

AM
ANFANG
WART
DEUT
BLITZ

AM ANFANG WAR DER BLITZ

STICKSTOFF FÜR LEBEN

JOACHIM BALLMANN

Ammoniak ist eine stickstoffhaltige Grundchemikalie, aus der sich Düngemittel und viele weitere Feinchemikalien von Farbstoffen über Nylon bis hin zu Medikamenten gewinnen lassen. Im industriellen Maßstab hergestellt wird Ammoniak mit dem Haber-Bosch-Prozess, bei dem auch sogenannte Hin- und Rückbindungen eine Rolle spielen. Doch das berühmte Verfahren hat einen großen Nachteil – seinen enormen Energiehunger. Heidelberger Chemikerinnen und Chemiker arbeiten an einer Methode, um Ammoniak und stickstoffhaltige Grundchemikalien direkt, ohne hohen Energieeinsatz, zu synthetisieren.

S

Stickstoff ist für das Leben auf der Erde essenziell. Ein Mensch mit einem Gewicht von 70 Kilogramm enthält circa zwei Kilogramm Stickstoffatome, die hauptsächlich in unseren Aminosäuren, den Bausteinen der lebenswichtigen Proteine, zu finden sind. Doch woher stammen die Stickstoffatome in unserem Körper?

Molekularer Stickstoff (N_2) ist ein „inertes“ Gas, was bedeutet, dass es äußerst reaktionsträge ist: Wir atmen es ein, und wir atmen es wieder aus, vom Körper aufgenommen wird es nicht. Doch auch von der Regel, dass molekularer Stickstoff keine chemischen Reaktionen eingeht, gibt es Ausnahmen: Unter extremen Bedingungen, etwa bei Blitzentladungen, kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen gasförmigen Stickstoff- und gasförmigen Sauerstoffmolekülen. Dabei entstehen Nitrate

(NO₃⁻), die über den Regen in den Boden gelangen und dort als lösliche Stickstoffquellen dienen. Für das Leben auf der Erde ist Stickstoff unerlässlich; und vermutlich waren es Blitzentladungen, die N₂ zu Beginn des Lebens bioverfügbar machten.

Stickstoff für das Leben

Aus Experimenten mit künstlich erzeugten Blitzen weiß man, dass sich rasch weitere Prozesse zum biochemischen Verwerten von molekularem Stickstoff entwickelten. Bereits vor schätzungsweise 3,8 Milliarden Jahren tauchten erste Mikroorganismen auf, die das reaktions-träge N₂-Molekül in bioverfügbare Ammoniumsalze (NH₄⁺) verwandeln konnten. Zu diesen Mikroorganismen zählen die auch heute noch existierenden Knöllchenbakterien, die in Symbiose mit bestimmten Pflanzen leben und die Pflanzen im Austausch gegen Nährstoffe mit Ammoniumsalzen versorgen. Knöllchenbakterien benutzen dafür ein komplexes Enzym namens Nitrogenase – es fängt N₂-Moleküle ein und wandelt sie in Ammoniumsalze um. Ohne die Nitrogenase hätte sich das Leben auf der Erde, wie wir es heute kennen, nicht entwickeln können: Ammoniumsalze sind zentrale Bausteine, um alle stickstoffhaltigen Biomoleküle aufzubauen.

Dieser natürliche enzymatische Prozess alleine reicht aber nicht aus, um die Weltbevölkerung zu ernähren, zumindest nicht, wenn man die aktuell genutzten landwirtschaftlichen Flächen als Grundlage heranzieht, um den weltweiten Bedarf zu berechnen. Um die Böden ausreichend mit Stickstoff

zu versorgen, brauchen wir zusätzlich industriell erzeugtes Ammoniak (NH₃). Die Menschheit ist angewiesen auf die großtechnisch produzierten stickstoffhaltigen Düngemittel. Damit wurde aber auch der Grundstein für die heute herrschende Stickstoffüberfrachtung gelegt, einen der signifikanten Kippunkte der Ökosysteme.

Das Haber-Bosch-Verfahren

Die großtechnische Herstellung von Ammoniak aus molekularem Stickstoff und molekularem Wasserstoff geht auf die beiden deutschen Chemiker Fritz Haber und Carl Bosch zurück, die das Verfahren Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelten. Die Synthese von Ammoniak erfolgt an einer Oberfläche aus Metall (früher Osmium, Uran oder Ruthenium, heute Eisen). Dort werden Stickstoffmoleküle (N₂) und Wasserstoffmoleküle (H₂) gespalten und zu Ammoniak (NH₃) kombiniert. Damit die Reaktion ablaufen kann, sind Temperaturen von circa 500 Grad Celsius und Drücke von etwa 300 bar nötig.

Im kleinen Maßstab konnte Fritz Haber diese Bedingungen im Labor verwirklichen, wofür er im Jahr 1918 den Nobelpreis für Chemie erhielt. Carl Bosch gelang eine technische Meisterleistung: Er entwickelte langlebige Reaktoren, die den hohen Temperaturen und Drücken zuverlässig standhalten. Dafür erhielt Bosch 1931 den Chemie-Nobelpreis. Im Jahr 2007 wurde ein dritter Wissenschaftler, der deutsche Physiker Gerhard Ertl, mit dem Nobelpreis für die Aufklärung der Vorgänge auf der Metalloberfläche geehrt. Drei

„Können wir das
Haber-Bosch-Verfahren
bald durch einen
energieeffizienteren Prozess
ersetzen?“

„Das Spektakuläre an der Bildung von Nitrido-Verbindungen in Lösung: Die Reaktion kann im Unterschied zum Haber-Bosch-Verfahren bei Raumtemperatur und unter Normaldruck stattfinden.“

Nobelpreise für die industrielle Herstellung von Ammoniak – allein das verdeutlicht schon, wie wichtig dieser Prozess ist. Ammoniak ist eine Grundchemikalie, nicht nur für Düngemittel: Nahezu alles, was in irgendeiner Form Stickstoffatome enthält, wird aus Ammoniak gewonnen, von Farben über Nylon bis hin zu Medikamenten. Und nun lässt sich auch die eingangs gestellte Frage beantworten, woher die Stickstoffatome in unserem Körper stammen: Man schätzt, dass etwa die Hälfte des Stickstoffs in unserem Körper natürlichen Ursprungs ist; die andere Hälfte stammt aus dem Haber-Bosch-Verfahren und damit aus einem industriellen Hochdruckprozess.

Die entscheidende Rolle der Metalle

Die natürliche Aktivierung von Stickstoff durch das Enzym Nitrogenase und die industrielle Aktivierung mittels Haber-Bosch-Verfahren unterscheiden sich deutlich voneinander: In der Natur findet die Stickstoffaktivierung bei Raumtemperatur und unter Normaldruck statt; in der Industrie werden hohe Temperaturen und hohe Drücke und darüber hinaus Wasserstoff und enorme Energiemengen benötigt. Doch es gibt auch eine Gemeinsamkeit: In beiden Fällen spielen Metalle eine Rolle. Die Metalloberflächen im Haber-Bosch-Verfahren bestehen aus sehr vielen Atomen; in der Nitrogenase finden sich acht Metallionen (positiv geladene Metallatome).

Es ist einfacher, zunächst nur die Interaktion eines Metallions mit N_2 zu betrachten. Diesen Ansatz verfolgten die beiden Chemiker Bert Allen und Caesar Senoff bereits im Jahr 1965. Sie stellten die erste weniger komplizierte und somit leichter zu durchschauende Modellverbindung her, die nur ein Metallion (ein Ruthenium-Ion) und ein Stickstoffmolekül enthält. In Wahrheit ist es dann aber doch noch etwas komplizierter: Das Ruthenium-Ion liegt in Lösung nicht nackt vor, sondern muss durch weitere Moleküle (Liganden) stabilisiert werden. Nichtsdestoweniger lässt sich diese Modellverbindung heranziehen, um zu verstehen, wie N_2 mit dem Metallion wechselwirkt.

Es stellte sich heraus, dass das N_2 -Molekül nur über eines seiner beiden Stickstoffatome an das Metallion bindet („end-on-Koordination“). Diese Bindung – die sogenannte Hinbindung – geht zunächst vom N_2 -Molekül aus. Man kann sich das Molekül wie ein Kleinkind vorstellen, das sich an seine Mutter – das Metallion – klammert. In der Regel wird die Mutter das Verhalten des Kindes erwidern und ihrerseits das Kind umarmen. In analoger Weise reagiert das Metallion auf die Hinbindung des Stickstoffmoleküls: Das Metallion erwidert die Hinbindung und geht eine Rückbindung ein. Und wie gegenseitige menschliche Umarmungen sich verstärken, verstärkt sich auch die Hin- und Rückbindung von Stickstoffatom und Metallion.



APL. PROF. DR. JOACHIM BALLMANN leitet seit dem Jahr 2011 eine Forschungsgruppe am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg. In seiner Forschung befasst er sich unter anderem mit der Aktivierung von N_2 und CO_2 . Joachim Ballmann studierte Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg und wurde an der Universität Göttingen promoviert. Als Alexander von Humboldt-Stipendiat forschte er zwei Jahre an der University of British Columbia in Vancouver (Kanada), wo er sich zunehmend für die Chemie des N_2 -Moleküls zu interessieren begann. Joachim Ballmann habilitierte sich 2018 an der Universität Heidelberg und wurde 2024 zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Kontakt: joachim.ballmann@uni-heidelberg.de

Hin- und Rückbindung

So anschaulich das Bild von Mutter und Kind auch sein mag – wir müssen es aufgeben, sobald wir das Stickstoffmolekül nicht mehr als Einheit auffassen, sondern als das, was es ist: eine Kombination aus zwei Stickstoffatomen. Schauen wir uns das N_2 -Molekül nun noch einmal genauer an: Zusammengehalten werden seine beiden Stickstoffatome von einer der stärksten Bindungen, die die Chemie zu bieten hat. Aus genau diesem Grund ist das N_2 -Molekül so reaktionsträge. Dennoch kann es gelingen, das N_2 -Molekül in seine Bestandteile – also in zwei Stickstoffatome – zu zerlegen.

Üblicherweise muss man hierzu ein zweites Metallion verwenden, um das N_2 -Molekül von beiden Enden her zu binden. Nun kommt es also zu zwei Hinbindungen – von jedem N-Atom des N_2 -Moleküls zu einem Metallion – und zu zwei Rückbindungen, also von jedem der beiden Metalle zu jeweils einem N-Atom des N_2 -Moleküls. Diese Hin- und Rückbindungen können wir uns wie ein Geben und Nehmen vorstellen: Das N_2 -Molekül gibt einen Teil seiner Elektronen an die Metalle ab (die Hinbindung) und nimmt im Gegenzug einen Teil der Elektronen von den Metallen auf (die Rückbindung).

Bestimmte Metalle sind in der Lage, Elektronen vollständig auf das N_2 -Molekül zu übertragen. Der Chemiker oder die Chemikerin spricht von einer Reduktion des N_2 -Moleküls. Das schwächt den Zusammenhalt der beiden N-Atome im N_2 -Molekül, so dass es im Extremfall brechen kann. Es entstehen dann zwei Metallionen, die jeweils ein einzelnes Stickstoffatom tragen. Solche Produkte nennt man „Nitrido-Verbindungen“. Als Zwischenprodukte treten sie auch im Haber-Bosch-Prozess auf.

Das Spektakuläre an der Bildung von Nitrido-Verbindungen in Lösung: Die Reaktion kann im Unterschied zum Haber-Bosch-Verfahren bei Raumtemperatur und unter Normaldruck stattfinden. Auch hierbei sind die Metallionen und deren Liganden von zentraler Bedeutung: Nur gewissen Metallionen glückt es, N_2 -Moleküle unter Standardbedingungen zu spalten. Zu nennen sind hier vor allem lösliche Molybdän-, Wolfram- und Rhenium-Ionen. Wir und andere Forscher konnten diese Metallionen dazu verleiten, N_2 zu spalten, indem wir die Ionen in maßgeschneiderte „Anzüge“ (Liganden) steckten.

Die zentrale Frage

Nun können wir uns der zentralen Frage zuwenden: Ist es möglich, Nitrido-Verbindungen in einer maßgeschneiderten Liganden-Umgebung zu nutzen, um stickstoffhaltige Chemikalien herzustellen? Als Zwischenprodukte treten Nitrido-Verbindungen auch im Haber-Bosch-Prozess auf. Sie werden dort an den heißen Metalloberflächen als vergleichbare – aber unlösliche – Nitrido-Verbindungen mit Wasserstoff zu Ammoniak umgesetzt. Präziser formuliert lautet unsere Frage: Kann man mit Nitrido-Verbindungen in einer maßgeschneiderten Liganden-Umgebung ohne Umweg über Ammoniak direkt zu

stickstoffhaltigen Chemikalien kommen – und zwar bei Raumtemperatur und unter Normaldruck?

Um dies zu erreichen, gilt es, das einzelne Stickstoffatom aus einer Nitrido-Verbindung auf ein anderes Molekül zu übertragen. Solche Transformationen unter Standardbedingungen sind möglich – aber sie sind aufwändig, denn dafür müssen teilweise gänzlich neue Syntheserouten etabliert werden. Anfang des Jahres 2024 ist es uns erstmals gelungen, aus einer löslichen Nitrido-Verbindung direkt ein sogenanntes Pyridin-Derivat zu gewinnen. Pyridin ist eine ringförmige Verbindung, die aus fünf Kohlenstoffatomen (beziehungsweise CH-Einheiten) und einem Stickstoffatom besteht. Die Industrie verwendet Pyridine als Grundkörper, etwa für Medikamente, Fungizide und Herbizide. Im Gegensatz zu industriell hergestellten Pyridinen stammt das Stickstoffatom unseres Pyridins aber nicht vom Ammoniak, sondern aus einer Nitrido-Verbindung.

Wenn es möglich ist, Pyridin-Derivate direkt aus N_2 ohne das energiehungrige Haber-Bosch-Verfahren zu gewinnen, dann sollte es auch möglich sein, weitere stickstoffhaltige Chemikalien direkt aus Nitrido-Verbindungen herzustellen. Tatsächlich ist es unserer Arbeitsgruppe und einigen anderen weltweit tätigen Forscherinnen und Forschern gelungen, weitere stickstoffhaltige Chemikalien bei Raumtemperatur und Normaldruck aus Nitrido-Verbindungen zu synthetisieren, zum Beispiel Nitriole und Aniline.

Lässt sich das Haber-Bosch-Verfahren also bald durch einen energieeffizienteren Prozess ersetzen? Die Antwort lautet: vermutlich nein, weil ein entscheidender Schritt fehlt. Zwar gelingt es uns, N_2 zu spalten und einzelne metallgebundene Stickstoffatome, also Nitrido-Verbindungen, zu erzeugen. Und es gelingt auch, die einzelnen Stickstoffatome auf organische Moleküle zu übertragen, um stickstoffhaltige Feinchemikalien zu gewinnen. Ein Problem aber ist es, nach dem Spalten von N_2 und nach dem Freisetzen der stickstoffhaltigen Feinchemikalie wieder zurück zur Ausgangssituation zu kommen. Denn das Metallion muss erneut ein Stickstoffmolekül spalten, damit letztlich ein Kreisprozess beschritten werden kann. Wie weit wir davon noch entfernt sind, ist derzeit nicht vorauszusagen. Das ist ein Charakteristikum der Grundlagenforschung: Es könnte morgen so weit sein, es kann noch Jahrzehnte dauern – oder es kann nie gelingen.

Um einen Eindruck von der bisherigen Entwicklung dieses Forschungsfeldes zu erhalten, lohnt ein Blick zurück: Im Jahr 1965 gelang es erstmals, Stickstoff an ein Metallion zu binden; drei Jahrzehnte später wurde es erstmals möglich, ein Stickstoffmolekül zwischen zwei Metallionen zu spalten; und heute, noch einmal drei Jahrzehnte später, schaffen wir es, Pyridin-Derivate und weitere stickstoffhaltige Chemikalien ohne das Haber-Bosch-Verfahren bei Raumtemperatur herzustellen. Wir dürfen also gespannt in die Zukunft blicken und uns fragen: Wie weit wird die Chemie in den nächsten 30 Jahren kommen? ●

IN THE BEGINNING THERE WAS LIGHTNING

NITROGEN FOR LIFE

JOACHIM BALLMANN

Molecular dinitrogen (N_2), present in the air we breathe, is a very unreactive gas that forms one of the strongest bonds in chemistry. The naturally occurring enzyme nitrogenase and the Haber-Bosch process are both known to cleave the strong bond in N_2 and thus produce bioavailable ammonium ions (nitrogenase) or ammonia (Haber-Bosch process), which is indispensable for the production of fertilisers and other nitrogen-containing chemicals. In order to cleave N_2 , it is of crucial importance to first activate the molecule, which may be achieved via bonding and backbonding interactions with metal ions. In our laboratory at Heidelberg University, we exploit these (back-and-forth) bonding interactions to weaken the N_2 molecule and ultimately split the molecule into two single nitrogen atoms. Each of the two resulting nitrogen atoms then binds to a metal ion.

In contrast to the Haber-Bosch process, which consumes quite a lot of energy, the latter N_2 splitting reaction is often found to occur at ambient temperatures and pressures; this may pave the way for the development of alternative and more energy-efficient routes to creating nitrogen-containing fine chemicals. We recently succeeded in creating a pyridine derivative, i.e. a fairly important nitrogen-containing compound, via such an alternative route. Despite this discovery, it may still take decades to come up with a truly usable process that will help us challenge the dominance of the Haber-Bosch process. ●

“We can imagine these bonding and backbonding processes as a kind of give and take.”

ADJ. PROF. DR JOACHIM BALLMANN has headed a research group at Heidelberg University's Department of Inorganic Chemistry since 2011. One of his research interests is the activation of N_2 and CO_2 . Joachim Ballmann studied chemistry at the University of Erlangen-Nuremberg and earned his doctorate at the University of Göttingen. As an Alexander von Humboldt Fellow, he spent two years doing research at the University of British Columbia in Vancouver, Canada, where he developed a special interest in the chemistry of the N_2 molecule. Joachim Ballmann completed his habilitation at Heidelberg University in 2018 and was made adjunct professor in 2024.

Contact: joachim.ballmann@uni-heidelberg.de

„Man schätzt, dass etwa die Hälfte des Stickstoffs in unserem Körper natürlichen Ursprungs ist; die andere Hälfte stammt aus dem Haber-Bosch-Verfahren und damit aus einem industriellen Hochdruckprozess.“