittelpunkt, das heißt im Konkreten, Stickoxide haben negative Auswirkungen auf Mensch und Umwelt. Da die Stickstoffemissionen ansteigen, wurden Verfahren entwickelt, um jene zu senken, um auch die Schäden in geringerem Ausmaß zu halten.

Chemisch gesehen, sind Stickoxide Säureanhydride, da sie mit Wasser unter Säurebildung reagieren. (vgl. Hellweg 2002: 14)



Es ist auch zu erwähnen, dass chemische Verwandtschaften zu den Nitrit- und Nitrat-Ionen bestehen. Stickoxide lassen sich in Abgasen einer Brennerflamme durch Anreicherung von Nitrit-Ionen nachweisen (siehe auch Kapitel Versuche).

#### **2.1. Die verschiedenen Stickoxide (Stickstoffoxide)**

Unter dem Begriff Stickoxide fallen einige Verbindungen, wobei einigen mehr Bedeutung zukommt und anderen weniger. Eine Übersicht soll die untenstehende Tabelle bieten. Meistens lassen sich unter dem Begriff Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> in Verbindung mit dem Verkehr und der Luftverschmutzung und den daraus resultierenden schädlichen Auswirkungen für Herz und Lunge finden. Oft ist auch von

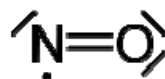
N<sub>2</sub>O die Rede, welches sofort mit dem Treibhauseffekt in Verbindung gebracht wird. Auf diesen drei Stickoxidverbindungen liegt auch der Schwerpunkt dieser Arbeit, da sie in Zusammenhang mit Luftverschmutzung, bodennahem Ozon und Treibhauseffekt eine große Rolle spielen.

**Tab. 1: Überblickstabelle**

<u>Name</u>	<u>Summenformel</u>	<u>Ox-Zahl von N</u>
Stickstoffmonoxid	NO	<u>+2</u>
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	<u>+4</u>
Distickstoffmonoxid (Lachgas)	N <sub>2</sub> O	<u>+1</u>
Distickstoffdioxid	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>+2</u>
Distickstofftrioxid	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>+3</u>
Distickstofftetroxid	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>+4</u>
Distickstoffpentoxid	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>+5</u>

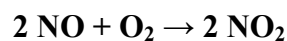
**2.1.1. Stickstoffmonoxid**

<p><b><u>Wichtige Daten:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Radikal</li> <li>• Giftig</li> <li>• Durch Luft oxidiert</li> <li>• Schadstoff</li> <li>• Gewebshormon</li> <li>• Zus.: Bodennahes Ozon</li> </ul>
--



Das NO-Molekül stellt ein Radikal dar:

NO ist ein farbloses, nicht brennbares und giftiges Gas. Es ist in Wasser nur wenig löslich (73 ml/l bei 0°C) und wird durch Luft zu braunrotem Stickstoffdioxid oxidiert.



NO steht im dynamischen Gleichgewicht mit seinem Dimeren, wobei bei tiefen Temperaturen bevorzugt  $\text{N}_2\text{O}_2$  vorliegt:  $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$

NO ist wegen seiner Bedeutung als Schadstoff bekannt, spielt aber auch als Gewebshormon eine wichtige Rolle. Oxidativ aus der Aminosäure Arginin gebildet, trägt es zur Regulierung des Blutdrucks bei. (vgl. Hellweg 2002: 11-12)

Es spielt auch eine Rolle im Zusammenhang mit dem bodennahem Ozon, was im Kapitel Umweltproblematiken noch genauer erläutert wird.

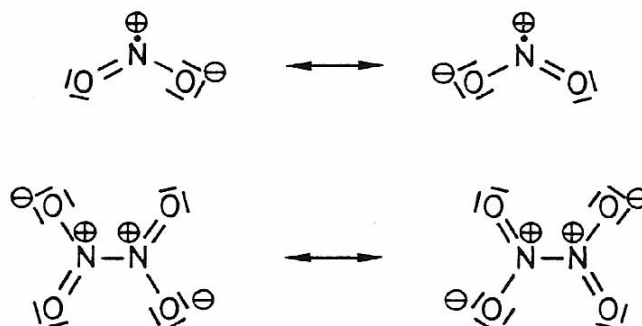
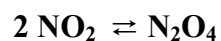
### 2.1.2. Stickstoffdioxid

#### Wichtige Daten:

- Giftig
- Starkes Oxidationsmittel
- Schadstoff
- Zus.: Bodennahes Ozon



$\text{NO}_2$  ist ein braunrotes, giftiges Gas mit eigenartigem Geruch. Es steht im Gleichgewicht mit farblosem Distickstofftetroxid. Bei Zimmertemperatur bestehen 67 Volumprozent des vorhandenen  $\text{NO}_2$  aus  $\text{N}_2\text{O}_4$ . (Gleichgewichtsverschiebung siehe Kapitel Versuche)



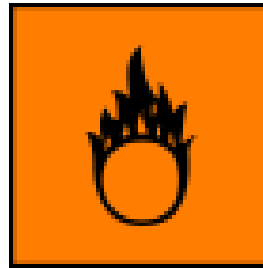
$\text{NO}_2$  ist gut wasserlöslich und ein starkes Oxidationsmittel. Es lassen sich darin zum Beispiel Kohle, Phosphor und Schwefel verbrennen. (vgl. Hellweg 2002: 13)

Wie auch NO, ist  $\text{NO}_2$  vor allem als Schadstoff bekannt und spielt eine Rolle bei der Entstehung von bodennahem Ozon.

### 2.1.3. Distickstoffmonoxid (Lachgas)

#### Wichtige Daten:

- **Treibhausgas**
- **Oxidationsmittel**
- **Narkosegas**
- **Ozonschichtabbauend**
- **Sahnegas**



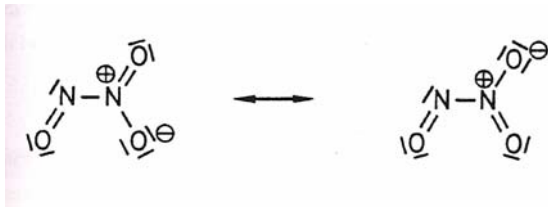
Distickstoffmonoxid, besser bekannt unter dem Trivialnamen Lachgas, ist ein farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch. Das  $N_2O$ -Molekül ist linear aufgebaut und ist isoelektronisch mit Kohlendioxid. Bedingt dadurch, dass Lachgas und Kohlendioxid die gleiche Molekülmasse besitzen, haben sie auch sehr ähnliche Eigenschaften. So zählt Lachgas, wie Kohlendioxid auch, zu den Treibhausgasen. Es lässt sich durch folgende mesomere Strukturformel beschreiben:



Lachgas ist bei höheren Temperaturen ein gutes Oxidationsmittel, es fördert Verbrennungen ähnlich gut wie Sauerstoff. Leicht entzündliche Materialien, wie zum Beispiel ein glimmender Holzspan, verbrennen darin wie in Sauerstoff. Bis jetzt konnten noch keine kanzerogenen Wirkungen von Lachgas nachgewiesen werden. Beim Einatmen führt es dazu, dass Schmerzen gelindert werden, weiters ist von einem Prickeln am ganzen Körper die Rede. Bei Vergiftungen kommt es zu Bewusstseinsverlusten infolge eines Sauerstoffmangels. Der im Lachgas gebundene Sauerstoff kann von den Körperzellen nicht verwertet werden.

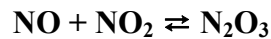
Heutzutage wird Lachgas als Narkosegas oder als Treibgas für Sprays (z.B. im pharmazeutischen oder kosmetischen Bereich, bzw. als Lebensmittelzusatzstoff - Sahnegas) eingesetzt. Lachgas ist vor allem wegen seiner negativen Auswirkungen auf die Umwelt bekannt geworden. Als Spurengas fördert es den anthropogenen Treibhauseffekt. Sein GWP-Potential (Global Warming Potential) liegt bei nahezu 300. Außerdem trägt es zum Abbau der Ozonschicht bei. (vgl. Hellweg 2002: 6-10)

### 2.1.4. Distickstofftrioxid

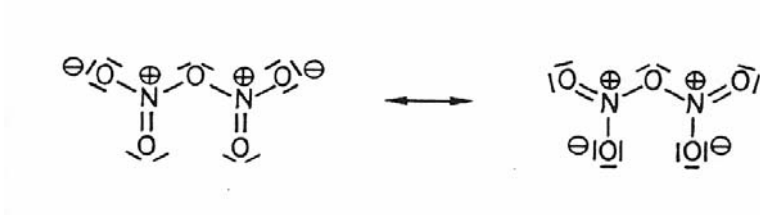


$\text{N}_2\text{O}_3$  (blau) zerfällt oberhalb von  $0^\circ\text{C}$  in Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid.

(vgl. Hellweg 2002: 16) (Gleichgewichtsverschiebung siehe auch Kapitel Versuche)



### 2.1.5. Distickstoffpentoxid



$\text{N}_2\text{O}_5$  ist das Anhydrid der Salpetersäure und man kann es durch Entwässern jener erhalten. (vgl. Hellweg 2002: 17)



## **2. Bildung und Quellen**

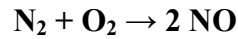
Die folgenden Kapitel beschäftigen sich eingehender mit  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , da diese, wie bereits erwähnt, schädliche Auswirkungen auf Mensch und Umwelt haben können.

Die Quellen geben die Stickstoffemissionen wieder, wobei es hierbei wichtig ist, zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen zu unterscheiden.

**Tab. 2: Emissionen  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$**

Natürliche Quellen	Anthropogene Quellen
Biologische Prozesse im Boden	Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Hauptverursacher: Verkehr)
Gewitterentladungen in der Luft	Kraftwerks- und Industriefeuerungsanlagen
Vegetationsbrände	Kleinverbraucher, Haushalte
Chemische Reaktionen in der Stratosphäre	

Wie man der Tabelle entnehmen kann, entstehen Stickoxide vor allem bei Verbrennungsprozessen an der Luft. Bei der „Luftverbrennung“ reagieren Stickstoff und Sauerstoff unter Bildung von Stickoxiden, hierbei reicht schon die Hitze einer Kerzenflamme aus (siehe Kapitel Versuche)



Primär entsteht bei der Oxidation von Stickstoff NO; erst mit überschüssigem Sauerstoff bzw. Ozon (in der Luft) erfolgt die Oxidation des NO zu NO<sub>2</sub>. Dabei sind zwei Mechanismen von wesentlicher Bedeutung:

- Reaktion mit Luftsauerstoff:
  - $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
- Reaktion mit Ozon: (in der Umgebungsluft)
  - $2 \text{NO} + 2 \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + 2 \text{O}_2$

Dazu ist noch zu erwähnen, dass die anthropogenen Quellen die natürlichen übersteigen und auch laufend ansteigen. Ein großes Problem stellt dabei der Verkehr dar, welcher zu den Hauptverursachern zählt. (vgl. Hellweg 2002: 14-15)

**Tab. 3: Emissionen N<sub>2</sub>O**

Natürliche Quellen	Anthropogene Quellen
Natürlicher Stickstoffkreislauf: durch mikrobiellen Abbau (Nitrifizierung, Dentrifizierung)	Kultivierte Böden (Überdüngung)
Tropische Regenböden	Industrielle Quellen
	Biomassenverbrennung

Die anthropogenen Emissionsquellen von Lachgas entsprechen in etwa der Menge der natürlichen Quellen. Allerdings sei auch hier erwähnt, dass die anthropogenen Emissionen ständig ansteigen. (vgl. Hellweg 2002: 8)



## ***Umweltproblematiken***

NO und NO<sub>2</sub> sind überaus toxisch und können bei hohen Konzentrationen in der Luft beträchtliche Schäden verursachen. Sie sind vor allem auch deswegen so gefährlich, da sie durch Luftfeuchtigkeit zu salpetriger Säure bzw. zu Salpetersäure reagieren können, welche dann als sauren Regen die Wälder zerstören. Vor allem Stickstoffdioxid kann schon bei geringen Konzentrationen die Atemwege und die Augenbindehäute beeinträchtigen. Säuglinge und ältere Menschen sind am meisten betroffen: sogar Atemversagen ist möglich. Stickstoffmonoxid muss höher konzentriert sein, um eine derartige Wirkung zu erzielen. Nicht nur der Mensch ist davon betroffen, sondern auch Pflanzen können in ihrem Wachstum gehemmt werden. Weiters ist von einer Bleichung und von vorzeitigem Altern der Blätter die Rede. (vgl. Hellweg 2002: 15)

Weitere Umweltproblematiken, verstärkt durch N<sub>2</sub>O, sind, wie bereits erwähnt, der Treibhauseffekt und die Zerstörung der Ozonschicht. Außerdem haben NO und NO<sub>2</sub> bei der Entstehung von bodennahem Ozon einen großen Einfluss. Auf den Treibhauseffekt, sowie auf die Ozonzerstörung soll hier nicht näher eingegangen werden, da es nicht Thema dieser Arbeit ist. Das bodennahe Ozon wird kurz beschrieben, da hier NO und NO<sub>2</sub> maßgeblich beteiligt sind.

### **4.1. Bodennahes Ozon**



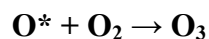
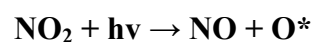
Ozon, bei Zimmertemperatur und normalen Luftdruck gasförmig, ist aufgrund seiner oxidierenden Wirkung für den Menschen giftig, was nicht heißt, dass es nur schlechte Wirkung hat.

Zunächst ist festzuhalten, dass Ozon einerseits lebenswichtig, andererseits lebensbedrohlich wirken kann. Die Ozonschicht, in diesem Zusammenhang spricht man auch von „gutem“ Ozon, die uns vor gefährlicher Strahlung aus dem Weltraum schützt, nimmt immer stärker ab, während das Ozon in Bodennähe, welches auch als böses Ozon bezeichnet wird, stets stärker zunimmt. Bodennahes Ozon ist für den Menschen ein aggressives Reizgas; am stärksten gefährdet sind Kleinkinder (sie haben einen erhöhten Sauerstoffbedarf) und ältere Menschen. Weiters zählen zur Risikogruppe Menschen, die sich häufig längeren, anstrengenden Tätigkeiten an heißen Sommertagen

im Freien aufhalten, wie zum Beispiel Personen, die viel Sport treiben. Hierbei ist es ratsam, diesen sportlichen Aktivitäten am Morgen nachzugehen, da morgens die Ozonwerte noch geringer sind. Weiters kann für Asthmatiker oder für Menschen mit Erkrankungen der Atemwege Ozon eine erhöhte Belastung darstellen. Allerdings muss man auch sagen, dass man keine allgemeine Risikogruppe eingrenzen kann, da jeder Mensch anders auf Ozon reagiert. Als Symptome werden Geruchsbelästigung, verstärkter Hustenreiz, Kopfschmerzen, verminderte sportliche Leistung und eine Verminderung der Lungenfunktion beschrieben. In Los Angeles, wo die Ozonbelastung viel höher als bei uns ist, wurde eine leichte Zunahme chronischer Lungenerkrankungen beobachtet. Ozon hat allerdings nicht nur negative Auswirkungen auf den Menschen, sondern auf die gesamte Umwelt.

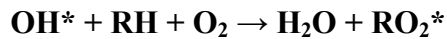
Die Hauptquelle der Vorläufersubstanzen für die Ozonbildung stellen die Verkehrsemissionen dar, wobei flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC) und Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) die Hauptrolle spielen. Das Verhältnis dieser Substanzen zueinander ist sehr wichtig, da jenes sowohl beim Ozonaufbau als auch beim Abbau von Ozon von Bedeutung ist. Verstärkt wird die Ozonbildung durch den Einfluss von Sonnenlicht, welches die Energie für die Bildung liefert, daher spricht man auch von photochemischer Reaktion. Folgende Reaktionen laufen bei der Ozonbildung ab:

Durch den Zerfall (durch energiearme langwellige UV-Strahlung) von Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid und atomarem Sauerstoff, reagiert letzterer mit dem molekularen Sauerstoff der Luft weiter zu Ozon:

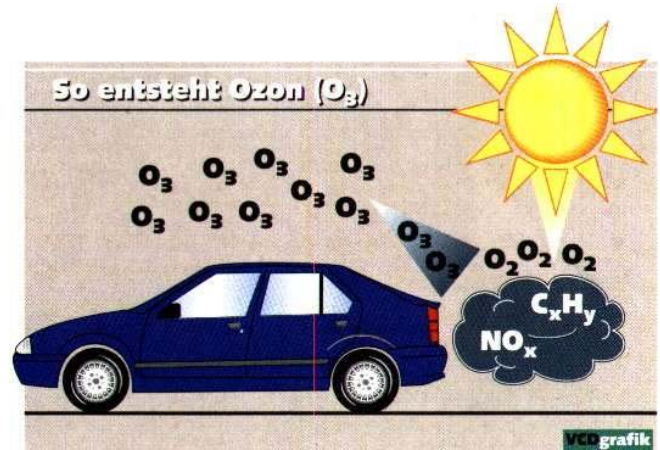
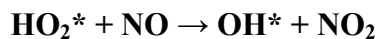
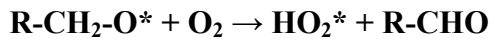
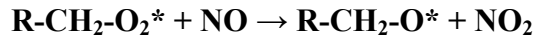


Unverbrannte Kohlenwasserstoffe können ebenfalls mit NO zu  $\text{NO}_2$  (über die sogenannte  $\text{NO}_2$ -Pumpe) reagieren, welches dann laut obiger Gleichung wieder zum Ozon weiterreagiert. Diese Reaktion läuft über die Zwischenstufe eines Peroxialkyldradikals. Die erste Stufe stellt hierbei immer die RH-Oxidation (mit OH-Radikalen) dar, daraufhin erfolgt die  $\text{NO}_2$ -Pumpe:

***RH-Oxidation:***



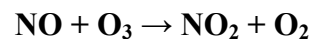
***NO<sub>2</sub>-Pumpe:***



Das hier entstandene NO<sub>2</sub> reagiert, wie schon gesagt, weiter zum Ozon.

Die NO<sub>2</sub>-Pumpe bildet pro oxidiertem RH 2 NO<sub>2</sub> und verbraucht 2 NO. Dieser Verbrauch des NO ist ein weiterer Effekt, der bodennahes Ozon fördert. Da durch NO Ozon auch wieder abgebaut wird, kommt es durch das Fehlen jenes durch den Verbrauch durch die NO<sub>2</sub>-Pumpe zur Hemmung des Abbaus.

***Ozonabbau:***



Der Abbau des Ozons durch NO führt auch dazu, dass an verkehrsreichen Straßen im Stadtgebiet, wo mehr NO als NO<sub>2</sub> vorhanden ist, oft relativ geringe Ozonkonzentrationen gemessen werden, während in Parks und ländlichen Regionen relativ hohe Werte anzufinden sind. Das kommt daher, dass durch den Wind Stickoxide (bzw. auch VOC) in diese Regionen gelangen, wobei während des Transportes NO immer mehr zu NO<sub>2</sub> umgewandelt wird, wodurch die Ozonbildung verstärkt und der Abbau verringert wird. Deswegen sind die Werte dort oft hoch, trotz geringer Konzentrationen der Vorläufersubstanzen. Weiters kommt der schon besprochene Effekt der flüchtigen Kohlenwasserstoffe hinzu, die während des Transportes nicht abgebaut werden, wodurch wiederum die Bildung von bodennahem Ozon in ländlichen Gebieten verstärkt wird.

(vgl. <http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/luft/doc/luftschadstoffe/ozon.pdf> )

sowie Mittelbach: Skriptum Ökologische Chemie, Modul 3)

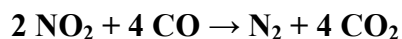
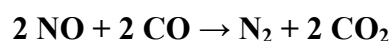
### ***3. Senken von Stickoxiden: Entstickungsverfahren***

Wie schon mehrfach erwähnt, ist der Verkehr einer der Hauptverursacher von Stickoxiden. Um jene nun zu senken und somit die im vorigen Kapitel besprochenen Umweltproblematiken zu vermeiden, wurden spezielle Verfahren entwickelt, die im Folgenden besprochen werden sollen.

Zunächst muss man zwischen Fahrzeugen mit Ottomotoren und Fahrzeugen mit Dieselmotoren unterscheiden. Um zu verhindern, dass zu viele Stickoxide in die Umwelt gelangen, müssen diese effizient reduziert werden. Dies erfolgt bei beiden Motoren auf unterschiedliche Art und Weise.

#### **5.1. Drei-Wege-Katalysator - Ottomotor**

Der Ottomotor zeichnet sich durch ein Dreiwege-Katalysator-System aus, bei welchem Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert, während Stickoxide zu Stickstoff reduziert werden, gemäß den Gleichungen: (vgl. Mittelbach: Skriptum Ökologische Chemie, Modul 1)

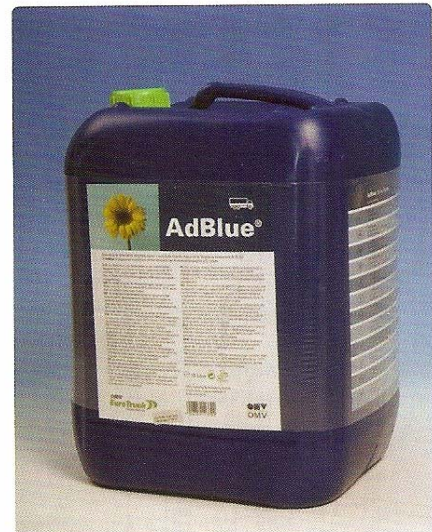


#### **5.2. SCR-Verfahren - Dieselmotor**

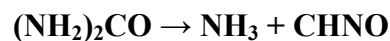
Etwas komplizierter erweist sich die Reduktion der Stickoxide beim Dieselmotor. Bei diesem Motortyp entstehen mehr Stickoxide (größtenteils NO) als beim Ottomotor, wobei der Großteil aus überschüssiger Luft durch die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit molekularem Stickstoff entsteht. NO ist bei den vorherrschenden Temperaturen in den Zylindern am stabilsten, im Gegensatz zu den beiden anderen möglichen Stickoxiden NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O. Durch die Abkühlung bei der Expansionsphase nach der Zündung des komprimierten Diesel/Luftgemisches bleibt das Stickoxid NO im Abgas sozusagen eingefroren und bildet daher ca. 90% der NO<sub>x</sub>. Wie schon gesagt, erfolgt erst in der Luft die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>.

Eine Reduktion mit einem Dreiwege-Katalysator wie beim Ottomotor ist beim Dieselmotor nicht möglich. Um den energetischen Vorteil jenes zu nutzen, muss Sauerstoff im Überschuss in die Zylinder gelangen, was die Reduktion von NO<sub>x</sub> nicht möglich macht, sondern die Emissionen nur noch erhöht. Ein weiteres Problem stellt die Russproblematik dar. Im Zusammenhang mit Dieselruß stehen immer PAK, auch PAH genannt, polyaromatische Kohlenwasserstoffe, die kanzerogen und lungengängig sind.

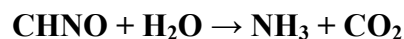
Es gilt also, das Problem der so genannten Ruß-NO<sub>x</sub>-Schere beim Dieselmotor zu lösen, was im Konkreten folgendes bedeutet: Werden die Motoreinstellungen so gewählt, dass weniger Stickoxide entstehen sollen, erhöhen sich im Gegenzug die Partikelemissionen und umgekehrt. Um beides in den Griff zu bekommen, wurde ein Verfahren entwickelt, welches nachmotorisch für die Reduktion der Stickoxide sorgt. Das so genannte SCR-Verfahren (selektive katalytische Reduktion) erfolgt mit Harnstoff, bzw. mit „AdBlue“, einer hochreinen 32,5%igen wässrigen Harnstofflösung, welche regelmäßig getankt werden muss, um die Entsprechungen von „Euro 4“ (2005) und „Euro 5“ (relevant ab September 2009) zu erfüllen. Man spricht sogar von einem NO<sub>x</sub>-Minus von 85% durch die selektive katalytische Reduktion. Nach Einbringen der Harnstofflösung in den Abgasstrom laufen folgende Reaktionen ab:



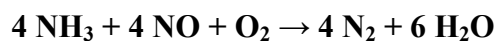
Zuerst wird der Harnstoff zu Ammoniak und Isocyanensäure zerlegt (erfolgt bereits ab 180°C):



Die Isocyanensäure reagiert mit Wasserdampf weiter zu Ammoniak und Kohlendioxid:



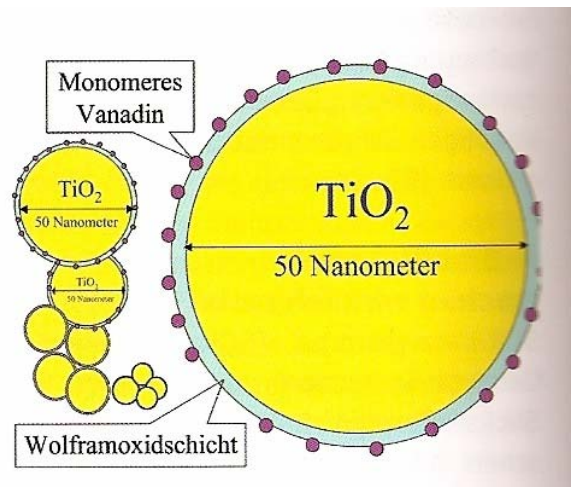
Bei der selektiven katalytischen Reduktion laufen folgende Reaktionen ab:



Somit werden die umweltgefährdenden Stickoxide am SCR-Katalysator bei einer Temperatur zwischen 150 und 550°C zu harmlosen Stickstoff und Wasserdampf reduziert. Die zweite Reaktion läuft schneller ab als die erste. Deshalb werden vor dem SCR-Katalysator hohe NO<sub>2</sub>-Werte angestrebt, welche durch Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> durch einen Oxidationskatalysator gewährleistet werden.

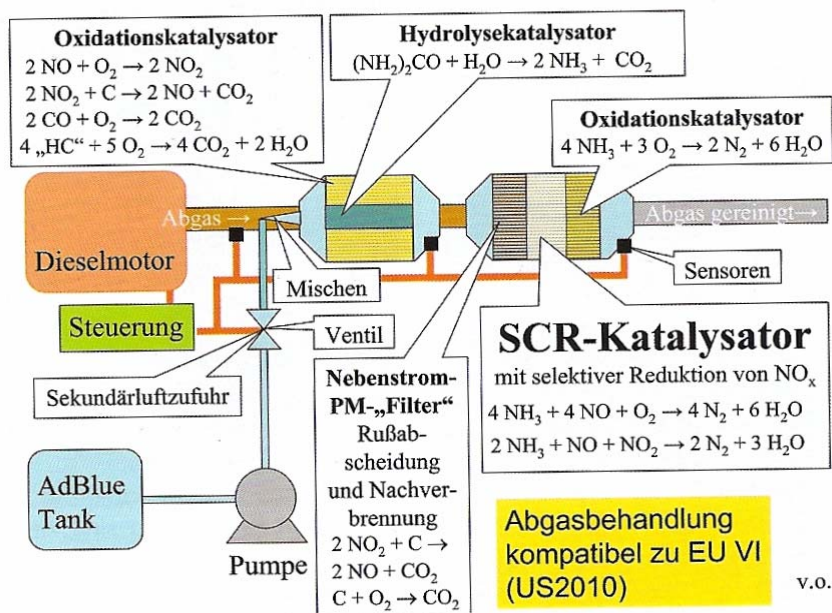
Die SCR-Technik, wie sie hier beschrieben wurde, funktioniert gut bei LKWs, man spricht hier auch vom SCR-LKW-Dieselpart, bei Diesel-PKWs ist jene Technologie aktuell noch im Entwicklungsstadium bzw. als „Blue-Tec“ bereits realisiert. Derzeit sind herkömmliche Diesel-PKWs mit Oxidationskatalysatoren in Kombination mit dem so genannten Partikelfilter ausgestattet (welcher im Sinne einer Stofftrennung nach unterschiedlicher Teilchengröße gar kein Filter ist). Erstmals im Test war die SCR-Technik im Jahr 1996, vollständig entwickelt war sie 2005. Es handelt sich hierbei also um eine relativ junge Errungenschaft, die auch noch sehr umweltfreundlich ist, in zweierlei Hinsicht. Erstere, die Reduktion der Stickoxide, wurde bereits besprochen, zweite bezieht sich auf die

Metallbeschaffenheit des SCR-Katalysators, der primär aus kugelförmigen Teilchen aus Titandioxid (Durchmesser 20 bis 50 Nanometer) besteht, auf welchen sich eine Wolframoxidschicht, in die monomeres Vanadin eingelagert ist, befindet. SCR-Katalysatoren können



bereits für die gesamte Lebensdauer eines Fahrzeuges eingebaut werden. Essentiell für die Funktionsweise der SCR-Technik sind sowohl die Beschaffenheit von AdBlue als auch von Diesel. Verunreinigungen der Harnstofflösung sowie schwefelhaltiger Diesel sollten vermieden werden. Um deaktivierende Schwefelablagerungen zu verhindern, muss auch der Schwefelgehalt im Diesel immer weiter gesenkt werden. Ab 2009 soll in der EU die Verfügbarkeit von „schwefelfreiem“ Diesel mit einem S-Gehalt von < 10 ppm garantiert sein. Als Nachteile von AdBlue können die 67,5% Wasser gesehen werden, die mitgeführt und ebenfalls verdampft werden müssen. Bei nicht ausreichender Temperatur kann es vor dem Katalysator zu Harnstoffablagerungen kommen, außerdem kann sich bei Temperaturen unter 200°C festes Ammoniumnitrat bilden. Weiters ist zu erwähnen, dass AdBlue bei -11°C kristallisiert und daher bei tiefen Temperaturen nur begrenzt eingesetzt werden kann. Bei der Lagerung ist auf nicht zu hohe Temperaturen zu achten, da die Lösung ab 30-40°C zu hydrolysieren beginnen kann, wodurch sich NH<sub>3</sub>-Gas bildet.

Untenstehende Grafik gibt den Zusammenhang aller vorhandenen Katalysatoren wieder, um die nachmotorische Abgasbehandlung zu gewährleisten:



Am Oxidationskatalysator wird, wie schon gesagt, NO zu NO<sub>2</sub> umgesetzt, außerdem werden Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und der restliche Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert. Der Hydrolysekatalysator ist für die Umwandlung der Isocyanäure zu Ammoniak, wie vorhin schon genauer beschrieben, verantwortlich. Mit Hilfe des 2. Oxidationskatalysators wird überschüssiger Ammoniak zu Stickstoff und Wasserdampf umgesetzt. Am SCR-Katalysator erfolgt die besprochene Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff und Wasserdampf. (vgl. Chemie und Schule, Nummer 2/2008, 7-12)

### **5.3. Abgasrückführung (AGR)**

Eine weitere Technik zur Senkung von Stickoxiden ist die so genannte Abgasrückführung. Jene wird sowohl in Dieselmotoren, Ottomotoren auch als in Gasturbinen oder Heizkesseln eingesetzt. Durch ein Rückführventil wird ein Teil des Abgases zur angesaugten Frischluft rückgeführt. Der Vorteil der AGR liegt darin, dass erstens die Verbrennungstemperatur gesenkt wird, wodurch weniger NO<sub>x</sub> entstehen und zweitens, dass jene Methode bereits während der Verbrennung erfolgt und nicht erst nachmotorisch wie die unter 5.1. und 5.2. besprochenen Techniken. (vgl. [http://www.volkswagen.at/rund\\_um\\_vw/innovation\\_technik/technik\\_lexikon/abgasr.html](http://www.volkswagen.at/rund_um_vw/innovation_technik/technik_lexikon/abgasr.html))

## 4. Versuche

Versuche mit Stickoxiden sollten eigentlich ausschließlich vom Lehrer durchgeführt werden, bedingt durch die Toxizität der beiden Gase. Die folgende Versuche können sind alle sehr einfach und innerhalb kürzester Zeit durchzuführen, was ja für die Schule sehr wichtig ist, da man nie sehr viel Zeit zur Verfügung hat. Alle Versuche sind aus dem Skriptum zu den Anorganischen Schulversuchen (Viktor Obendrauf, SS 2008).

- **Versuch 1:** Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderung
- **Versuch 2:** Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturveränderung
- **Versuch 3:** Nasschemischer Nachweis von Stickoxiden in Abgasen einer Brennerflamme durch Anreicherung von Nitrit

### Versuch 1:

#### Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderung

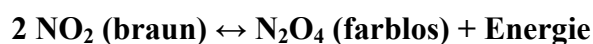
##### Benötigte Materialien:

- Low-Cost-Gasentwickler n. Obendrauf
- Cu-Litzen
- HNO<sub>3</sub> konz.
- Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen
- 20 ml Spritze
- Stopfen



##### Versuchserklärung:

Zuerst werden die NO<sub>x</sub> im Gasentwickler hergestellt (Cu im Gasentwickler, HNO<sub>3</sub> konz. dazutropfen). Danach wird eine 20 ml Spritze mit NO<sub>x</sub> gefüllt bzw. kann auch gleich die Spritze vom Gasentwickler verwendet werden (in diesem Fall Aktivkohleröhrchen auf den Gasentwickler aufsetzen). Die 20 ml Spritze wird mit einem Stopfen verschlossen und durch Komprimierung, welche sehr rasch erfolgen muss, wird der Farbunterschied sichtbar: In der ersten Sekunde der Kompression vertieft sich die Farbe, bei gehaltenem Überdruck bleicht das braune Gasgemisch sofort wieder aus:



##### Benötigte Zeit: 5 Minuten



### Entsorgung der NO<sub>x</sub>:

Die überschüssige HNO<sub>3</sub> konz. kann wieder ins Vorratsgefäß zurückgegeben werden. Auf den Gasentwickler wird an der Stelle, wo vorher die Spritze mit der HNO<sub>3</sub> konz. war, eine 20 ml Spritze mit Wasser aufgesetzt, welches reingedrückt wird. Das Gas entweicht in die andere 20 ml Spritze. Dieses wird entweder im Abzug oder in einem Aktivkohleröhrchen entsorgt. Das Kupfer kann wieder verwendet werden.

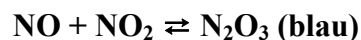
## **Versuch 2: Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturänderung**

### Benötigte Materialien:

- Aus Pasteurpipette selbst gebastelte Ampulle , in der NO<sub>x</sub> eingeschlossen sind
- Kältespray (Tetrafluorethan)

### Durchführung:

Die Ampulle mit dem Kältespray behandeln. Der Farbwechsel von braun nach blau ist sehr schnell sichtbar. Wenn sich die Ampulle wieder erwärmt, bekommt sie wieder ihre „Ausgangsfarbe“ braun, da N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oberhalb von 0°C in NO und NO<sub>2</sub> zerfällt:



### Benötigte Zeit:

Dieser Versuch ist, wenn man die Ampulle hergestellt hat, so einfach und schnell durchzuführen, dass man keine zwei Minuten benötigt.

Wichtig ist bei diesem Versuch, dass für die Bildung von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor allem NO Voraussetzung ist und deswegen der Versuch mit einer 20 ml Spritze schlecht funktioniert, da hier ein Großteil des NO meist schon zum NO<sub>2</sub> oxidiert ist, was in der Ampulle, wo die NO<sub>x</sub> eingeschlossen sind, durch die fehlende Sauerstoffzufuhr nicht möglich ist.

## **Versuch 3: Nasschemischer Nachweis von Stickoxiden in Abgasen einer Brennerflamme durch Anreicherung von Nitrit**

### Benötigte Materialien:

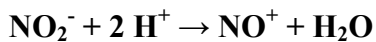
- Wattestäbchen
- Wasser
- Saltzmann-Reagenz
- Brennerflamme



### Versuchserklärung:

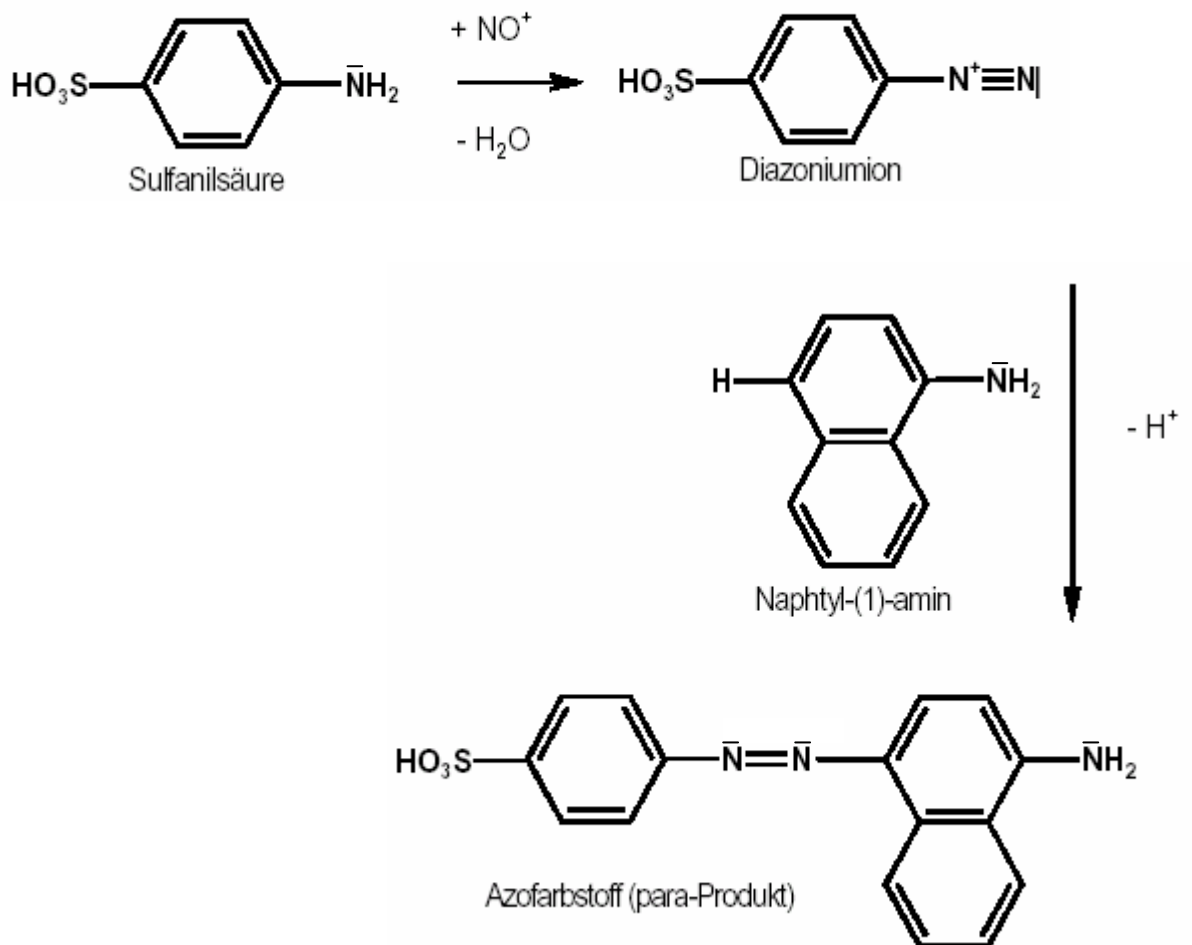
Das Saltzmann-Reagenz wird in Wasser gelöst. Das darin getränkte Wattestäbchen hält man über die Brennerflamme (Achtung: sehr hoch halten, damit das Wattestäbchen nicht schmilzt). Es ist eine Rosafärbung erkennbar. So leicht der Versuch auch scheint, er ist innerhalb von fünf Minuten durchzuführen, die Chemie dahinter ist es nicht.

Das Saltzmann-Reagenz besteht aus Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin. Die sich bildenden Nitriten werden mit jenem Reagenz durch eine Farbreaktion nachgewiesen. Nitrit reagiert in saurem Medium zum Nitrosylkation:



Durch das Nitrosylkation werden Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin zu einem rotvioletten Azofarbstoff gekuppelt. Zunächst findet eine Diazotierungsreaktion statt, bei der ein Diazoniumion entsteht. Danach erfolgt die Azokupplung (in para-Position zur NH<sub>2</sub>-Gruppe des 1-Naphthylamins).

(vgl.: <http://www.ifdn.tu-bs.de/chemiedidaktik/agnespockelslabor/download/luft/autoabgase-nox.pdf>)

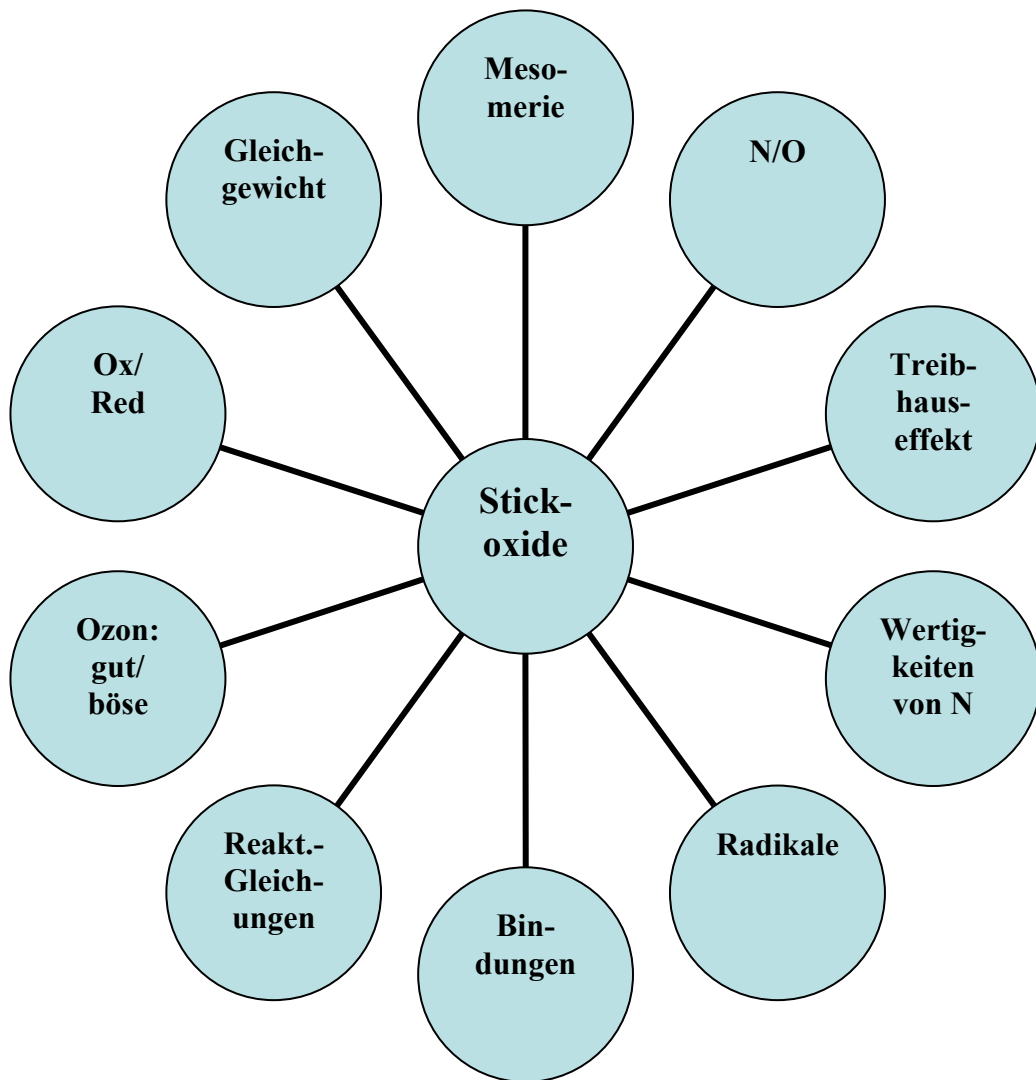


## 5. Didaktik

Anhand des Kapitels Stickoxide lassen sich eine Reihe von Basiskonzepten der Chemie erklären bzw. auf andere Stoffgebiete verweisen. Die zwei folgenden Graphiken sollen einen Überblick bieten, wie man den Schülern klarmachen kann, was hinter dem Wort Stickoxide alles steckt. Es hängt selbstverständlich immer davon ab, was man im Unterricht schon besprochen hat und auf welche andere Themengebiete man deswegen verweisen möchte.

Weiters findet sich auf Seite 20 ein Arbeitsblatt, welches, nachdem das Kapitel in der Schule behandelt worden ist, als Wiederholung, Festigung des Gelernten und als Zusammenfassung dienen kann.

S C H A D S T O F F E  
S T I C K S T O F F  
T R E I B H A U S G A S  
S C R  
K A T A L Y S A T O R  
M E S O M E R I E  
N O X  
G A S F Ö R M I G  
B O D E N N A H E S O Z O N  
V E R K E H R



## Arbeitsblatt zum Thema Stickoxide

- Welche Stickoxide (Stickstoffoxide) kennst du? Inwieweit sind sie im Zusammenhang mit dem Umweltschutz problematisch?

---



---



---

- Bestimme bei folgenden Stickoxiden die Oxidationszahlen von Stickstoff!

**Oxidationszahl von N**

- NO: \_\_\_\_\_
- N<sub>2</sub>O: \_\_\_\_\_
- NO<sub>2</sub>: \_\_\_\_\_
- N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: \_\_\_\_\_

- Du siehst die mesomere Grenzformel eines Stickoxids. Um welches handelt es sich? Was bedeutet der Begriff Mesomerie?




---



---



---

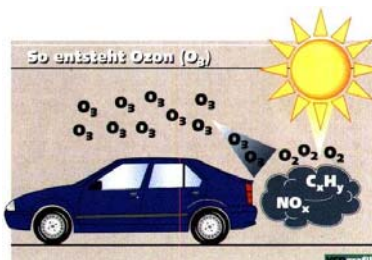


---



---

- Was fällt dir zu den folgenden Bildern ein? (Benütze ein Extrablatt oder die Rückseite)



## 8. Bibliographie

- HELLWEG, Thomas (2002), *Evaluierung von Low-Cost Schulversuchen am Beispiel der flüchtigen Stickoxide*. Graz, Univ, Dipl-Arb.
- MITTELBACH, Martin, „Bodennahes Ozon“. In: *Skriptum zur Vorlesung Ökologische Chemie (SS 2008)*: Modul 3.
- MITTELBACH, Martin, „Katalysatoren“. In: *Skriptum zur Vorlesung Ökologische Chemie (SS 2008)*: Modul 1.
- MORTIMER, Charles E./ Müller Ulrich (2003<sup>8</sup>), *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag. 8., komplett überarbeitete und erweiterte Auflage.
- OBENDRAUF, Viktor (2008), „AdBlue, Dieselkat und Euro 4 bis 5. Mobile SCR-Technologie zur NO<sub>x</sub>-Reduktion modelliert mit einfachen Mitteln.“ In: *Chemie und Schule (2/2008)*: 7-16.
- OBENDRAUF, Viktor, „Experimente mit Stickoxiden“. In: *Laborskriptum zu den Anorganischen Schulversuchen (SS 2008)*: 4.17.-4.21.2.
- Abgasrückführung, in  
[http://www.volkswagen.at/rund\\_um\\_yw/innovation\\_technik/technik\\_lexikon/abgasr.html](http://www.volkswagen.at/rund_um_yw/innovation_technik/technik_lexikon/abgasr.html)
- Bodennahes Ozon, in  
<http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/luft/doc/luftschadstoffe/ozon.pdf>
- Stickoxid-Nachweis, in  
<http://www.ifdn.tu-bs.de/chemiedidaktik/agnespockelslabor/download/luft/autoabgase-nox.pdf>