

# 5. Stickstoffgruppe

## Gliederung

- 5.1 Vorkommen
- 5.2 Gruppeneigenschaften
- 5.3 Physikalische Eigenschaften
- 5.4 Darstellung
- 5.5 Chemisches Verhalten
- 5.6 Verwendung
- 5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs
- 5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs
- 5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs
- 5.10 Halogenverbindungen des Stickstoffs
- 5.11 Phosphor/Wasserstoff-Verbindungen
- 5.12 Oxide des Phosphors
- 5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors
- 5.14 Halogenverbindungen des Phosphors
- 5.15 Arsen, Antimon und Bismut
- 5.16 Biologische Aspekte

*Gruppe  
15 bzw. VA*

7 N	1772
15 P	1669
33 As	<i>Antike</i>
51 Sb	<i>Antike</i>
83 Bi	1753
<i>115 Mc</i>	2003

*„Pentete“*

# 5.1 Vorkommen

**Außer Phosphor kommen alle Pentele auch elementar (gediegen) vor**

## Stickstoff (nitrogenium)

*lat.: Laugensalz*

$N_2$  (78,1% in Luft)

$NaNO_3$  Chilesalpeter

$KNO_3$  Salpeter



## Phosphor (phosphoros)

*griech.: Lichtträger*

$Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$  Apatit

$Ca_3(PO_4)_2$  Phosphorit

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  Vivianit



## Arsen (arsenikos)

*griech.: Männlich*

FeAsS Arsenkies

$As_4S_4$  Realgar (Rauschrot)

$As_4S_3$  (Rauschgelb)



## Antimon (antimonium)

*Stibium = lat.: Augenkosmetik*

Sb gediegen

$Sb_2S_3$  Grauspiessglanz



## Bismut (bismutum)

*Wismut = Mutung "in den Wiesen"*

Bi gediegen

$Bi_2S_3$  Bismutglanz

## 5.2 Gruppeneigenschaften

**Während Stickstoff typische Eigenschaften eines reines Nichtmetalls zeigt, ist Bismut rein metallisch**

	N	P	As	Sb	Bi
<b>Ordnungszahl</b>	7	15	33	51	83
<b>Elektronen- konfiguration</b>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
<b>Elektronegativität</b>	3,0	2,1	2,2	1,8	1,7
<b>Ionisierungsenergie [eV]</b>	14,5	11,0	9,8	8,6	7,3
<b>Elektronenaffinität [eV]</b>	-0,3	0,6	0,7	0,6	> 0,7
<b>Charakter der Oxide</b>	sauer	sauer	amphoter	amphoter	basisch
<b>Oxidationsstufen</b>			-3, ....., +5		

**Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Stabilität der Oxidationszahl +3 zu, d.h. die Oxidationsstufe +5 wird instabiler und dementsprechend nimmt die Oxidationskraft zu. Bi<sup>5+</sup>-Verbindungen sind nur stabil, wenn Bi<sup>5+</sup> an harte Liganden (O, F) gebunden ist.**

# 5.3 Physikalische Eigenschaften

**Nur Stickstoff ist ein Gas, während die anderen Pentele Festkörper sind**

	N	P	As	Sb	Bi
Farbe (nichtmetallisch)	farblos	weiß	gelb	gelb	-
Farbe (metallisch)	-	schwarz	stahlgrau	silberweiß	silberweiß
Schmelzpunkt [°C]	-210	44	817	630	271
Siedepunkt [°C]	-196	280	616	1635	1580
Leitfähigkeit [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]	-	$10^{-17}$	33	42	120

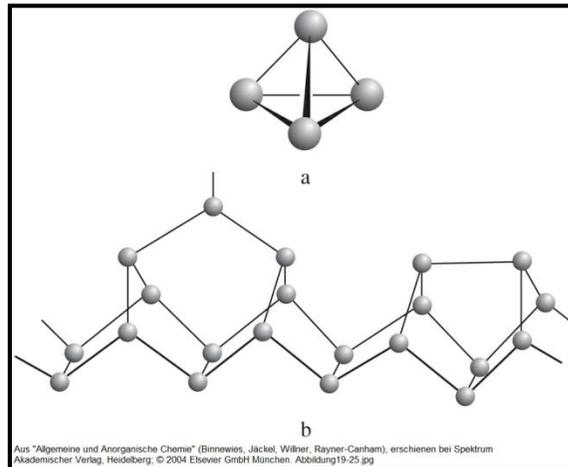
## Polymorphie von P, As und Sb

a) Tetraedrisch P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>, Sb<sub>4</sub>

b) Rhombisch P, As (schwarz)

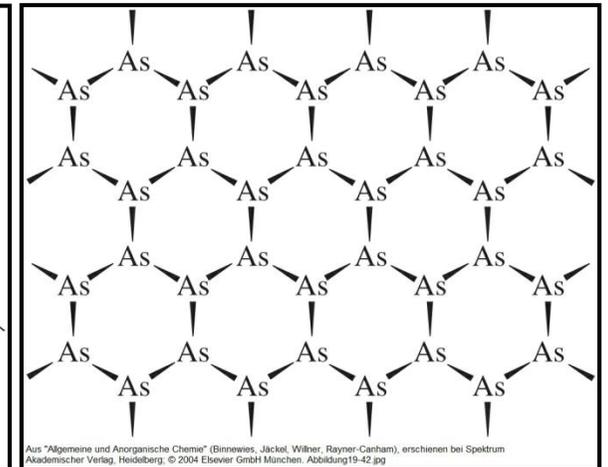
c) Amorph P (rot), As (schwarz)

d) Rhomboedrisch P, As, Sb (grau)



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilber, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung19-25.jpg

d) Rhomboedrisch P, As, Sb (grau)



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilber, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung19-42.jpg

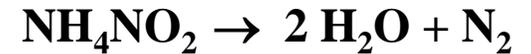
# 5.4 Darstellung

## Technische Methoden

### Stickstoff

Lindeverfahren → (Allg. Chemie)

Im Labor:



### Phosphor



### Arsen



### Antimon



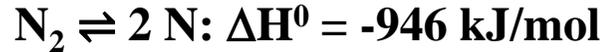
### Bismut



# 5.5 Chemisches Verhalten

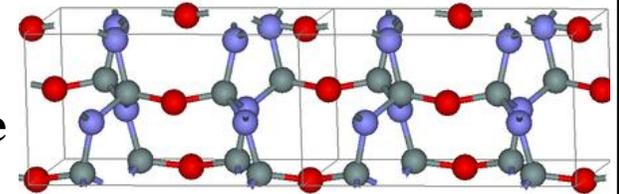
## Stickstoff

- Sehr inert, da die  $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung äußerst stabil ist:



Die Erdkruste enthält daher oxidische aber kaum nitridische Mineralien, Ausnahme:  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  Sinoit (Impaktmineral)

- $\text{N}_2$  ist isoelektronisch mit  $\text{C}\equiv\text{O}$ ,  $\text{N}\equiv\text{O}^+$ , und  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  und bildet ebenso mit Übergangsmetallen Komplexe:  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{N}_2 \rightarrow [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$



## Phosphor

- Weißer Phosphor ist sehr reaktiv und an Luft selbstentzündlich:  $\text{P}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6 + \text{h}\nu$
- Alle anderen Phosphormodifikationen sind viel weniger reaktionsfähig
- Die Bindungsenergie der P-P-Bindung ist wesentlich größer als die der N-N- oder As-As-Bindung  $\Rightarrow$  P hat eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Ketten und Ringen

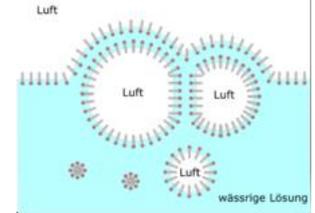
## Arsen, Antimon und Bismut

- Thermodynamisch stabil sind die grauen, metallischen Modifikationen von As und Sb, d.h. die nichtmetallischen Modifikationen wandeln sich bei RT in die metallischen um
- As, Sb und Bi sind bei RT an Luft stabil, erst beim starken Erhitzen verbrennen sie zu den Trioxiden  $\text{Me}_2\text{O}_3$

# 5.6 Verwendung

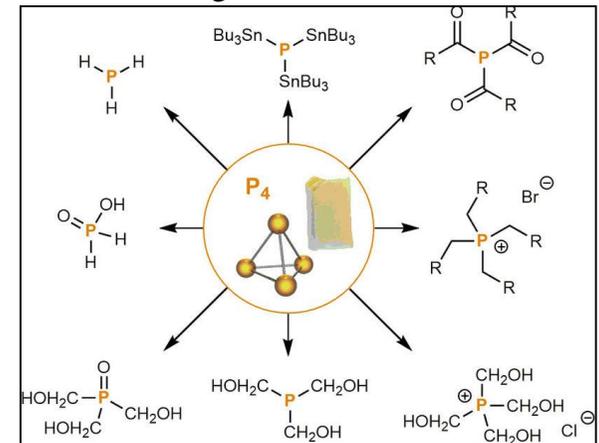
## Stickstoff

- Inertgas für die Synthesechemie
- Düngemittel: Ammoniumverbindungen und Nitrate
- Schaumbildner: Sahne, Eischnee
- AlN-GaN-InN in UV und blau-emittierenden Leuchtdioden (210 – ca. 520 nm)



## Phosphor

- Zündhölzer: Reibfläche P<sub>rot</sub> + Glaspulver, Zündholzkopf KClO<sub>3</sub> + S
- Düngemittel: Phosphate
- Pflanzenschutzmittel
- Weißer Phosphor P<sub>4</sub> als Ausgangsstoff



## Arsen, Antimon und Bismut

- GaAs/GaSb-Solarzellen
- GaAs in IR-A und rot-emittierende Leuchtdioden
- Als Bestandteile niedrigschmelzender Legierungen, z.B. im Wood'schen Metall (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd) ⇒ schmilzt bei 70 °C

# 5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

## Reaktionen des Stickstoffs

a) Stickstofffixierung (→ Vorträge)



b) Als Komplexligand

Mo, Fe und Ru-Komplexe →

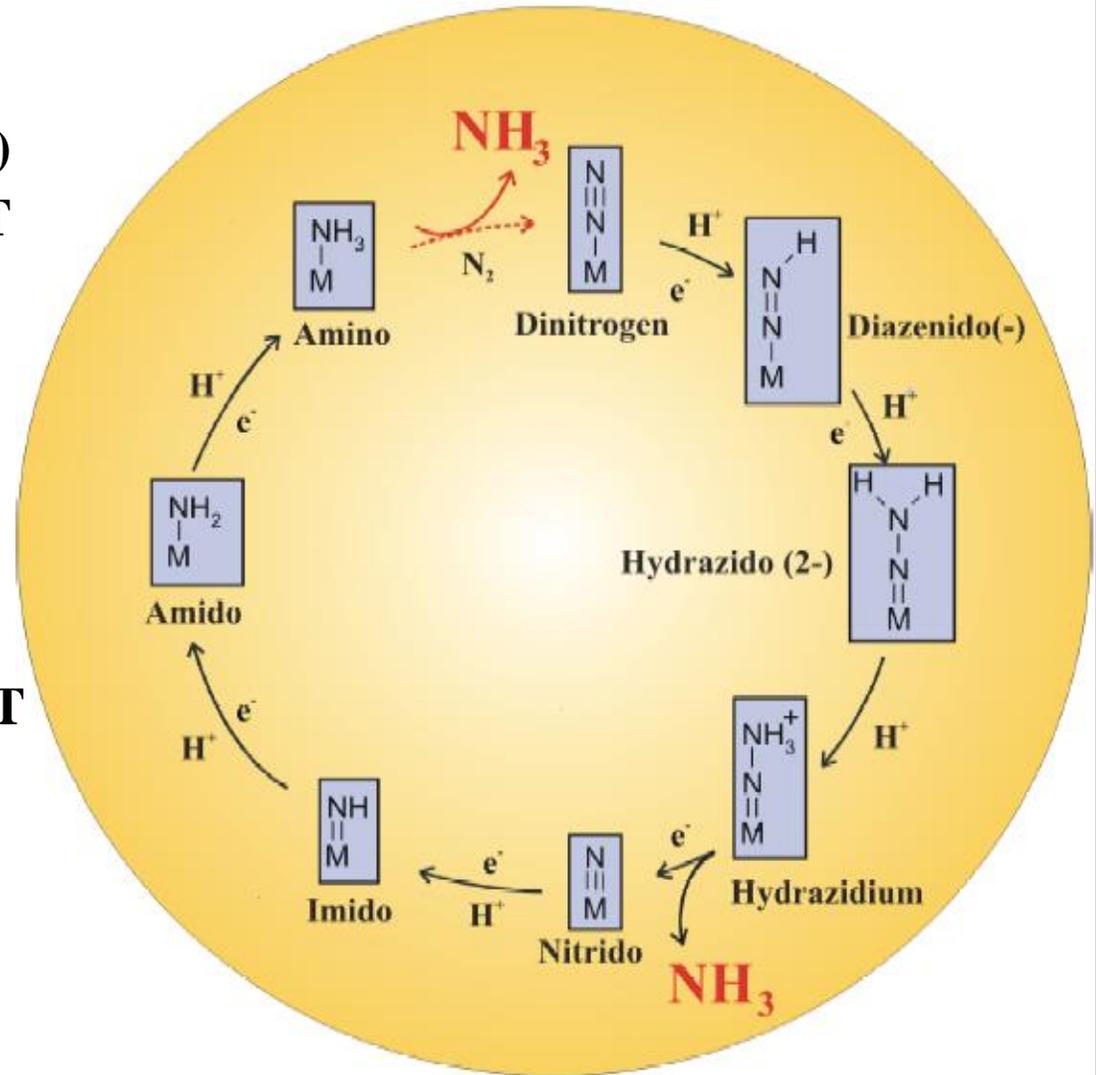
c) Bildung von Nitriden



Nitride Imide Amide



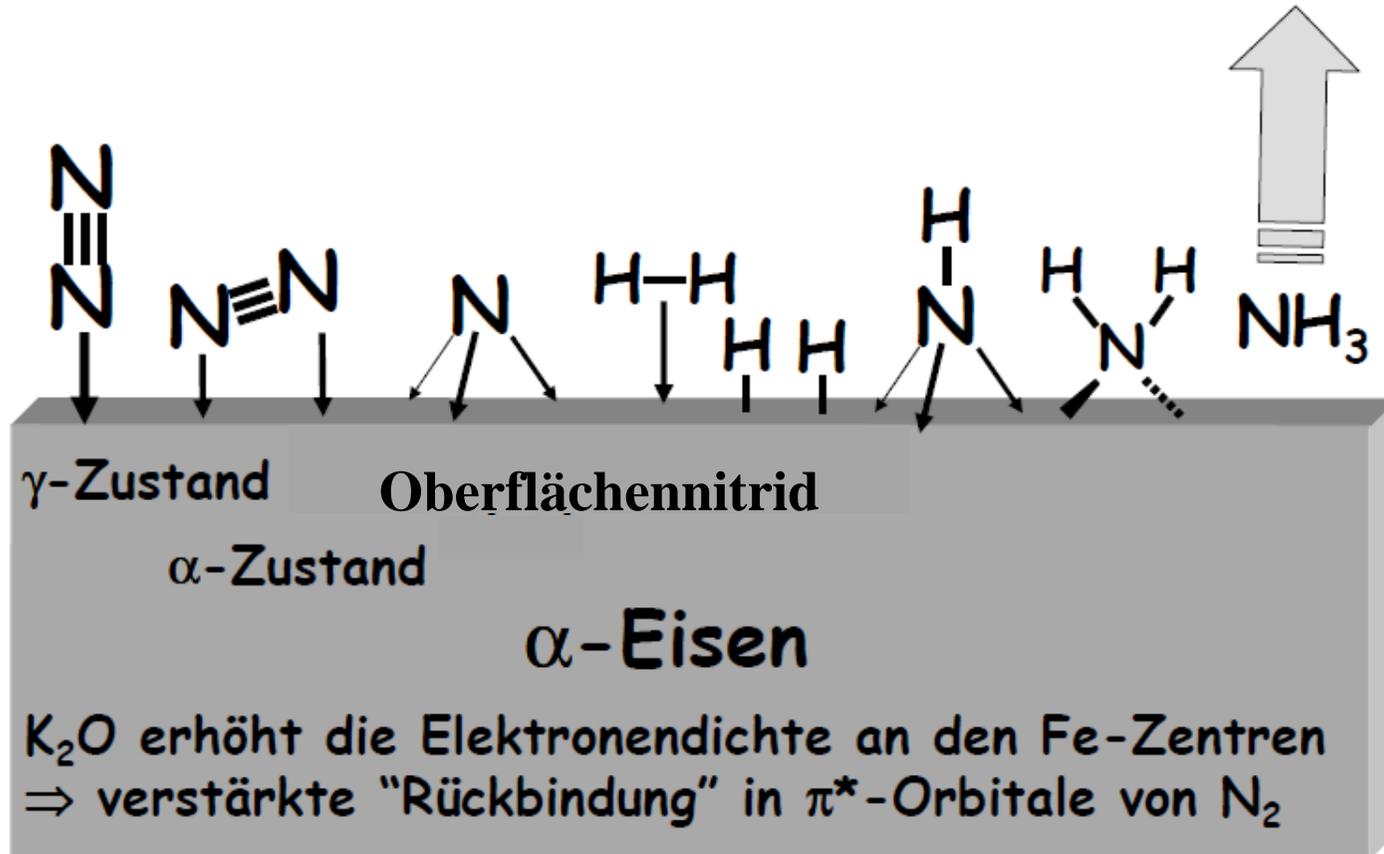
Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O



# 5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

## Reaktionen des Stickstoffs

d) Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren): Kat.  $\alpha$ -Fe +  $K_2O$  +  $Al_2O_3$  +  $CaO$   
T = 400-500 °C, p = 150-350 bar, verursacht 2-3% der globalen  $CO_2$  Emission!



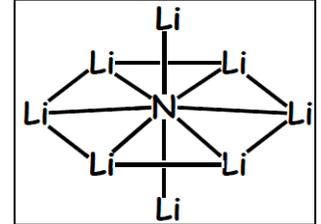
# 5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

## 1. Ionische (salzartige) Nitride

Alkalimetalle  $\text{Li}_3\text{N}$

Erdalkalimetalle  $\text{M}_3\text{N}_2$  (M = Be – Ba)

Gruppe IB, IIB  $\text{M}_3\text{N}$  (M = Cu, Ag) und  $\text{M}_3\text{N}_2$  (M = Zn, Cd, Hg)

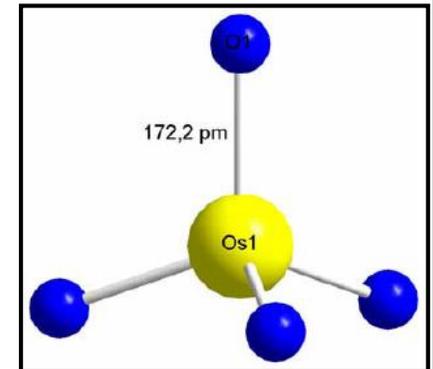
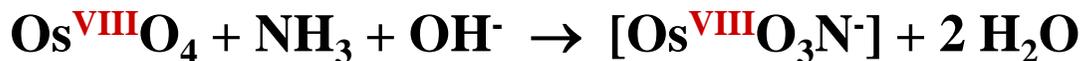


## 2. Kovalente (molekulare) Nitride

Mit Nichtmetallen:  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{S}_2\text{N}_2$ ,  $\text{P}_3\text{N}_5$ ,  $(\text{CN})_2$

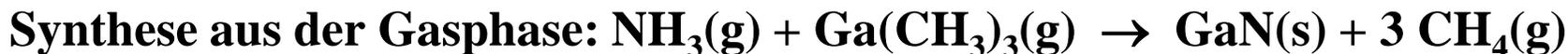
## 3. Komplexe mit dem Nitrido $\text{N}^{3-}$ -Liganden

Mit Übergangsmetallen in hohen und höchsten Oxidationsstufen



## 4. Nitride mit Diamantstruktur (III-V Halbleiter)

Mit Elementen der III. Hauptgruppe: BN, AlN, GaN, InN, BiN



# 5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

## 5. Metallische Nitride (Einlagerungsverbindungen)

- Die kleinen Nitridanionen besetzen Zwischengitterplätze in den kubisch- oder hexagonal-dichtesten Packungen der Metallgitter
- Typische Zusammensetzungen sind etwa  $MN$ ,  $M_2N$ ,  $M_4N$
- Es existieren analoge Carbide und Boride

Nitride	$T_m$ [°C]	Mohs-Härte	Carbide	$T_m$ [°C]	Mohs-Härte
TiN	3220	8-9	TiC	3410	8-9
ZrN	3250	8	ZrC	3800	8-9
HfN			TaC	4150	
TaN	3360		(TaC und HfC besitzen den höchsten Schmelzpunkt)		

### Eigenschaften

- sehr große Härte
- chemisch inert
- leitfähig
- opak

### Verwendung

⇒ Nitridierung metallischer Werkstoffe durch Heizen in einer  $NH_3$ -Atmosphäre durch Salzbäder (Cyanate  $OCN^-$ ) durch Plasmabehandlung (Glimmentladung in  $N_2$ -Atmosphäre)

# 5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

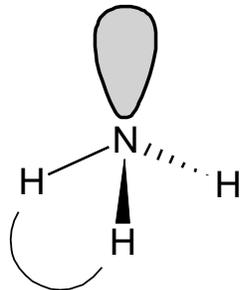
Bei RT sind Ammoniak  $\text{NH}_3$ , Hydrazin  $\text{N}_2\text{H}_4$  und Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$  stabil, bei tiefen Temperaturen sind außerdem Diimin  $\text{N}_2\text{H}_2$  und Tetrazen  $\text{N}_4\text{H}_4$  isolierbar

## $\text{NH}_3$ Ammoniak

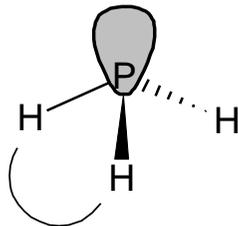
### Darstellung

- Natur:  $\text{N}_2$ -Assimilation durch Mikroorganismen ( $\rightarrow$  Vorträge)
- Technisch:  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$  Haber-Bosch-Verfahren ( $\rightarrow$  Vorträge)  
 $> 350 \text{ }^\circ\text{C}$   $< 350 \text{ }^\circ\text{C}$
- Labor:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$  (scheinbare Sublimation)

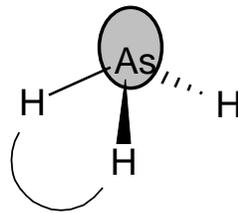
### Struktur



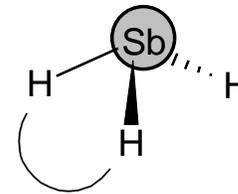
107.2°



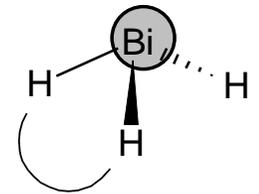
93°



91.8°



91°



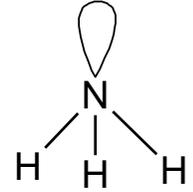
~90°

s-Charakter des freien Elektronenpaares  $\longrightarrow$

# 5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

## Eigenschaften von Ammoniak NH<sub>3</sub>

- Polares Lösungsmittel ( $T_m = -78\text{ °C}$ ,  $T_b = -33\text{ °C}$ ), dass Alkalimetalle löst und Elektronen solvatisiert:  $\text{NH}_3(\text{l}) + \text{Na}(\text{s}) \rightarrow [\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^+ + [\text{e}(\text{NH}_3)_m]^-$  (blau)

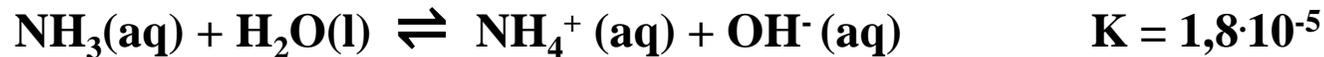


- Gute Löslichkeit in Wasser durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken

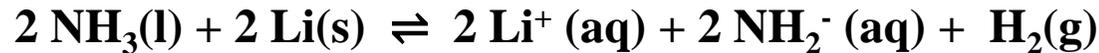
- Autoprotolyse:  $2\text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$   $K = 1,0 \cdot 10^{-30}$



- Schwache Base in Wasser



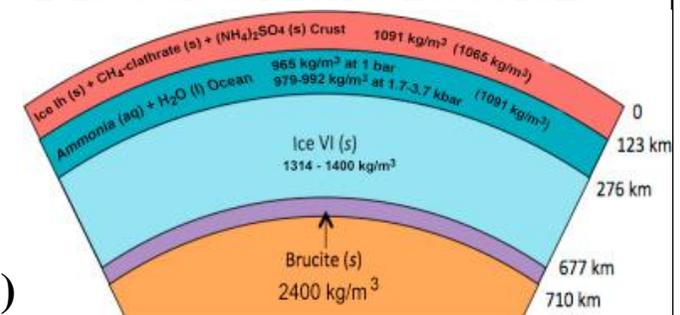
- Schwach saure Wirkung



- Zersetzung



Europa (Eismond im Jupitersystem)  
2023: Start der ESA Sonde JUICE



# 5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

**Hydrazin  $N_2H_4$  (farblose, ölige Flüssigkeit,  $T_m = 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_b = 113 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

## Darstellung

a) **Raschig-Synthese**

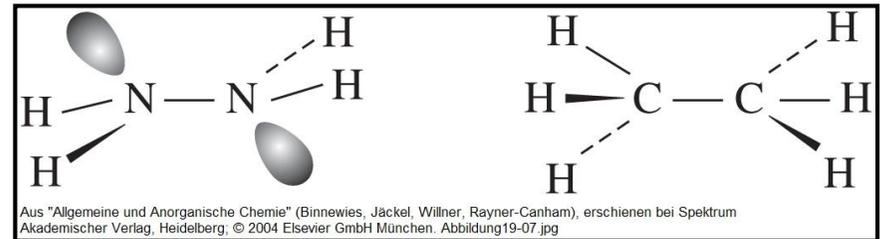


b) **Bayer-Verfahren**



## Eigenschaften und Struktur

- **Base:**  $N_2H_4 + H_2O \rightarrow N_2H_5^+ + OH^-$   
 $N_2H_5^+ + H_2O \rightarrow N_2H_6^{2+} + OH^-$
- **Starkes Reduktionsmittel:**  
 $N_2H_4 + 2 I_2 \rightarrow 4 HI + N_2$   
 $N_2H_4 + 2 Cu^{2+} \rightarrow 2 Cu + 4 H^+ + N_2$
- **Thermischer Zerfall:**  $3 N_2H_4 \rightarrow 4 NH_3 + N_2$



## Verwendung

- **Als Raketentreibstoff in Form von Dimethylhydrazin  $(CH_3)_2N-NH_2$**
- **Korrosionsschutzmittel in Wasserkreisläufen  $\Rightarrow$  Bildung von Magnetit  $(Fe_3O_4)$**

# 5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

## Stickstoffwasserstoffsäure $\text{HN}_3$ (farblose, explosive Flüssigkeit, $T_b = 36\text{ °C}$ )

### Darstellung

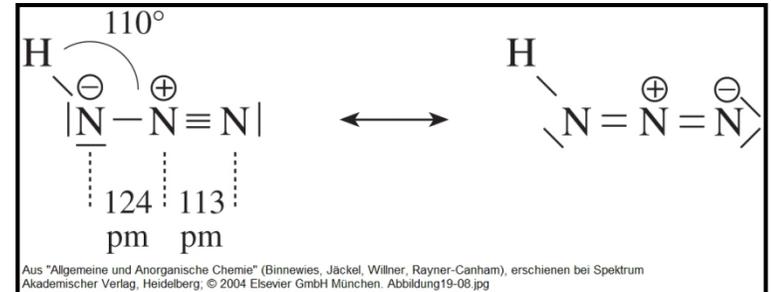


### Eigenschaften und Struktur

- **Hochemplosiv:**  $2 \text{HN}_3(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 3 \text{N}_2(\text{g})$
- **Schwache Säure:**  $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{pK}_s = 4,55$ )
- **Starkes Oxidationsmittel:**  $\text{Zn} + \text{HN}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{N}_2$
- $\text{N}_3^-$  ist isoelektronisch zu  $\text{CO}_2$
- **Photolyse in Wasser:**  $2 \text{N}_3^- \rightarrow 3 \text{N}_2\uparrow + 2 \text{e}^-$        $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2 \text{OH}^-$

### Verwendung der Salze (Azide)

- **Ausgangsstoffe für die Azidchemie**
- **Initialzündler, z.B.  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$**

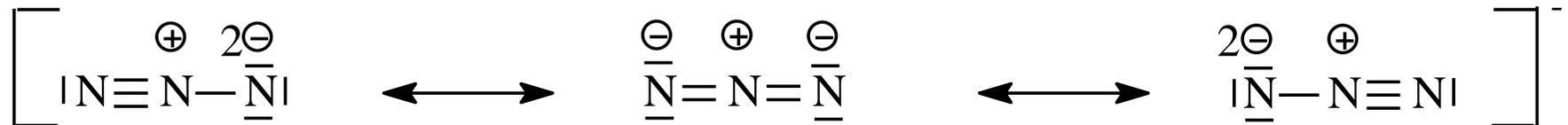


# 5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

## Azide $\text{MeN}_3$

### Ionische Azide

- **Beispiele:**  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$
- **Stabil durch Resonanzstabilisierung**

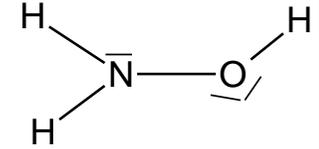


### Kovalente Azide

- **Beispiele:**  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  (schwerlöslich)
- **Chlorazid:**  $\text{N}_3^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-N}_3 + \text{Cl}^-$
- **Iodazid:**  $\text{AgN}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{I-N}_3 + \text{AgI}$
- **Explosiv, da das Azid-Ion durch die kovalente Bindung polarisiert wird (symmetrische Elektronenverteilung im linearen Azidanion wird aufgehoben)**

# 5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

**Hydroxylamin NH<sub>2</sub>OH (farblose Kristalle, T<sub>m</sub> = 32 °C)**



**Darstellung:  $2 \text{N}^{+\text{II}}\text{O}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}^{-\text{I}}\text{H}_2\text{OH}$  (Pt- oder Pd-Kat.)**

**Zerfall beim Erhitzen:  $3 \text{N}^{-\text{I}}\text{H}_2\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{N}^0_2(\text{g}) + \text{N}^{-\text{III}}\text{H}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$**

**Verwendung:  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{Cyclohexanon} \rightarrow \text{Oxim} \rightarrow \epsilon\text{-Caprolactam} \rightarrow \text{Polyamid PA6 (Perlon)}$**

## Stickstoffoxide und -sauerstoffsäuren

Oxidationsstufe	Oxide	Säuren	Salze	Anion
+I	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hyponitrite	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
+II	NO, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
+III	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	Nitrite	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
+IV	NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
+V	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

$$\begin{array}{c} \ominus \quad \oplus \\ \text{N}=\text{N}=\text{O} \\ \ominus \quad \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \oplus \quad \ominus \\ \text{N} \equiv \text{N} - \text{O} \\ \ominus \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \ominus \quad \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \ominus \quad \ominus \end{array}$$

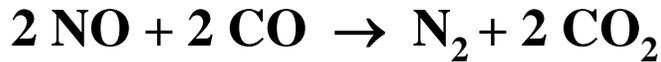
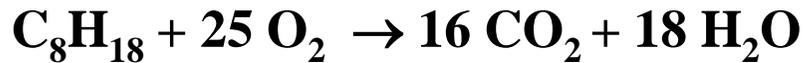
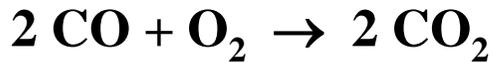
$$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \ominus \quad \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \ominus \quad \ominus \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \ominus \quad \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \ominus \quad \ominus \end{array}$$

# 5.9 Exkurs: Der Autokatalysator

## Heterogene Katalyse

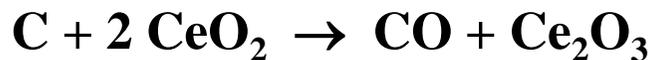
Autokatalysator Pd/Pt-Pigment  
auf keramischen Substrat



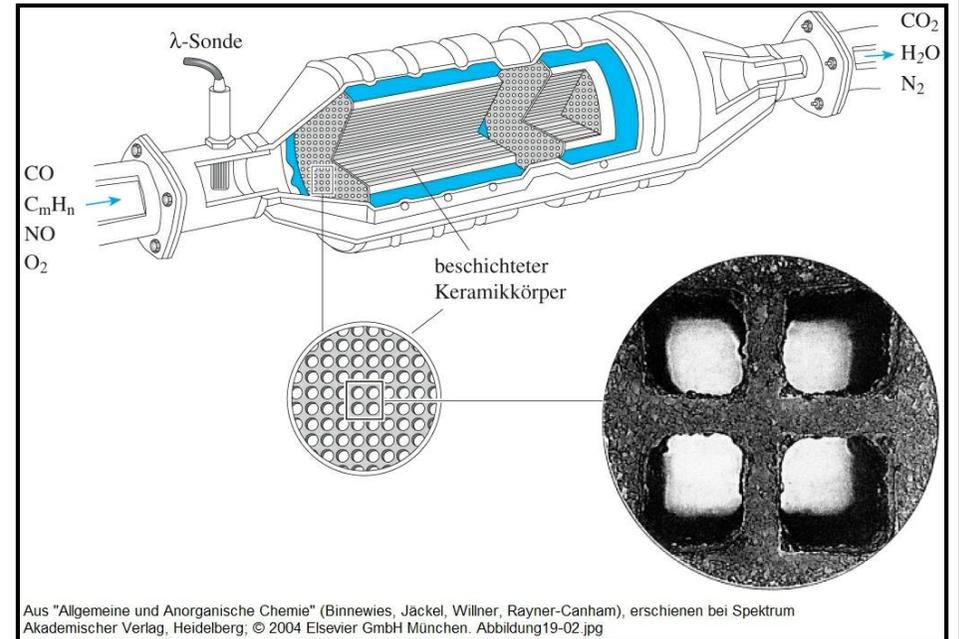
Sauerstoffregulation durch  $\text{CeO}_2$



Verbrennung von Ruß durch  $\text{CeO}_2$



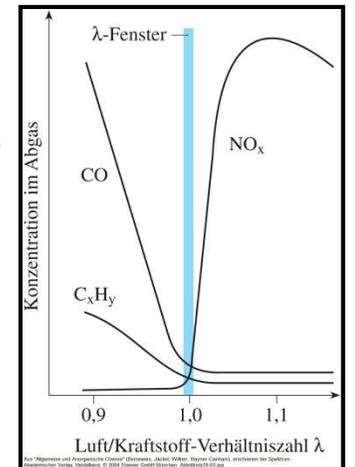
(Dieselfahrzeuge: Peugeot + Rhodia)  $\Rightarrow$  Sauerstoffionenleiter  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$



## Sauerstoffmessung mittels der $\lambda$ -Sonde

Elektrochemische Kette zur Messung  
des  $\text{O}_2$ -Partialdruckes im Katalysator

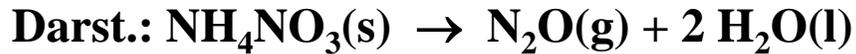
$\Rightarrow$  Sauerstoffionenleiter  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$



# 5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

## Darstellung, Eigenschaften und Bedeutung der Oxide

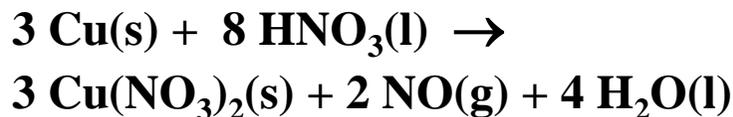
### N<sub>2</sub>O (Distickstoffoxid, Lachgas)



Eigenschaften: farblos, wenig reaktiv, isoelektronisch zu CO<sub>2</sub>

Medizinische Bedeutung: Anästhetikum

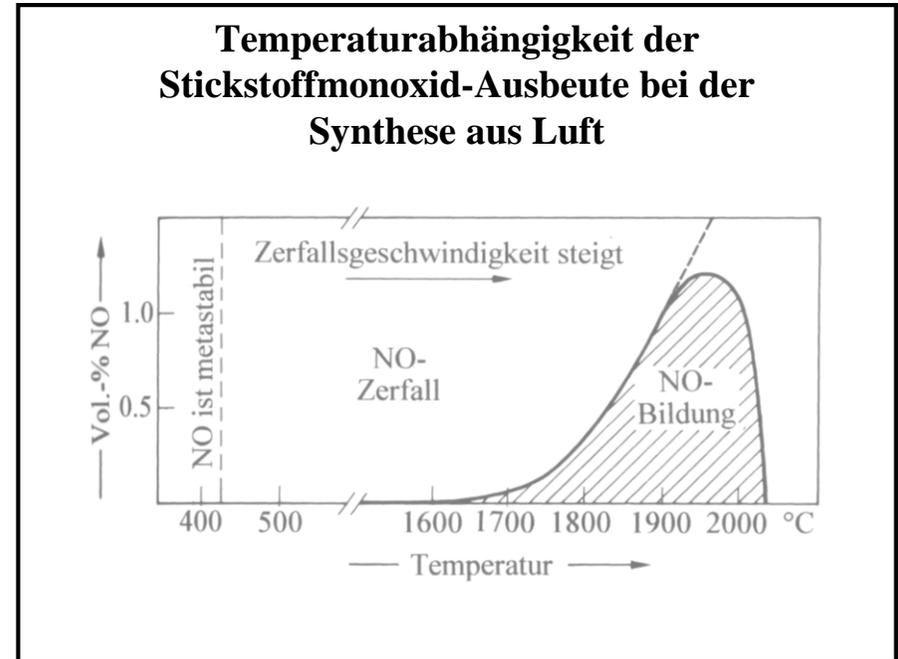
### NO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Stickstoffmonoxid)



Eigensch.: farblos, Radikal, sehr reaktiv, leichte Bildung von  $|\text{N}\equiv\text{O}|^+$  (Nitrosylkationen)

Biologische Bedeutung:

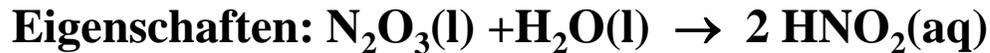
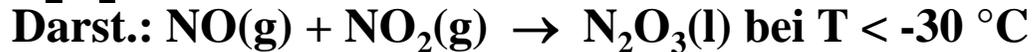
- Entspannt glattes Muskelgewebe, senkt den Blutdruck, löst Gebärmutterkontraktionen und Erektionen aus, unterstützt die Gedächtnis- und Magenfunktion (Neurotransmitter)
- NO-Quelle: Nitroglycerin (Herzmedikamente), Stickstoffmonoxid-Synthetase (aus Arg)



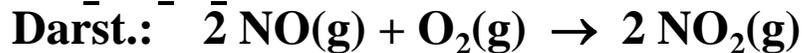
# 5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

## Darstellung, Eigenschaften und Bedeutung der Oxide

### N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Distickstofftrioxid)



### NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Stickstoffdioxid)



Eigenschaften: braun, Radikal, saures Oxid,  
disproportioniert in H<sub>2</sub>O



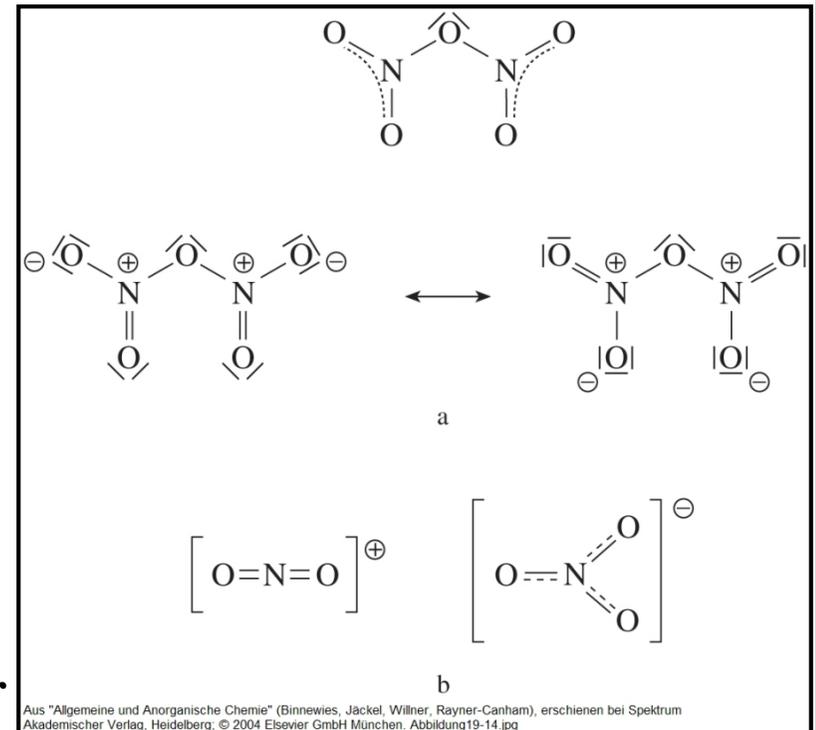
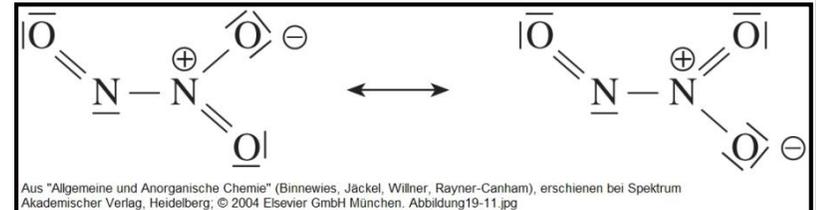
Bedeutung: Ozonbildung in der Troposphäre  
(→ Allg. Chemie)

### N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Distickstoffpentoxid)



Eigenschaften: Anhydrid der Salpetersäure

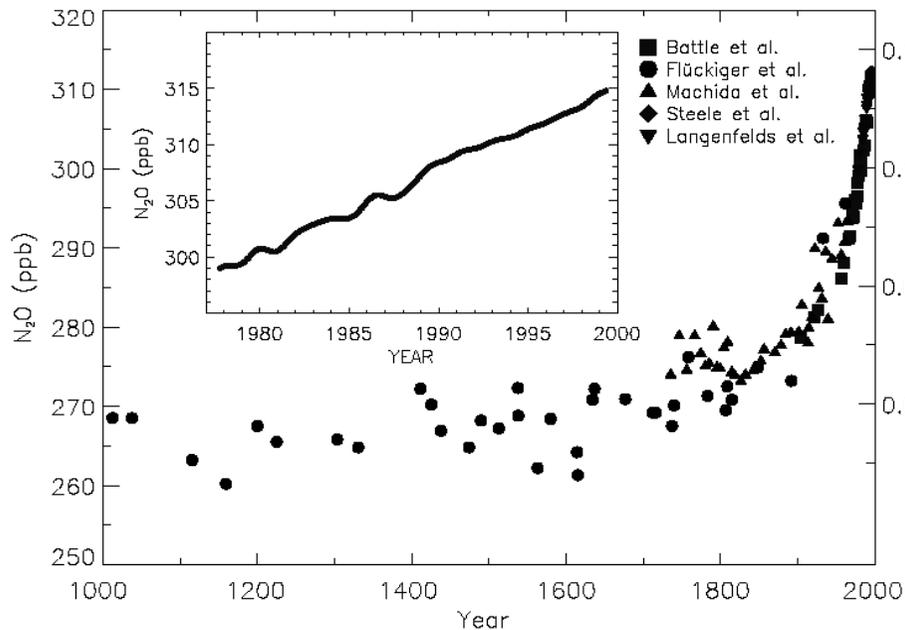
liegt im festen Zustand als  $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$  (Nitrylnitrat) vor



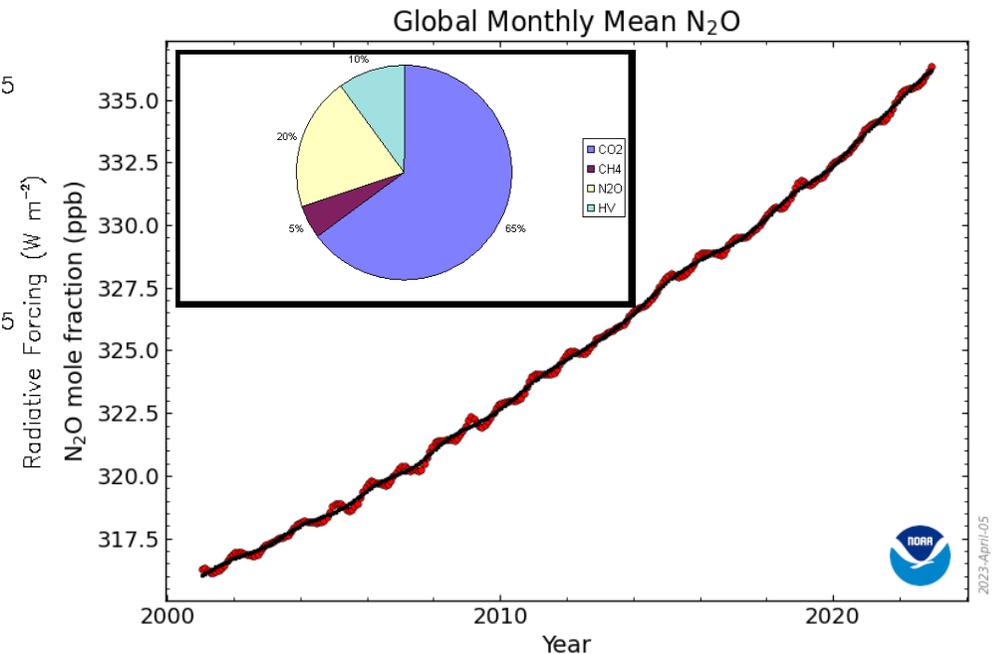
# 5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

## Bedeutung von N<sub>2</sub>O (Distickstoffoxid, Lachgas)

- Vorläufer von NO<sub>x</sub> in der Stratosphäre (Photochemie):  $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$
- Treibhausgas (ca. 300mal effektiver als CO<sub>2</sub>), heute ca. 340 ppb in der Atmosph.
- Herkunft: Mikrobielle Prozesse im Boden



Ref.: IPCC 2014

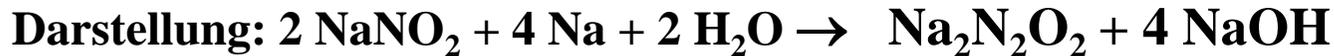


Ref.: Global Monitoring Laboratory 2023

# 5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

## Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

### H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Hyposalpetrige Säure)



**Eigenschaften:** instabil, N<sub>2</sub>O ist nur formal das Anhydrid der H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, schwache Säure

**Struktur:** Säure nur in der trans-Form, Salze in der cis- und trans-Form bekannt

### HNO<sub>2</sub> (Salpetrige Säure)



**Eigenschaften:**

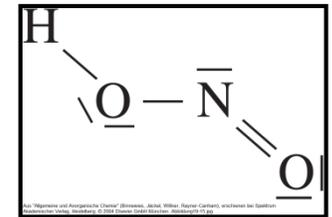
- Instabil und disproportioniert leicht
- Schwaches Oxidationsmittel:  $2 \text{NO}_2^- + 2 \text{I}^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{NO} \uparrow + 6 \text{H}_2\text{O}$
- Reduktionsmittel:  $5 \text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{NO}_3^- + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$

**Bedeutung:**

**Nitrite als Konservierungsmittel (Nitritpökelsalz)  $\Rightarrow$  Bildung von NO**

$\Rightarrow$  verhindert Wachstum von Botulismus-Bakterien

$\Rightarrow$  verhindert Oxidation des Fe<sup>2+</sup> im Myoglobin zu Fe<sup>3+</sup> durch Komplexbildung

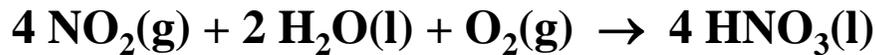
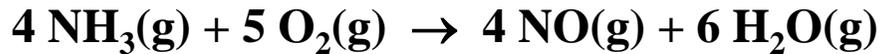


# 5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

## Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

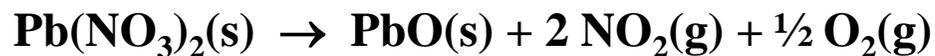
### HNO<sub>3</sub> (Salpetersäure)

Darstellung: **Ostwald-Verfahren** (→ Vorträge)



Eigenschaften:

- Zersetzung durch Licht:  $4 \text{HNO}_3 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (Aufbewahrung in braunen Fl.)
- Starkes Oxidationsmittel, das Cu, Ag und Hg ( $E^0 < 0,96 \text{ V}$ ), aber nicht Au und Pt löst
- Thermische Zersetzung der Nitrate:

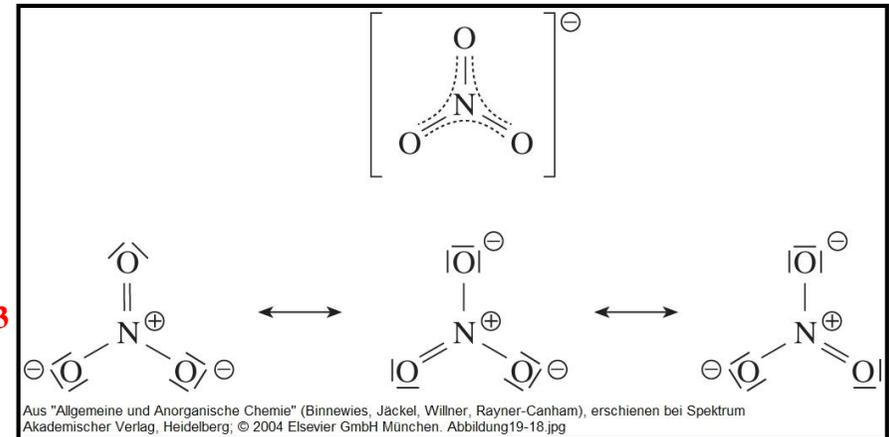


Bedeutung:

- Weltjahresproduktion ca. 30 Mio. t
- Zur Herstellung von Düngemitteln → **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>**
- Zur Sprengstoffherstellung als Nitriersäure



**Krater bei der BASF 21.09.1921**



# 5.10 Halogenverbindungen des Stickstoffs

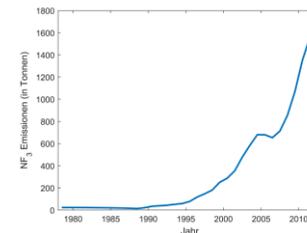
## Binäre Stickstoffhalogenide

Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
<b>NX<sub>3</sub></b> Stickstoff- trihalogenide	<b>NF<sub>3</sub></b> farbloses Gas stabil	<b>NCl<sub>3</sub></b> gelbes Öl explosiv	<b>NBr<sub>3</sub></b> rote Kristalle explosiv	<b>NI<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub></b> schwarze Kristalle explosiv
<b>X<sub>2</sub>N-NX<sub>2</sub></b> Distickstoff- tetrahalogenide	<b>N<sub>2</sub>F<sub>4</sub></b> farbloses Gas stabil	-	-	-
<b>X-N=N-X</b> Distickstoff- dihalogenide	<b>trans-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b> <b>cis-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b> farblose Gase	-	-	-
<b>N=N=N-X</b> Halogenazide	<b>N<sub>3</sub>F</b> grünelbliches Gas	<b>N<sub>3</sub>Cl</b> farbloses Gas	<b>N<sub>3</sub>Br</b> orangerote Fl.	<b>N<sub>3</sub>I</b> farbloser Feststoff

### Treibhausgas NF<sub>3</sub>

Synthese via Cu-Kat.:  $4 \text{NH}_3 + 3 \text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_3$

Anwendung: In der LCD & Solarindustrie zum Reinigen  
der Plasma Enhanced CVD-Beschichtungsanlagen von SiO<sub>2</sub>



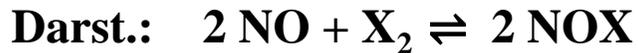
# 5.10 Halogenverbindungen des Stickstoffs

## Stickstoffoxidhalogenide

### Stickstoffoxidtrifluorid



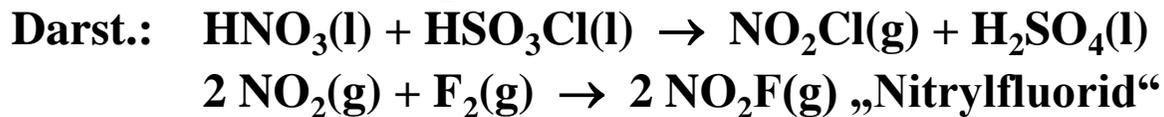
### Nitrosylhalogenide $\text{NOX}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )



### Eigensch.:

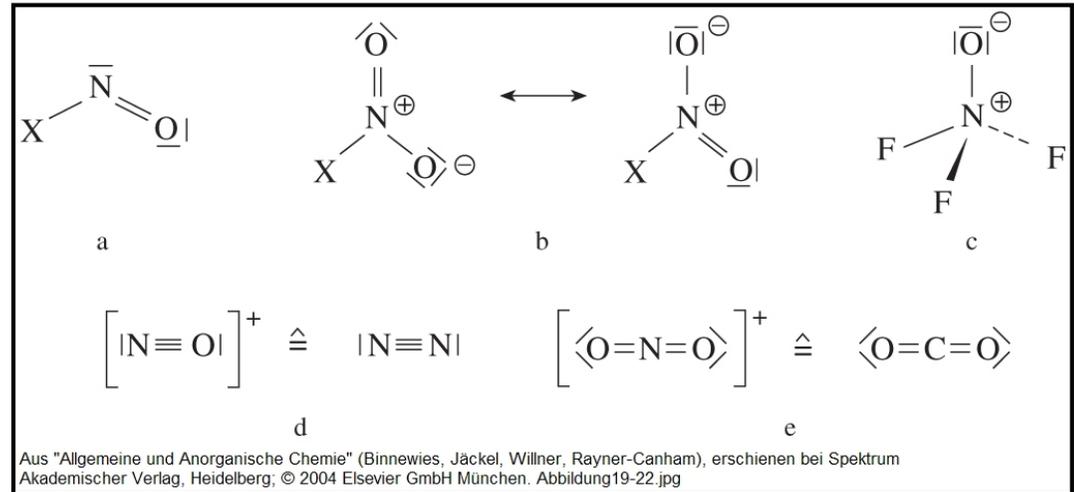
- $\text{NOX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HX}$
- $\text{NOCl}(\text{g}) + \text{SbCl}_5(\text{l}) \rightarrow \text{NO}^+[\text{SbCl}_6]^- (\text{s})$

### Nitrylhalogenide $\text{NO}_2\text{X}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )



### Eigensch.:

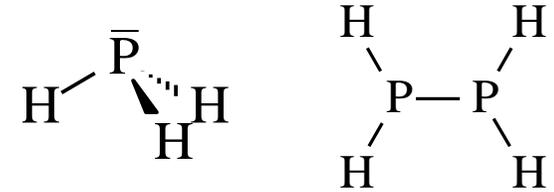
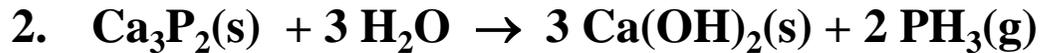
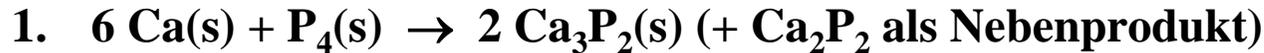
- $\text{NO}_2\text{F}(\text{g}) + \text{BF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2^+[\text{BF}_4]^- (\text{s})$



# 5.11 Phosphor/Wasserstoff-Verbindungen

## Phosphan $\text{PH}_3$ und Diphosphan $\text{P}_2\text{H}_4$

### Darstellung



### Eigenschaften von $\text{PH}_3$

- farbloses, sehr giftiges, knoblauchartig riechendes Gas (MAK-Wert =  $0,15 \text{ mg/m}^3$ )
- im flüssigen Zustand nicht assoziiert  $\Rightarrow T_b = -88 \text{ }^\circ\text{C}$
- in Wasser nur wenig löslich
- stärkeres Reduktionsvermögen und schwächerer basischer Charakter als  $\text{NH}_3$

### Verwendung von $\text{PH}_3$

- Dotierung von Halbleiter-Silicium
- Synthese von  $(\text{Al,In,Ga})\text{P} \Rightarrow$  Rot emittierende LEDs
- Als Rodentizid (gegen Ratten und Wühlmäuse), wobei das giftige  $\text{PH}_3$  durch Feuchtigkeit aus  $\text{Zn}$  und  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  entsteht

# 5.12 Oxide des Phosphors

Von Bedeutung sind  $\text{P}_4\text{O}_6$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$

## Darstellung

- $\text{P}_4(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6(\text{s}) \quad \Delta H^0 = -2270 \text{ kJ/mol}$
- $\text{P}_4(\text{s}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) \quad \Delta H^0 = -3010 \text{ kJ/mol}$

## Eigenschaften

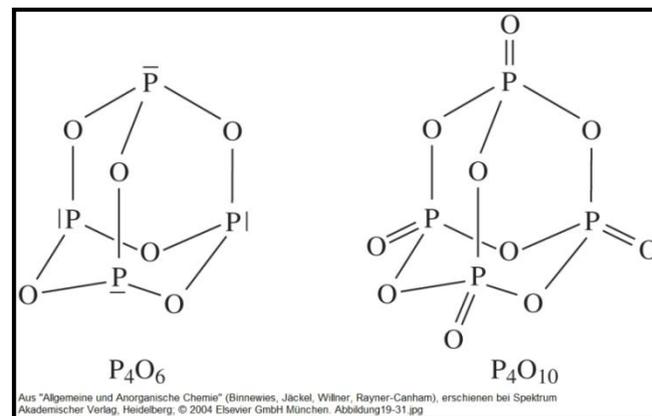
- Phosphoroxide reagieren heftig mit Wasser (Verwendung als Trocknungsmittel)



- Im Gegensatz zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  kein Oxidationsmittel

## Strukturen

- Leiten sich vom  $\text{P}_4$  ab
- Adamantanartige Käfige
- $\text{P}_4\text{S}_{10}$  ist analog zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  aufgebaut



# 5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

## Phosphorsäure und Phosphate

### Darstellung der Phosphorsäure

Technisch: Apatit  $\rightarrow$   $P_4(s) \rightarrow P_4O_{10}(s) \rightarrow H_3PO_4(l)$

Labor:  $Ca_3(PO_4)_2(s) + 3 H_2SO_4(aq) \rightarrow 3 CaSO_4(s) + 2 H_3PO_4(aq)$

### Eigenschaften der Phosphorsäure

- **100%-ige Phosphorsäure:** farblose, wasserklare, harte, geruchlose, in Wasser äußerst leicht lösliche Kristalle ( $T_m = 42,3 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- **im Handel 85%-ige Lösung** ( $T_m = 21,1 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- **Dreibasige mittelstarke Säure, die drei Reihen von Salzen bildet:**



(Primäre Phosphate: Dihydrogenphosphate)



(Sekundäre Phosphate: Hydrogenphosphate)



(Tertiäre Phosphate: Phosphate)

# 5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

## Verwendung der Phosphate

Primäre Phosphate reagieren

schwach sauer:

- Phosphatierung von Stahloberflächen
- In Backpulvern:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
- Als Doppelsuperphosphat-Dünger:  
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

Sekundäre Phosphate reagieren

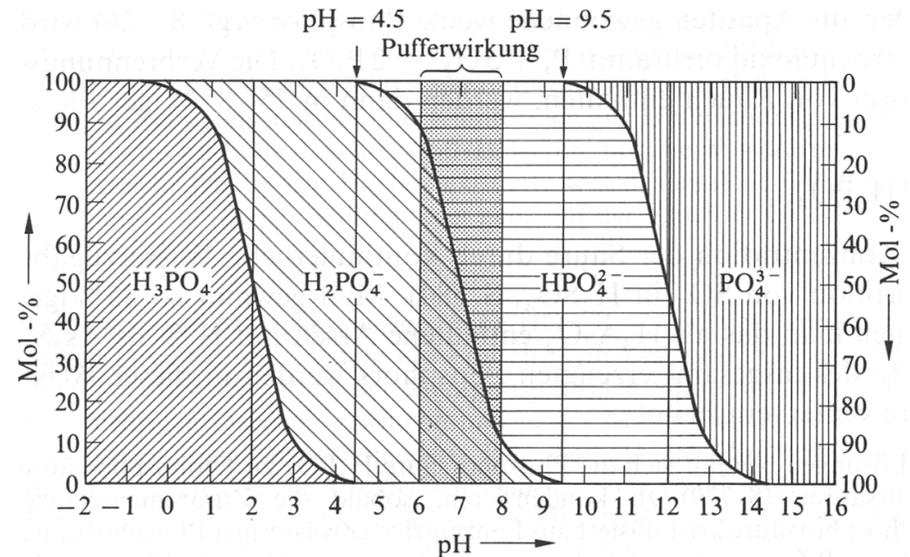
schwach alkalisch:

- Emulgator und Stabilisator in Lebens- und Futtermitteln:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- Im Blut als Puffer:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

Tertiäre Phosphate reagieren stark alkalisch:

- Bestandteil von Reinigungsmitteln für Geschirrspüler:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Als Leuchtstoffe:  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{LuPO}_4:\text{Ce}$ , ...

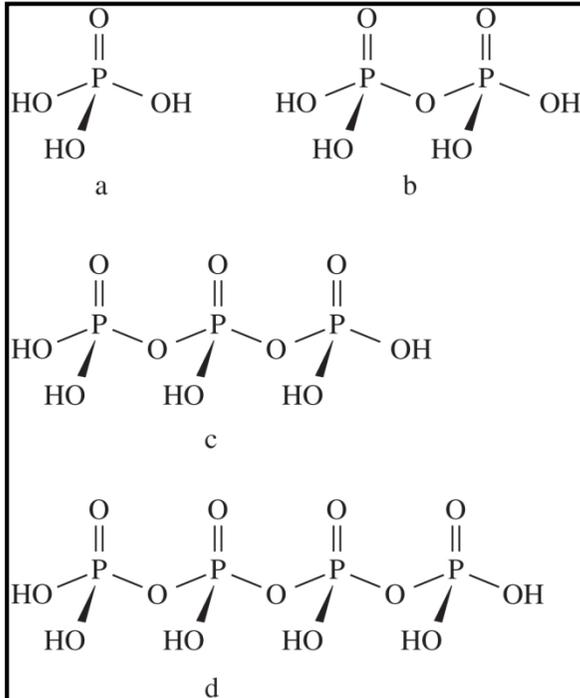
Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom pH-Wert in einer Phosphorsäure-(Phosphat)-Lösung



# 5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

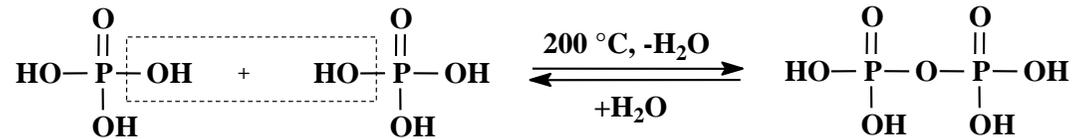
## Kondensierte Phosphorsäuren und ihre Salze

Di-(b), Tri-(c), und Tetraphosphorsäure(d) entstehen beim Erhitzen von ortho- $\text{H}_3\text{PO}_4$ (a) auf über  $200\text{ }^\circ\text{C}$  in einer stark endothermen Reaktion:



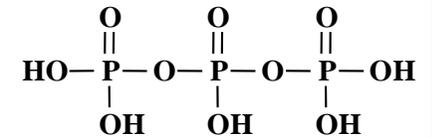
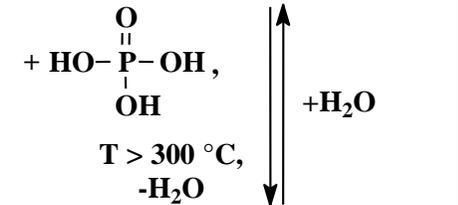
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnwies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung19-28.pg

### Bildung der Di- und Triphosphorsäure



Monophosphorsäure  
(Orthophosphorsäure)

Diphosphorsäure



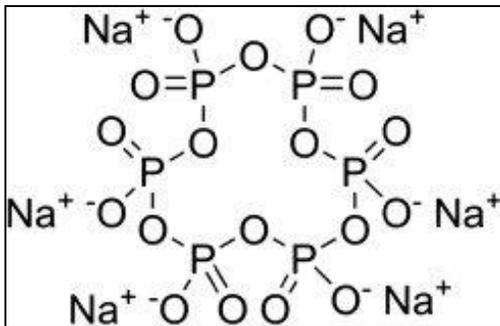
Triphosphorsäure

# 5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

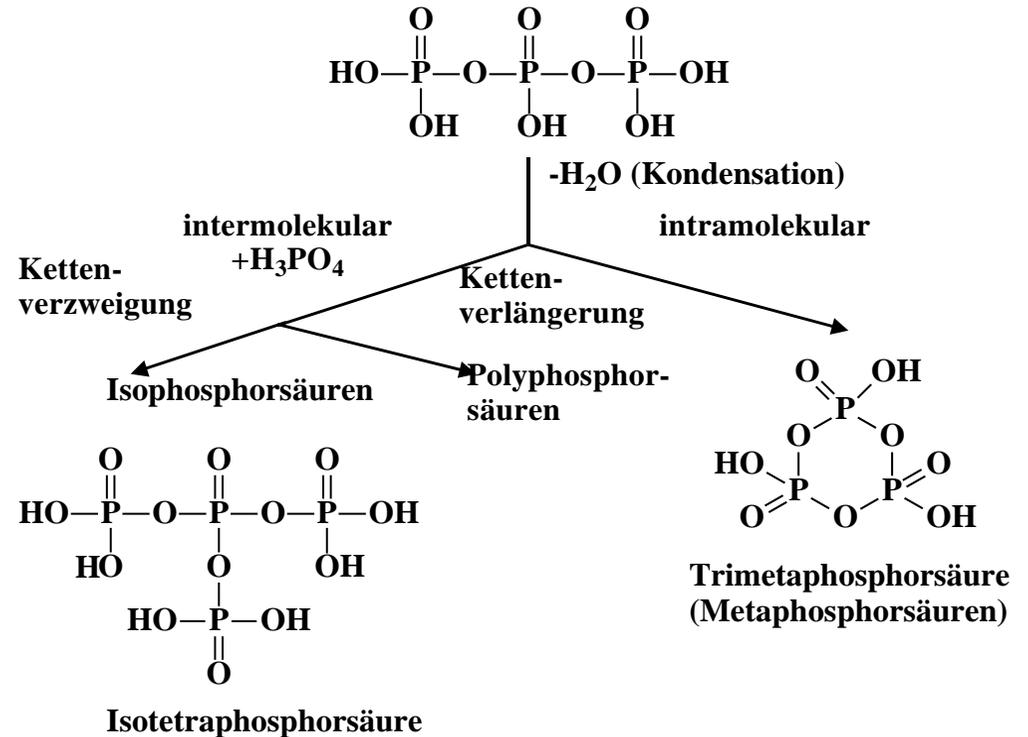
## Kondensierte Phosphorsäuren und ihre Salze

Erhitzen der ortho- $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf über  $300\text{ }^\circ\text{C}$  führt zu Polyphosphorsäuren mit linearen, Ultraphosphorsäuren mit verzweigten Ketten und Metaphosphorsäuren ( $\text{HPO}_3$ ) mit ringförmigen Molekülen.

Erhitzen der Natriumsalze führt auch zur Bildung ringförmiger Strukturen, z.B. zum Hexanatriumhexaphosphat



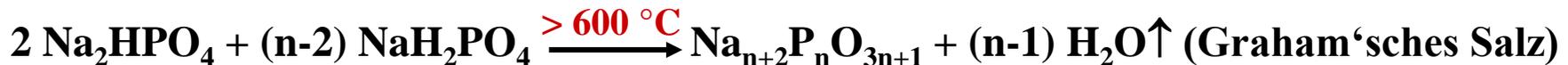
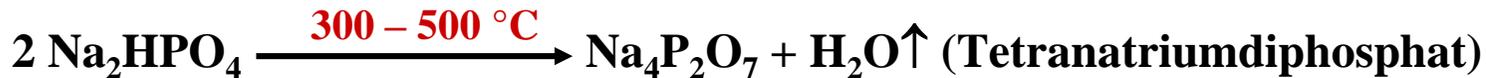
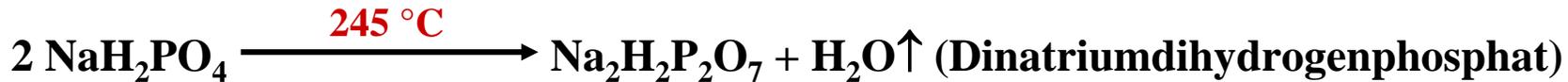
### Oligo- und Polyphosphorsäuren



# 5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

## Kondensierte Phosphorsäuren und ihre Salze

Erhitzen der Salze der Phosphorsäure führt ebenfalls zu Kondensationsreaktionen:



Das Graham'sche Salz ist ein Polyphosphat, das als anorganisches Polymer der Formel  $\text{H}-(\text{NaPO}_3)_n\text{-OH}$  aufgefasst werden kann

# 5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

## Phosphin- und Phosphonsäure

### Phosphinsäure $\text{HPH}_2\text{O}_2$



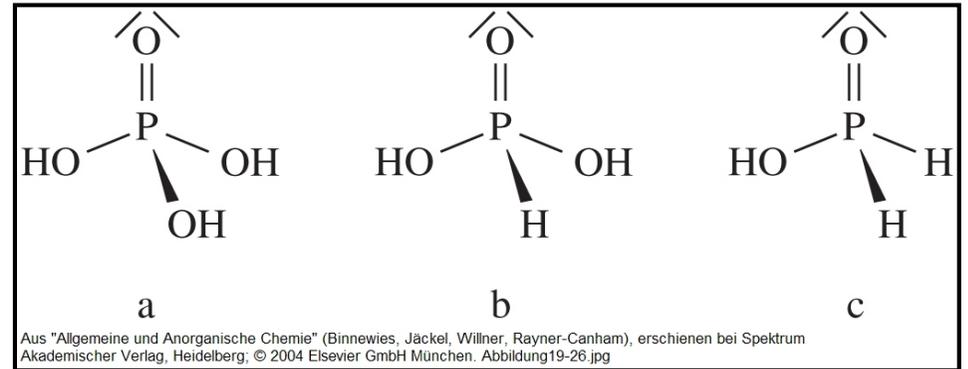
- Einbasige Säure  $\Rightarrow$  Phosphinate
- Sehr starkes Reduktionsmittel
- Disproportionierung beim Erwärmen:



### Phosphonsäure $\text{H}_2\text{PHO}_3$



- Zweibasige Säure  $\Rightarrow$  Hydrogenphosphonate und Phosphonate
  - Starkes Reduktionsmittel:
- $$2 \text{Ag}^+ + \text{P}^{+\text{III}}\text{HO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{P}^{+\text{V}}\text{O}_4 + 2 \text{Ag}^0 \downarrow$$
- Disproportionierung beim Erhitzen:

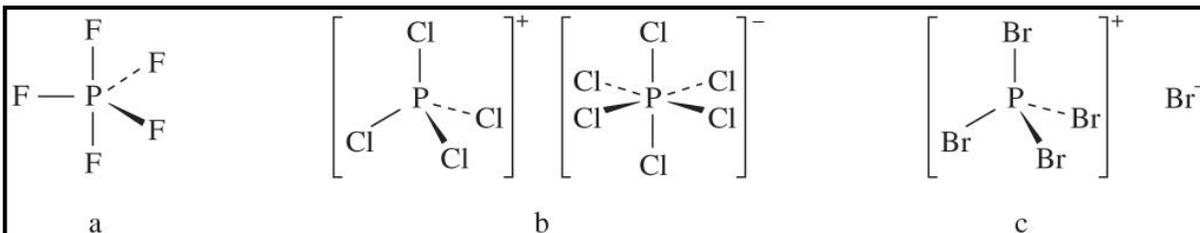


# 5.14 Halogenverbindungen des Phosphors

## Binäre Phosphorhalogenide und Phosphoroxidhalogenide

Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
$PX_3$	farbloses Gas	farblose Fl.	farblose Fl.	rote Kristalle
$PX_5$	farbloses Gas	farblose Kristalle	rotgelbe Kristalle	schwarze Kristalle
$P_2X_4$	farbloses Gas	farblose Fl.	-	hellrote Kristalle
$POX_3$	farbloses Gas	farblose Fl.	farblose Kristalle	-

### Strukturen der Phosphorpentahalogenide



**$PF_5$  zeigt das Phänomen der Pseudorotation, wodurch alle F-Atom gleichwertig werden: Im  $^{19}F$ -NMR nur ein Signal!**

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung19-35.jpg

# 5.15 Arsen, Antimon und Bismut

## Wasserstoffverbindungen

- Die Stabilität der gasförmigen Hydride  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$  nimmt mit steigender OZ ab:  $\text{SbH}_3$  und  $\text{BiH}_3$  sind thermisch instabil, Vorstufen für Halbleiterprod.
- Arsenhydrid (Arsan)  $\text{AsH}_3$  ist ein farbloses, äußerst giftiges Gas ( $T_b = -62\text{ °C}$ )  
Abscheidung als Arsenspiegel (thermische Zersetzung bzw. unvollständige Oxidation mit Luftsauerstoff) wird zum Nachweis von As verwendet (→ **Marsh'sche Probe**)

## Sauerstoffverbindungen

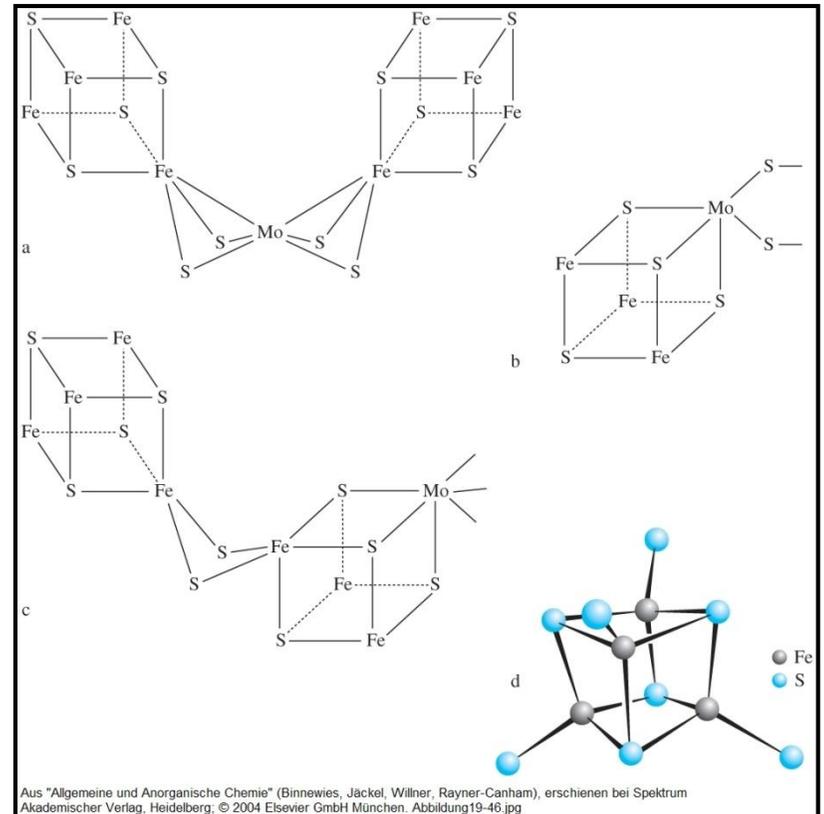
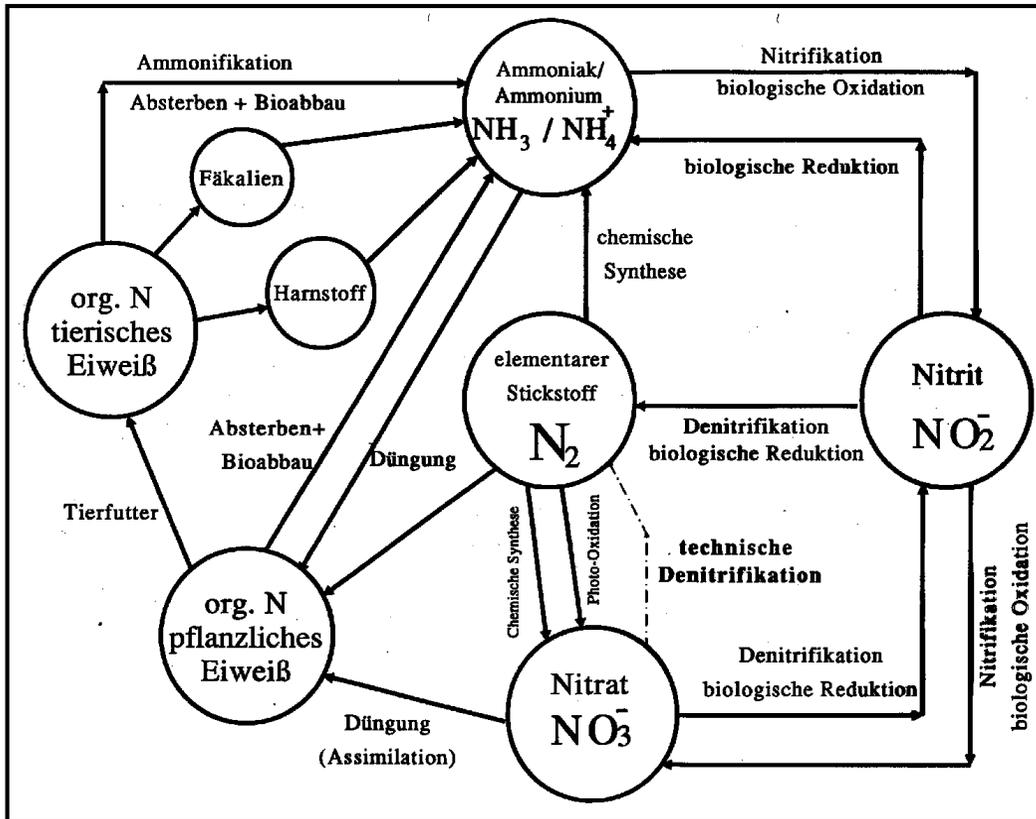
- Durch Verbrennung der Elemente:  
 $2 \text{Me} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Me}_2\text{O}_3$  ( $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zeigen Polymorphie)
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_3$  (Arsenige Säure)
- Alle Verbindungen von As und Sb sind stark giftig!
- Bismutsalze neigen in Lösung zur Bildung der Bismutylgruppe  $[\text{BiO}]^+$  und bilden dementsprechend  $\text{BiOX}$ -Verbindungen ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$ )
- In der Schmelze mit Alkalioxiden und Sauerstoff bilden sich Bismutate:  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NaBi}^{\text{V}}\text{O}_3$   
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{Bi}^{\text{V}}\text{O}_4$
- $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) ist ein schnell abklingender Szintillator (Material zur Konversion von Röntgenstrahlung in sichtbares Licht) mit  $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$  und  $\tau = 300 \text{ ns}$

# 5.16 Biologische Aspekte

**Stickstoff(kreislauf): Die zentrale Rolle spielt die Stickstofffixierung!**

**Technisch:**  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}), 400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}, 200\text{-}300 \text{ bar}, \text{Fe-Kat.}$

**Biochemisch:**  $\text{N}_2(\text{g}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 8 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}, \text{Fe-Mo-Kat.}$



# 5.16 Biologische Aspekte

## Phosphate

- Phosphor bzw. Phosphat ist für alle Lebewesen essentiell, da es Bestandteil des Erbguts (DNS, RNS) sowie der Energiespeichermoleküle ( $\text{ATP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{P}_i \rightleftharpoons \text{AMP} + \text{PP}_i$ ) ist.
- Phosphor ist der Wachstumsbegrenzungsfaktor in jedem Ökosystem!

### Vorkommen von Phosphat (Erdhülle)

Erdboden	$150 \cdot 10^9 \text{ t}$
Ozeane	$150 \cdot 10^9 \text{ t}$
Biomasse (terrestrisch)	$2 \cdot 10^9 \text{ t}$
Biomasse (marin)	$120 \cdot 10^6 \text{ t}$
Menschheit (~8 Mrd.)	$5,6 \cdot 10^6 \text{ t}$
Mensch	700 g

Uranyl (50 - 100 ppm) ist Bestandteil mineralischer Phosphatdünger → 114 - 228 t Uran werden pro Jahr auf deutsche Felder ausgebracht!

$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$   
Autunite, Daybreak  
Mine, WA, USA



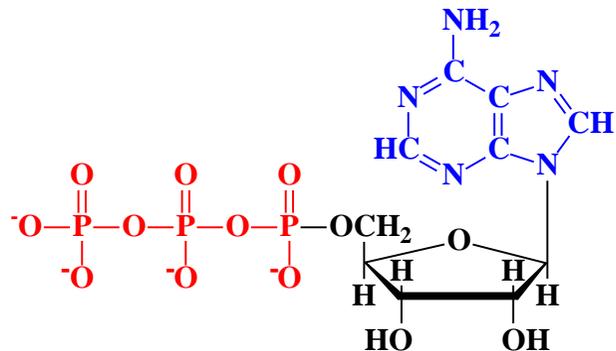
Jährliche Verluste der marinen Biosphäre durch Sedimentation am Meeresgrund  $\sim 15 \cdot 10^6 \text{ t}$   
Jährlicher Abbau an Phosphatmineralien  $\sim 75 \cdot 10^6 \text{ t}$  → Eutrophierung von Gewässern

# 5.16 Biologische Aspekte

## Phosphate

- Viele Insektizide sind Phosphorsäure- oder Thiophosphorsäureester, z.B. Parathion E605
- Apatite sind Bestandteil der Knochen und Zähne
- DNS und RNS sind Biopolymere, die über Phosphatgruppen verknüpft sind
- ATP ist einer der bedeutendsten Energiespeicher in der Biologie

ATP (Adenosintriphosphat) ist der universelle Energiespeicher in biologischen Systemen

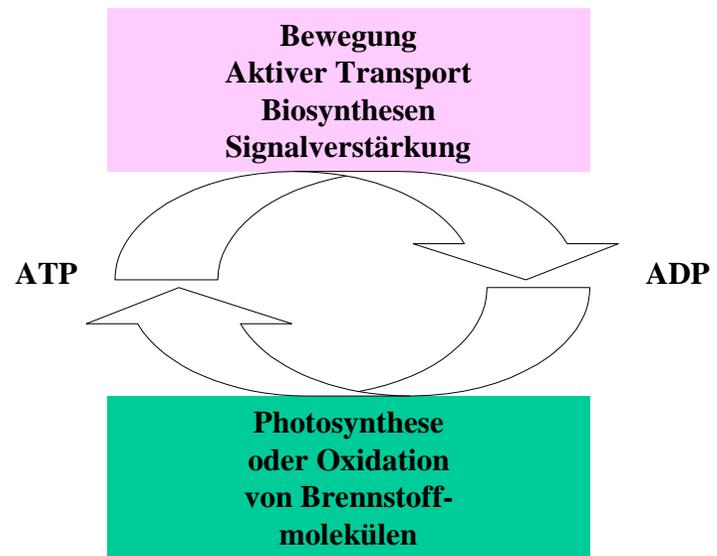


Triphosphateinheit mit zwei Phosphorsäureanhydridbindungen

Ribose Adenin



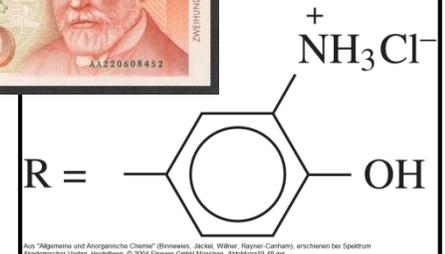
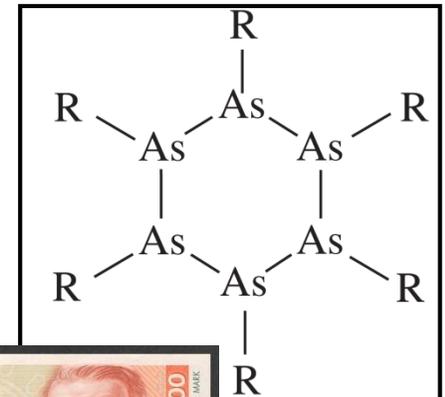
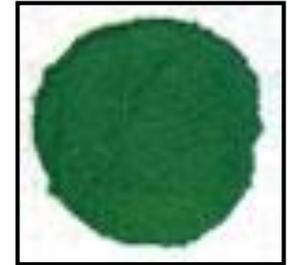
ATP wird kontinuierlich gebildet und verbraucht



# 5.16 Biologische Aspekte

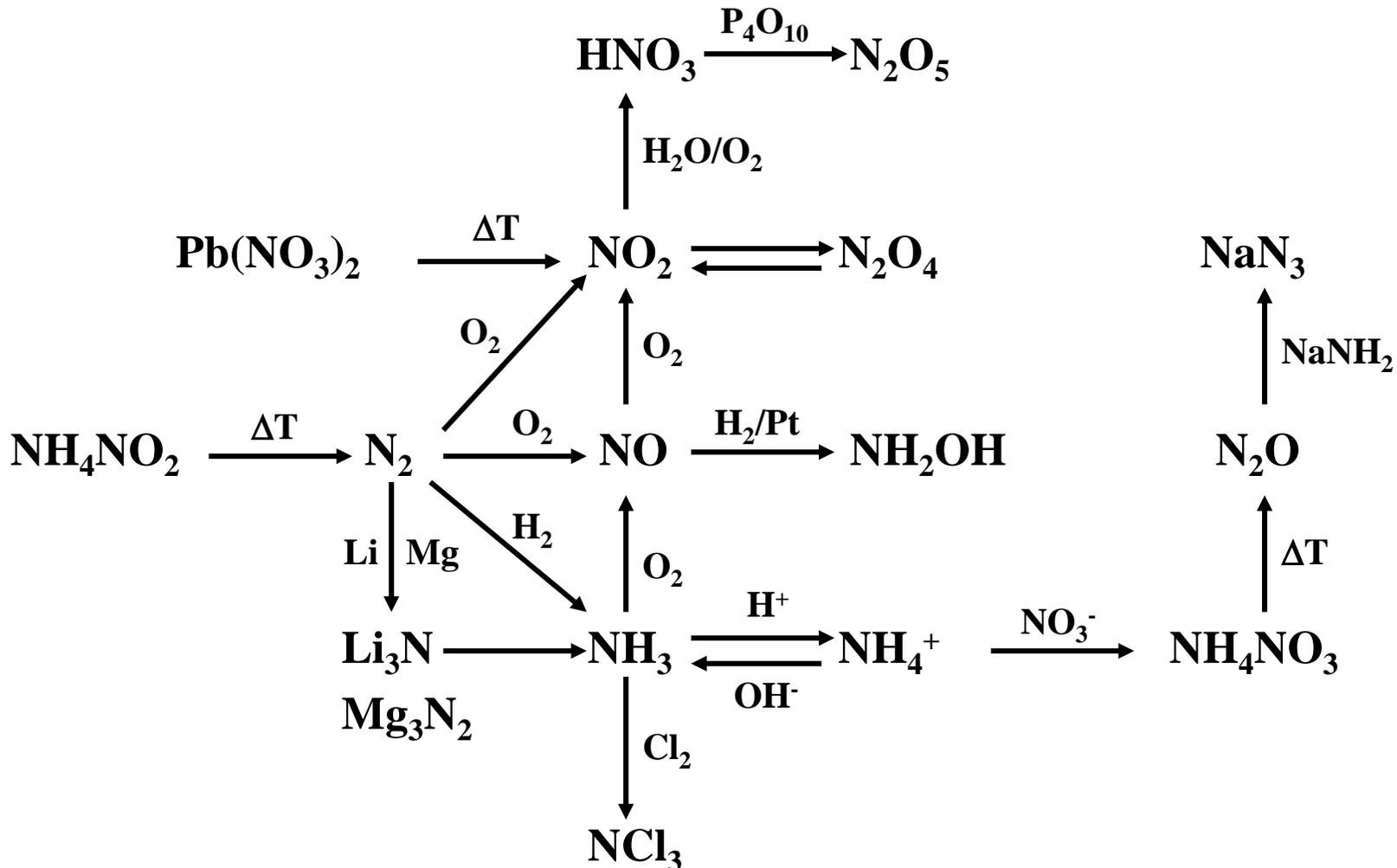
## Arsen

- As ist in Spuren essentiell (Tagesbedarf 10 – 25 µg), aber in größeren Mengen sehr toxisch, da es eine Vielzahl von Enzymen blockiert
- Das Pigment Schweinfurter Grün  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  wurde im 19. Jhdt. zum Anstrich von Tapeten verwendet. Schimmelpilze setzen daraus  $\text{As}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$  frei  
⇒ Vergiftung von Bonaparte Napoleon im Exil (seit 1815) auf St. Helena (Insel im Südatlantik) im Jahre 1821?
- Eine Organoarsenverbindung (Arsphenamin) mit dem Handelsnamen „Salvarsan“ wurde im frühen 20. Jhdt. zur Behandlung der Syphilis verwendet (Paul Ehrlich 1909)  
⇒ Eines der ersten Antibiotika mit hervorragender Heilwirkung und geringen Nebenwirkungen



# Übersicht Stickstoffchemie

Oxidationsstufen: -III, -II, -I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V



# Übersicht Phosphorchemie

Oxidationsstufen: -III, -II, -I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V

