

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
Ordnungszahl	7	15	33	51	83
Elektronen- konfiguration	[He] 2s ² 2p ³	[Ne] 3s ² 3p ³	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Elektronegativität	3,0	2,1	2,2	1,8	1,7
Ionisierungsenergie [eV]	14,5	11,0	9,8	8,6	7,3
Elektronenaffinität [eV]	-0,3	0,6	0,7	0,6	> 0,7
Charakter der Oxide	sauer	sauer	amphoter	amphoter	basisch
Oxidationsstufen			-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. Bi⁵⁺-Verbindungen sind nur stabil, wenn Bi⁵⁺ 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

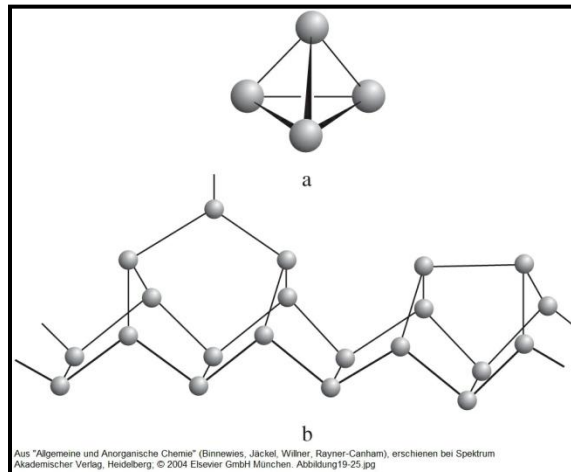
Polymorphie von P, As und Sb

a) Tetraedrisch P₄, As₄, Sb₄

b) Rhombisch P, As (schwarz)

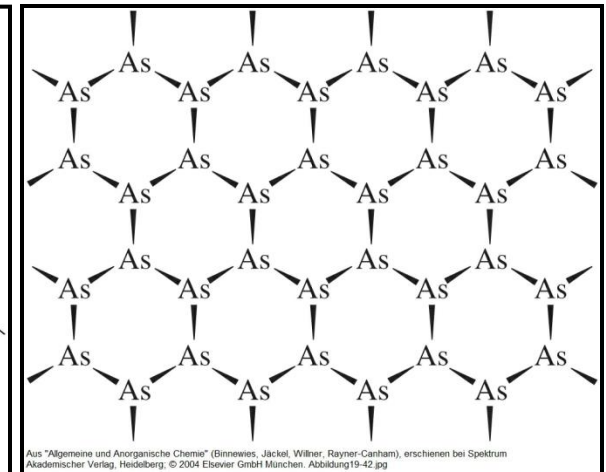
c) Amorph P (rot), As (schwarz)

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

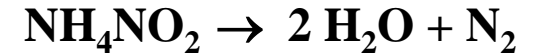
5.4 Darstellung

Technische Methoden

Stickstoff

Lindeverfahren → (Allg. Chemie)

Im Labor:



Phosphor



Arsen



Antimon



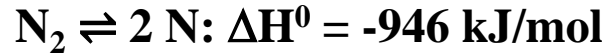
Bismut



5.5 Chemisches Verhalten

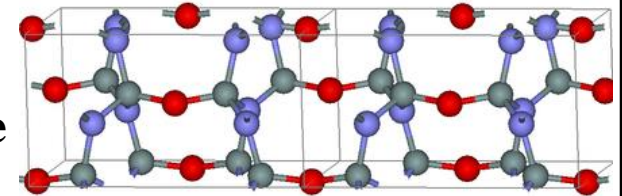
Stickstoff

- 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)

- 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: $\text{P}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6 + \text{hv}$
- 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

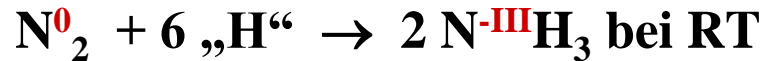
Arsen, Antimon und Bismut

- 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 Me_2O_3

5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

Reaktionen des Stickstoffs

a) Stickstofffixierung (→ Vorträge)



b) Als Komplexligand

Mo, Fe und Ru-Komplexe →

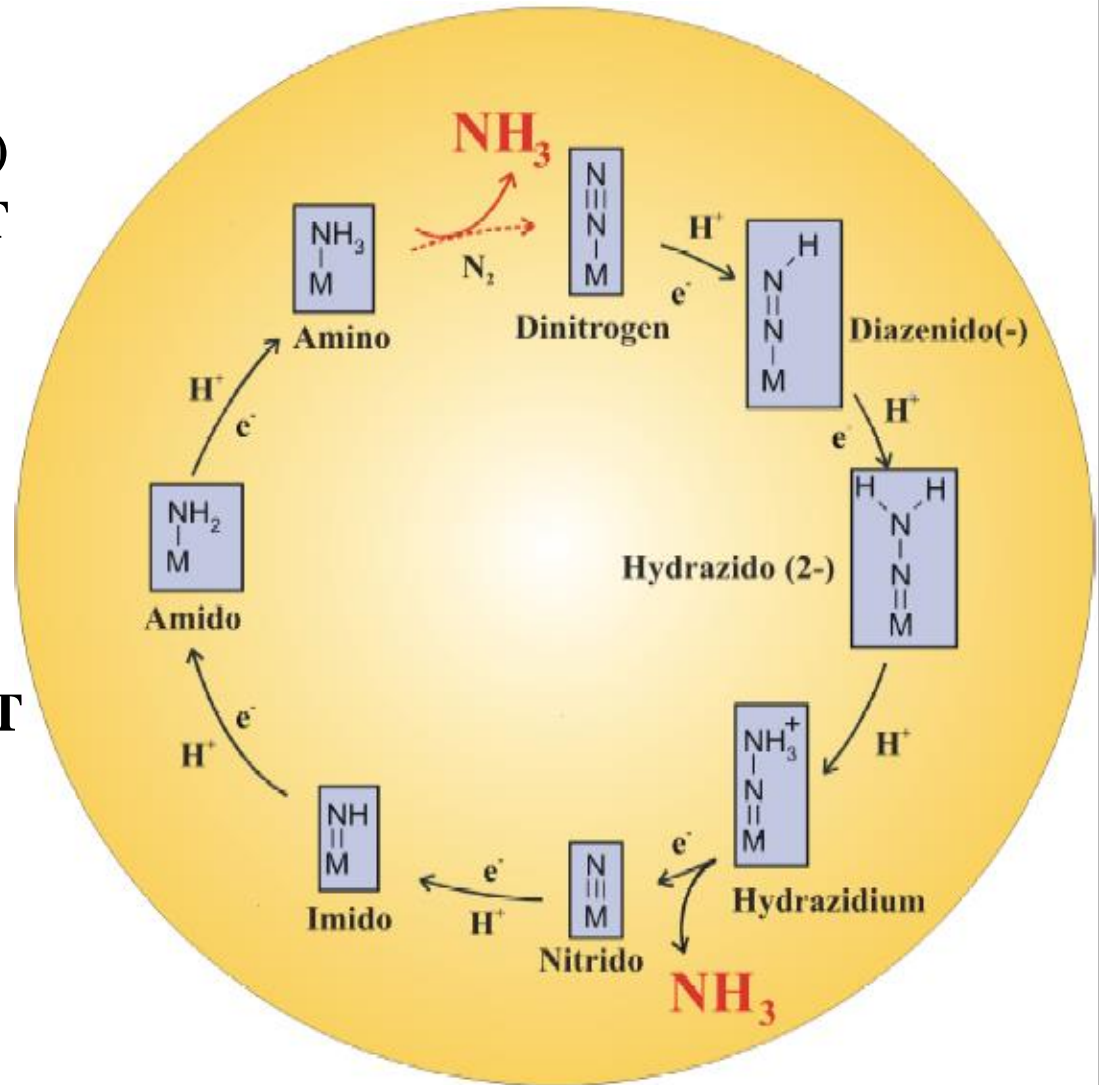
c) Bildung von Nitriden



Nitride Imide Amide



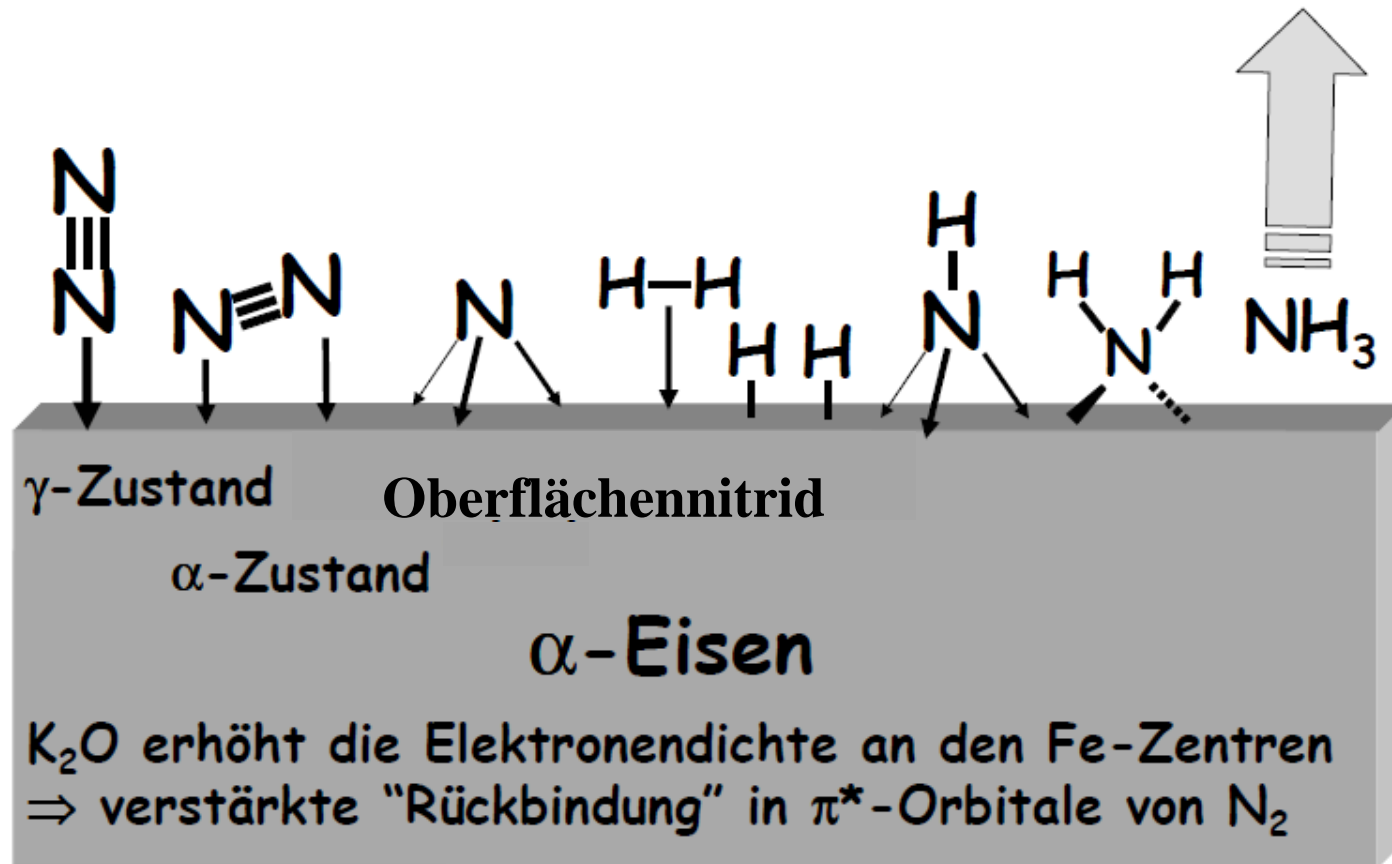
Hydrolyse mit H₂O



5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

Reaktionen des Stickstoffs

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



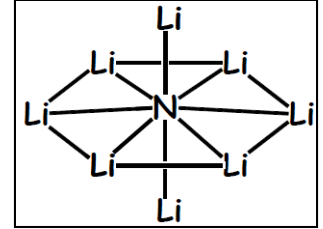
5.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

1. Ionische (salzartige) Nitride

Alkalimetalle Li_3N

Erdalkalimetalle M_3N_2 (M = Be – Ba)

Gruppe IB, IIB M_3N (M = Cu, Ag) und M_3N_2 (M = Zn, Cd, Hg)

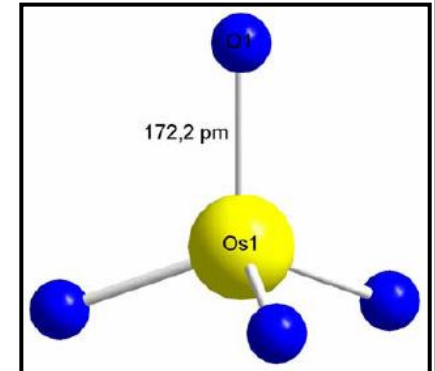
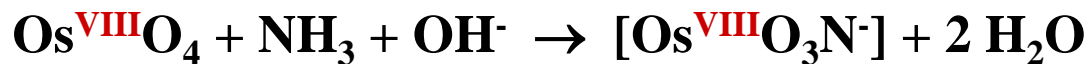


2. Kovalente (molekulare) Nitride

Mit Nichtmetallen: S_4N_4 , S_2N_2 , P_3N_5 , $(\text{CN})_2$

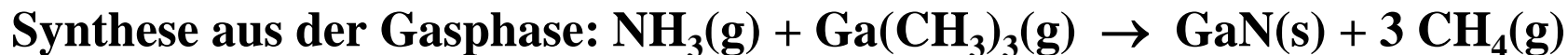
3. Komplexe mit dem Nitrido N^{3-} -Liganden

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

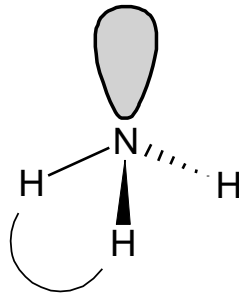
Bei RT sind Ammoniak NH_3 , Hydrazin N_2H_4 und Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 stabil, bei tiefen Temperaturen sind außerdem Diimin N_2H_2 und Tetrazen N_4H_4 isolierbar

NH_3 Ammoniak

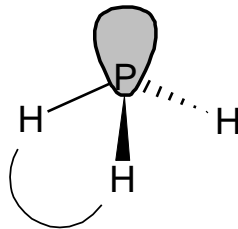
Darstellung

- Natur: 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)

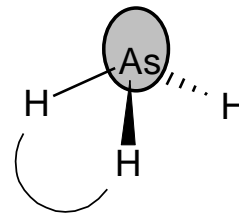
Struktur



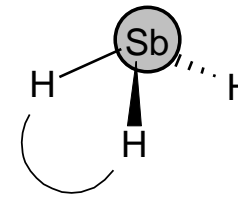
107.2°



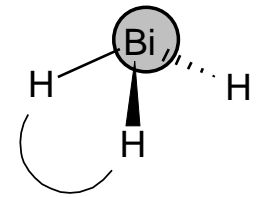
93°



91.8°



91°

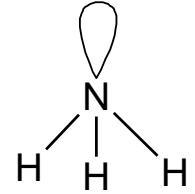


~90°

s-Charakter des freien Elektronenpaares \longrightarrow

5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

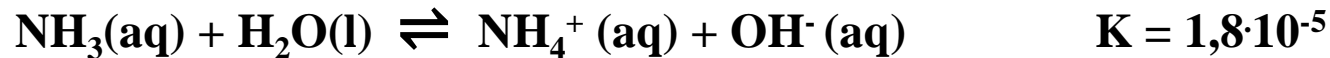
Eigenschaften von Ammoniak NH₃



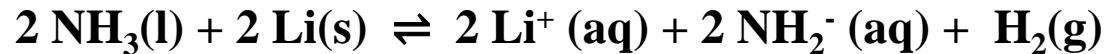
- Polares Lösungsmittel ($T_m = -78\text{ °C}$, $T_b = -33\text{ °C}$), dass Alkalimetalle löst und Elektronen solvatisiert: $\text{NH}_3(\text{l}) + \text{Na}(\text{s}) \rightarrow [\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^+ + [\text{e}^-(\text{NH}_3)_m]^-$ (blau)
- Gute Löslichkeit in Wasser durch die Ausbildung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



- Schwache Base in Wasser



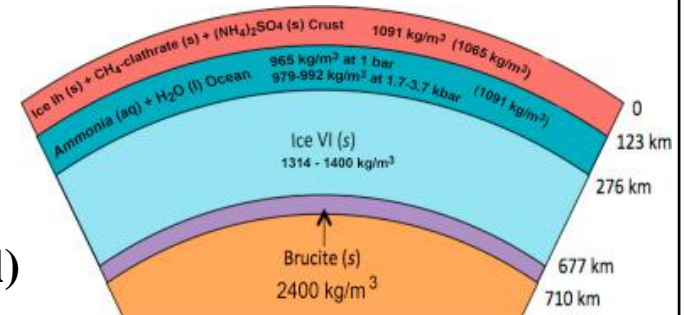
- Schwach saure Wirkung



- Zersetzung



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

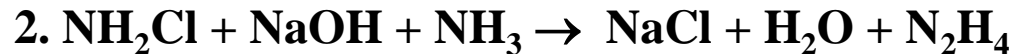


5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

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**

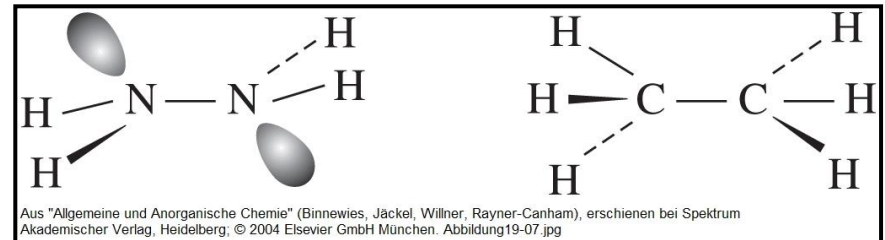


b) **Bayer-Verfahren**



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 HN_3 (farblose, explosive Flüssigkeit, $T_b = 36\text{ }^\circ\text{C}$)

Darstellung

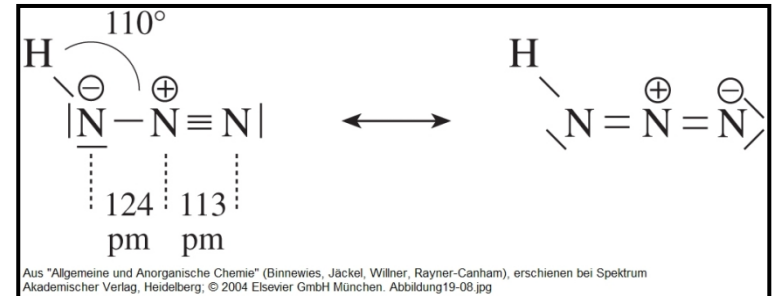


Eigenschaften und Struktur

- **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:** $\text{Zn} + \text{HN}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{N}_2$
- N_3^- ist isoelektronisch zu CO_2
- **Photolyse in Wasser:** $2 \text{N}_3^- \rightarrow 3 \text{N}_2\uparrow + 2 \text{e}^-$ $2 \text{H}^+ + 2 \text{OH}^- + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2 \text{OH}^-$

Verwendung der Salze (Azide)

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

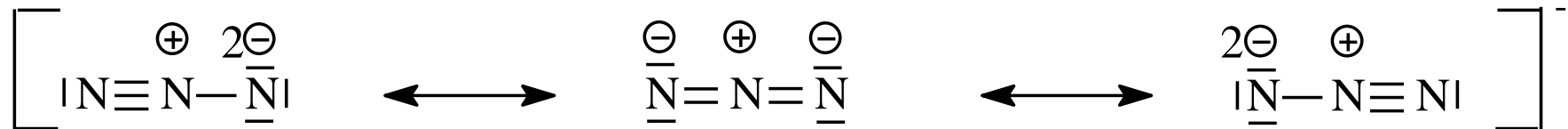


5.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

Azide MeN_3

Ionische Azide

- **Beispiele:** NaN_3 , $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$
- **Stabil durch Resonanzstabilisierung**

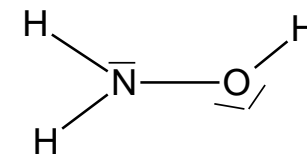


Kovalente Azide

- **Beispiele:** 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 NH₂OH (farblose Kristalle, T_m = 32 °C)



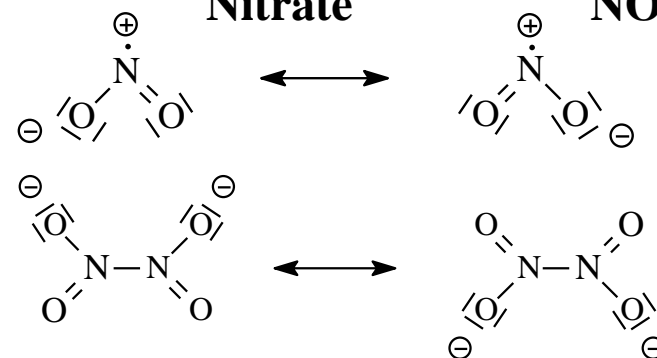
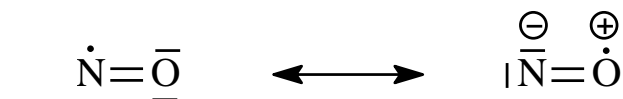
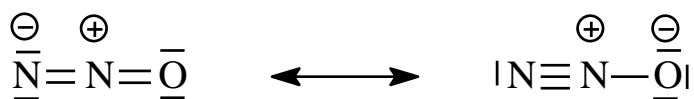
Darstellung: 2 N^{+II}O(g) + 3 H₂(g) → 2 N^{-I}H₂OH (Pt- oder Pd-Kat.)

Zerfall beim Erhitzen: 3 N^{-I}H₂OH(l) → N⁰₂(g) + N^{-III}H₃(g) + 3 H₂O(l)

Verwendung: NH₂OH + Cyclohexanon → Oxim → ε-Caprolactam → Polyamid PA6 (Perlon)

Stickstoffoxide und -sauerstoffsäuren

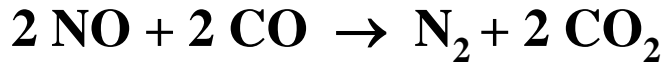
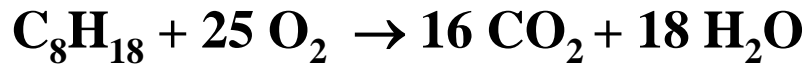
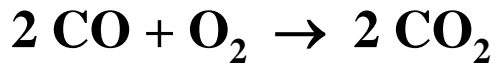
Oxidationsstufe	Oxide	Säuren	Salze	Anion
+I	N ₂ O	H ₂ N ₂ O ₂	Hyponitrite	N ₂ O ₂ ²⁻
+II	NO, N ₂ O ₂			
+III	N ₂ O ₃	HNO ₂	Nitrite	NO ₂ ⁻
+IV	NO ₂ , N ₂ O ₄			
+V	N ₂ O ₅	HNO ₃	Nitrate	NO ₃ ⁻



5.9 Exkurs: Der Autokatalysator

Heterogene Katalyse

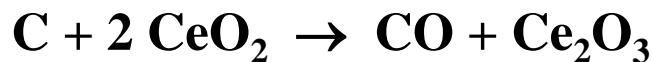
Autokatalysator Pd/Pt-Pigment
auf keramischen Substrat



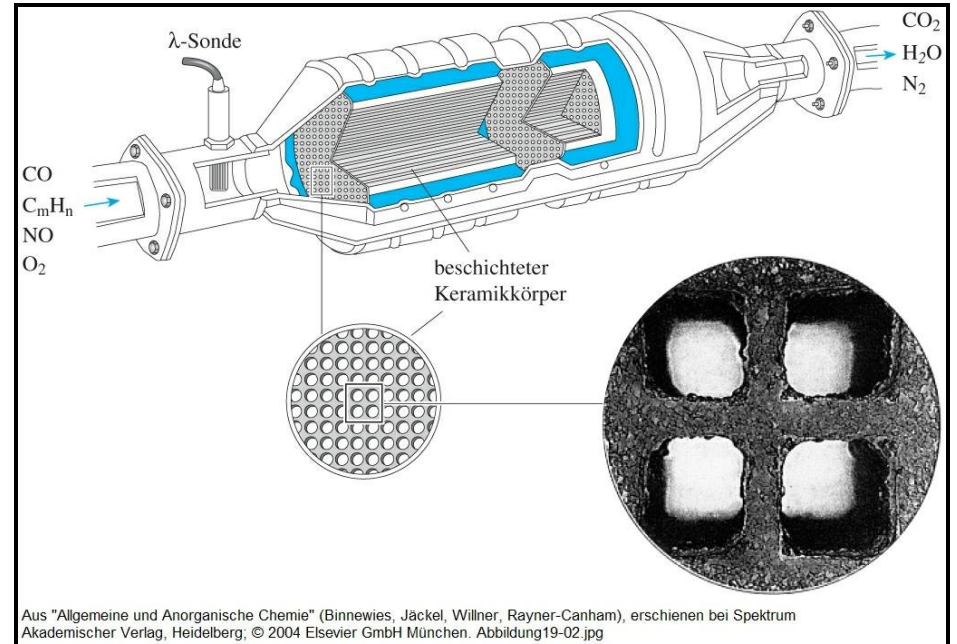
Sauerstoffregulation durch CeO_2



Verbrennung von Ruß durch CeO_2



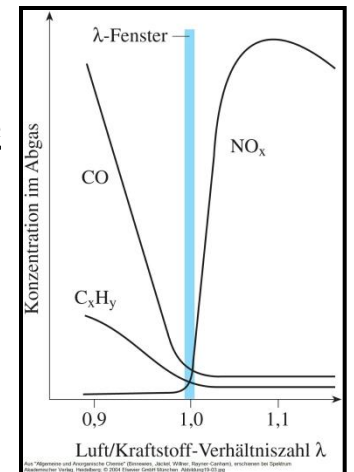
(Dieselfahrzeuge: Peugeot + Rhodia) \Rightarrow Sauerstoffionenleiter $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$



Sauerstoffmessung mittels der λ -Sonde

Elektrochemische Kette zur Messung
des O_2 -Partialdruckes im Katalysator

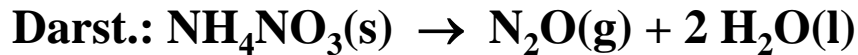
\Rightarrow Sauerstoffionenleiter $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$



5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Darstellung, Eigenschaften und Bedeutung der Oxide

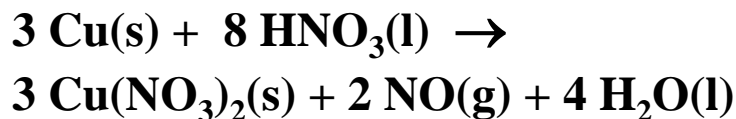
N₂O (Distickstoffoxid, Lachgas)



Eigenschaften: farblos, wenig reaktiv, isoelektronisch zu CO₂

Medizinische Bedeutung: Anästhetikum

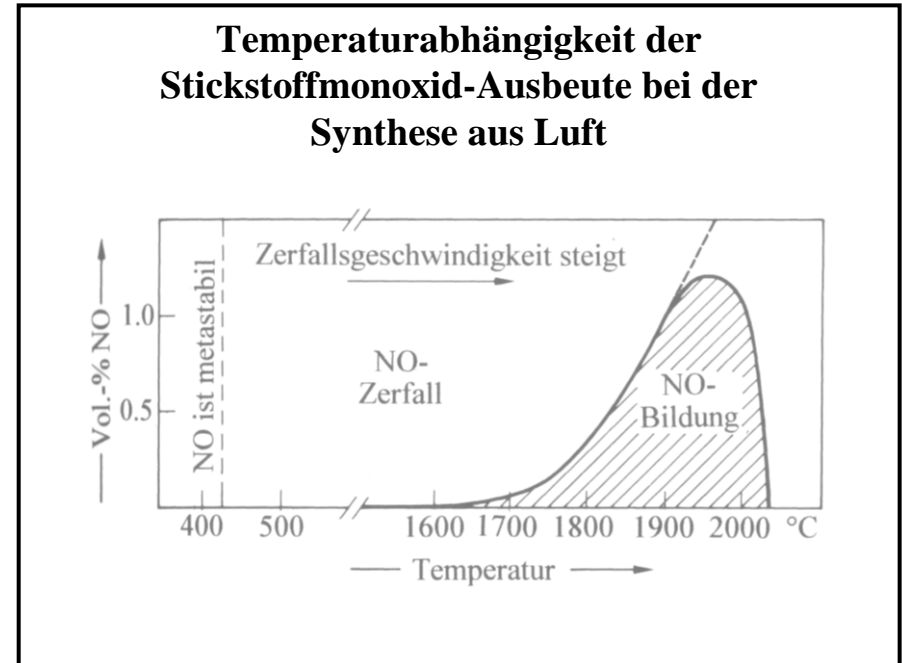
NO, N₂O₂ (Stickstoffmonoxid)



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

Biologische Bedeutung:

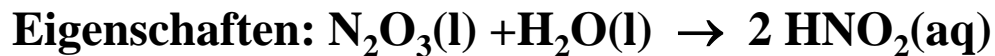
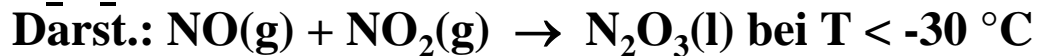
- Entspannt glattes Muskelgewebe, senkt den Blutdruck, löst Gebärmutterkontraktionen und Erektionen aus, unterstützt die Gedächtnis- und Magenfunktion (Neurotransmitter)
- NO-Quelle: Nitroglycerin (Herzmedikamente), Stickstoffmonoxid-Synthetase (aus Arg)



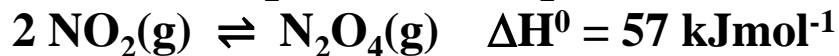
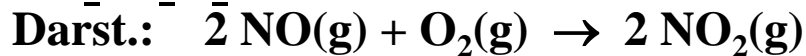
5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Darstellung, Eigenschaften und Bedeutung der Oxide

N₂O₃ (Distickstofftrioxid)



NO₂, N₂O₄ (Stickstoffdioxid)



Eigenschaften: braun, Radikal, saures Oxid,
disproportioniert in H₂O



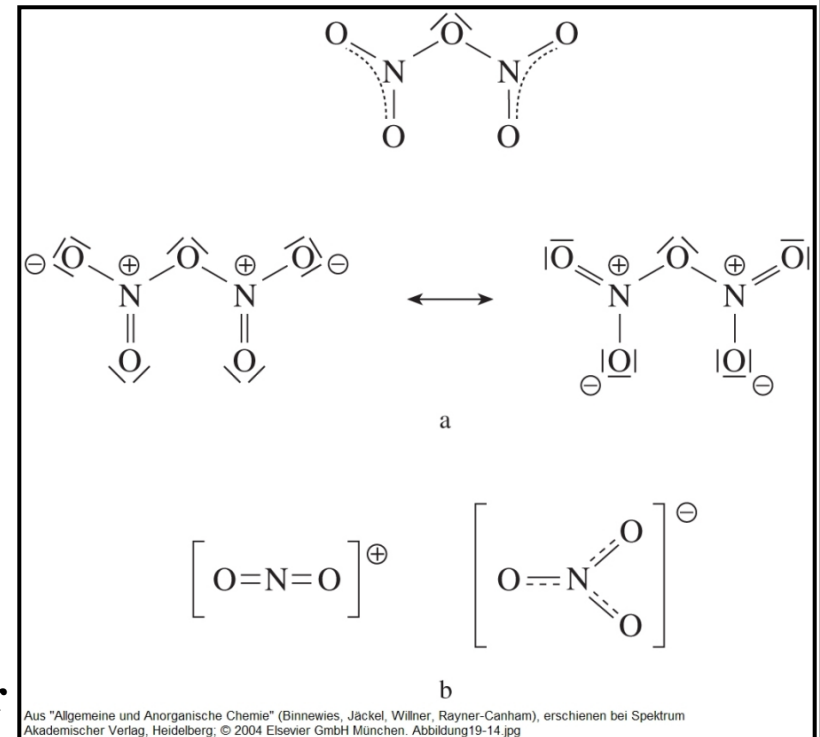
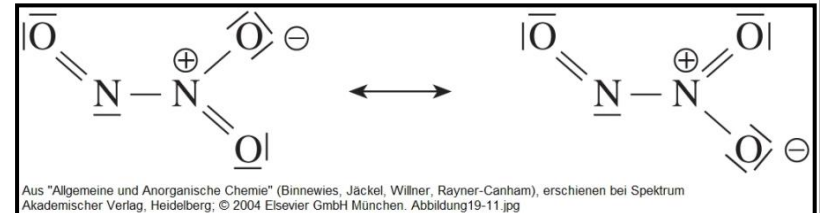
Bedeutung: Ozonbildung in der Troposphäre
(→ Allg. Chemie)

N₂O₅ (Distickstoffpentoxid)



Eigenschaften: Anhydrid der Salpetersäure

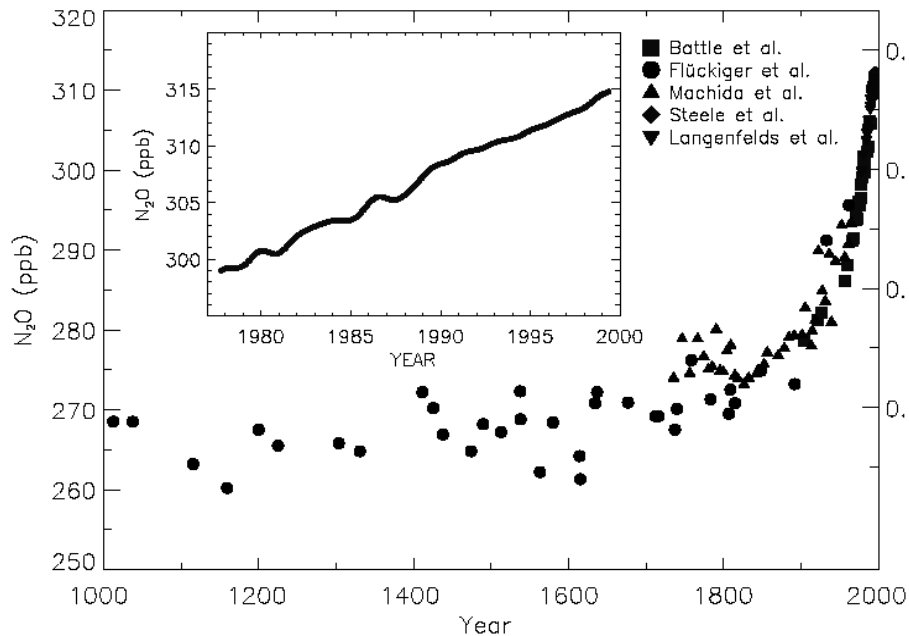
liegt im festen Zustand als $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ (Nitrylnitrat) vor



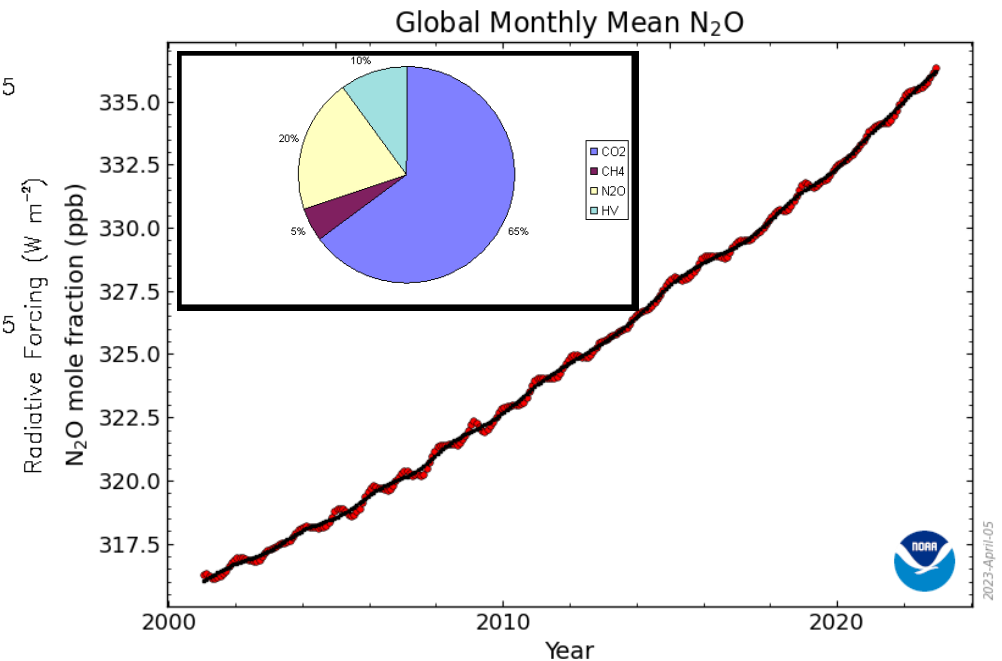
5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Bedeutung von N₂O (Distickstoffoxid, Lachgas)

- Vorläufer von NO_x in der Stratosphäre (Photochemie): $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$
- Treibhausgas (ca. 300mal effektiver als CO₂), heute ca. 340 ppb in der Atmosph.
- Herkunft: Mikrobielle Prozesse im Boden



Ref.: IPCC 2014

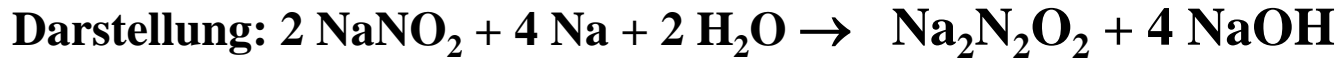


Ref.: Global Monitoring Laboratory 2023

5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

H₂N₂O₂ (Hyposalpetrige Säure)



Eigenschaften: instabil, N₂O ist nur formal das Anhydrid der H₂N₂O₂, schwache Säure

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

HNO₂ (Salpetrige Säure)



Eigenschaften:

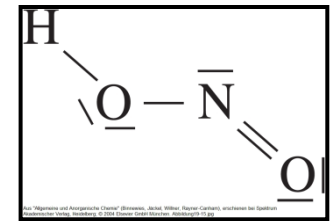
- Instabil und disproportioniert leicht
- Schwaches Oxidationsmittel: $2 \text{NO}_2^- + 2 \text{I}^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{NO} \uparrow + 6 \text{H}_2\text{O}$
- Reduktionsmittel: $5 \text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{NO}_3^- + 2 \text{Mn}^{2+}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

Bedeutung:

Nitrite als Konservierungsmittel (Nitritpökelsalz) \Rightarrow Bildung von NO

\Rightarrow verhindert Wachstum von Botulismus-Bakterien

\Rightarrow verhindert Oxidation des Fe²⁺ im Myoglobin zu Fe³⁺ durch Komplexbildung

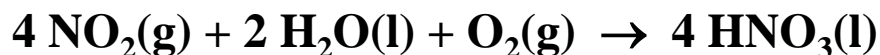
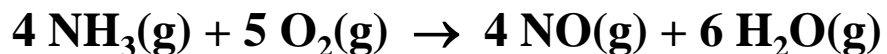


5.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

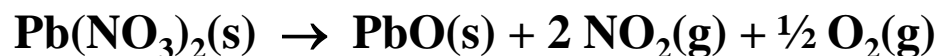
HNO₃ (Salpetersäure)

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:

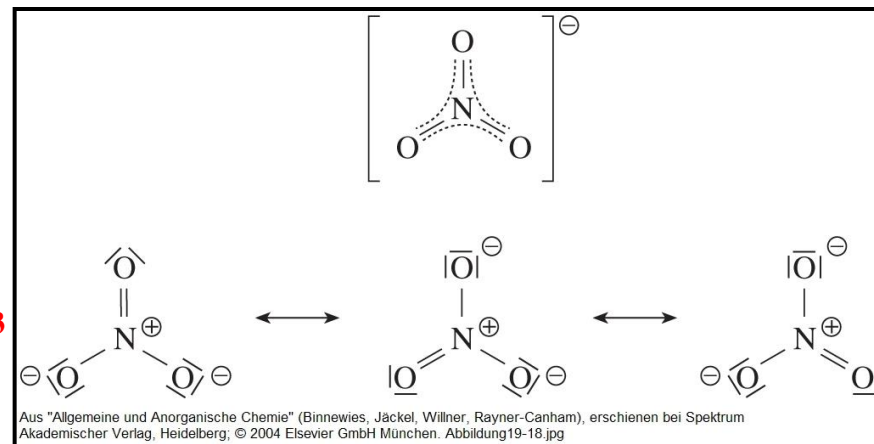


Bedeutung:

- Weltjahresproduktion ca. 30 Mio. t
- Zur Herstellung von Düngemitteln → **NH₄NO₃**
- Zur Sprengstoffherstellung als Nitriersäure



Krater bei der BASF 21.09.1921



5.10 Halogenverbindungen des Stickstoffs

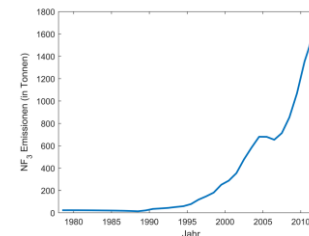
Binäre Stickstoffhalogenide

Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
NX₃ Stickstoff- trihalogenide	NF₃ farbloses Gas stabil	NCl₃ gelbes Öl explosiv	NBr₃ rote Kristalle explosiv	NI₃·NH₃ schwarze Kristalle explosiv
X₂N-NX₂ Distickstoff- tetrahalogenide	N₂F₄ farbloses Gas stabil	-	-	-
X-N=N-X Distickstoff- dihalogenide	trans-N₂F₂ cis-N₂F₂ farblose Gase	-	-	-
N=N=N-X Halogenazide	N₃F grünliches Gas	N₃Cl farbloses Gas	N₃Br orangerote Fl.	N₃I farbloser Feststoff

Treibhausgas NF₃

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 SiO₂



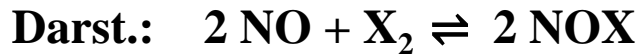
5.10 Halogenverbindungen des Stickstoffs

Stickstoffoxidhalogenide

Stickstoffoxidtrifluorid



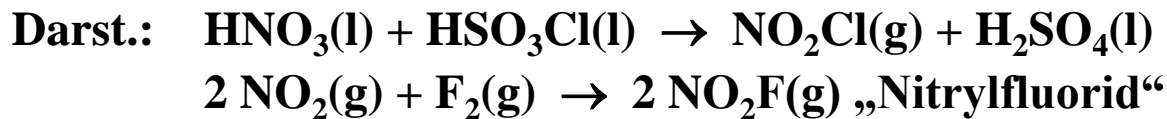
Nitrosylhalogenide NOX (X = F, Cl, Br)



Eigensch.:

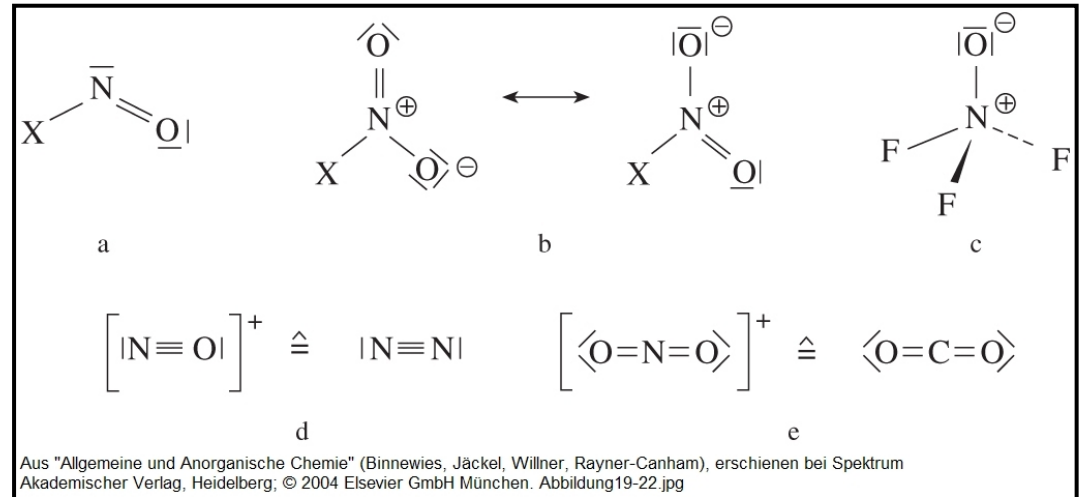
- $\text{NOX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HX}$
- $\text{NOCl}(\text{g}) + \text{SbCl}_5(\text{l}) \rightarrow \text{NO}^+[\text{SbCl}_6]^- (\text{s})$

Nitrylhalogenide NO₂X (X = F, Cl, Br)



Eigensch.:

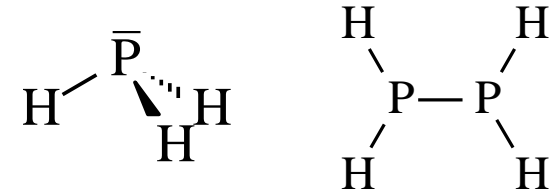
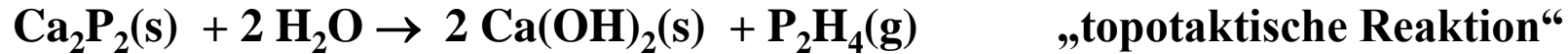
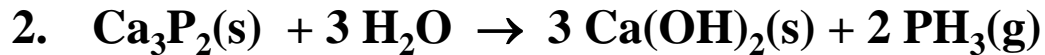
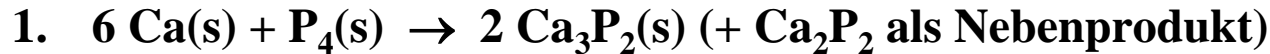
- $\text{NO}_2\text{F}(\text{g}) + \text{BF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2^+[\text{BF}_4]^- (\text{s})$



5.11 Phosphor/Wasserstoff-Verbindungen

Phosphan PH_3 und Diphosphan P_2H_4

Darstellung



Eigenschaften von 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 NH_3

Verwendung von 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 PH_3 durch Feuchtigkeit aus Zn und Ca_3P_2 entsteht

5.12 Oxide des Phosphors

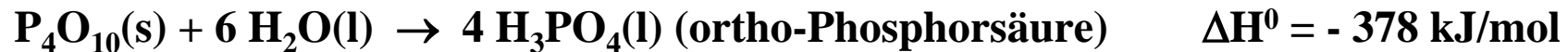
Von Bedeutung sind P_4O_6 und P_4O_{10}

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

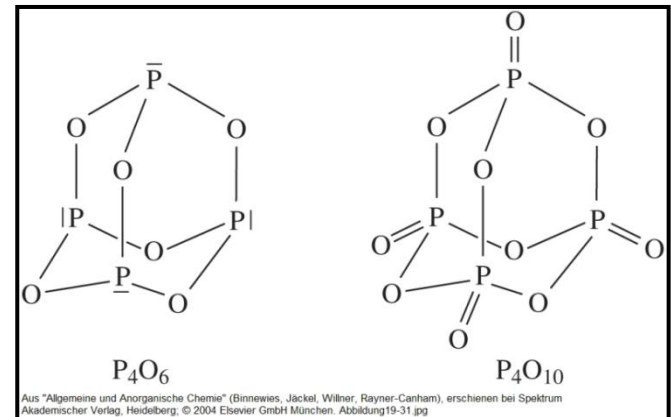
- Phosphoroxide reagieren heftig mit Wasser (Verwendung als Trocknungsmittel)



- Im Gegensatz zu N_2O_5 ist P_4O_{10} kein Oxidationsmittel

Strukturen

- Leiten sich vom P_4 ab
- Adamantanartige Käfige
- P_4S_{10} ist analog zu P_4O_{10} aufgebaut



5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

Phosphorsäure und Phosphate

Darstellung der Phosphorsäure

Technisch: Apatit \rightarrow $\text{P}_4(\text{s}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4(\text{l})$

Labor: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$

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

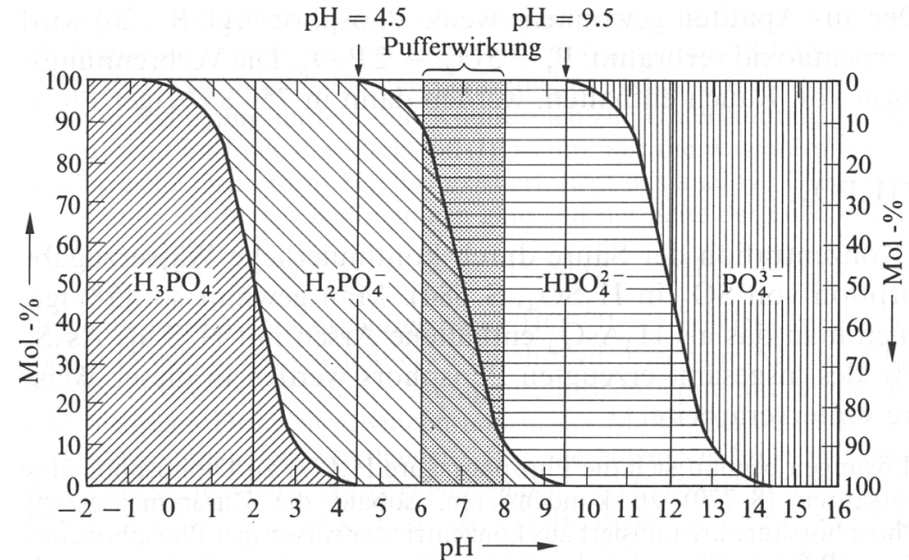
schwach alkalisch:

- Emulgator und Stabilisator in Lebens- und Futtermitteln: Na_2HPO_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: $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$, $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$, $\text{YPO}_4:\text{Ce}$, $\text{YPO}_4:\text{Bi}$, $\text{LuPO}_4:\text{Ce}$, ...

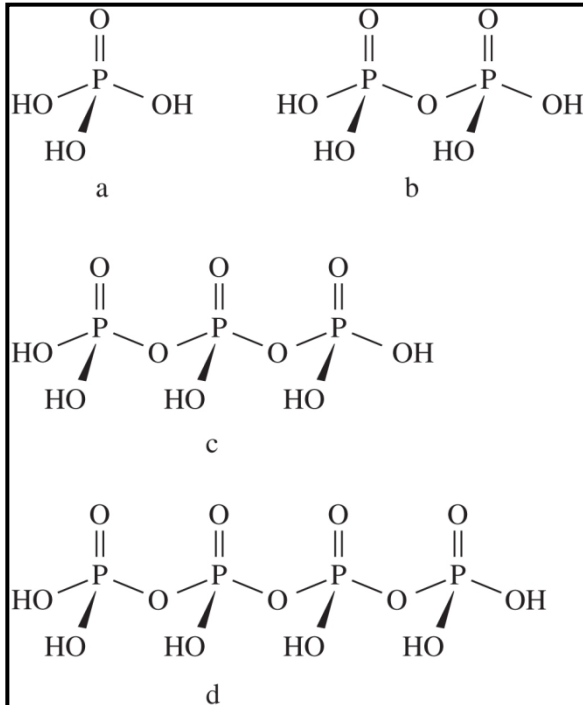
Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom pH-Wert in einer Phosphorsäure-(Phosphat)-Lösung



5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

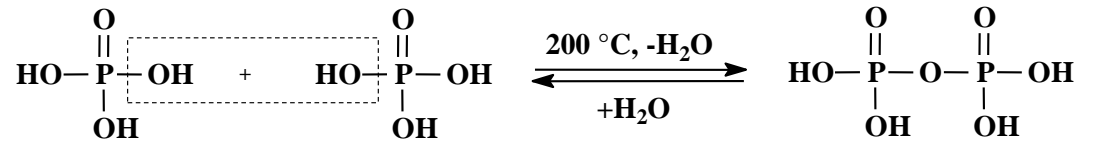
Kondensierte Phosphorsäuren und ihre Salze

Di-(b), Tri-(c), und Tetraphosphorsäure(d) entstehen beim Erhitzen von ortho- H_3PO_4 (a) auf über $200\text{ }^\circ\text{C}$ in einer stark endothermen Reaktion:



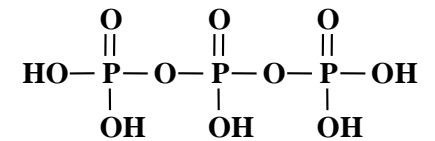
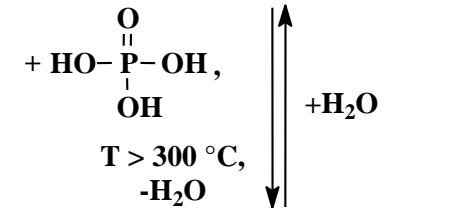
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung19-28.pg

Bildung der Di- und Triphosphorsäure



Monophosphorsäure
(Orthophosphorsäure)

Diphosphorsäure



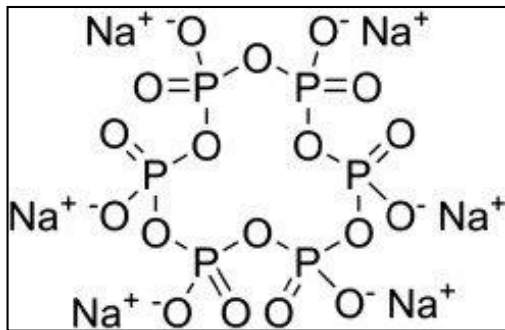
Triphosphorsäure

5.13 Sauerstoffsäuren des Phosphors

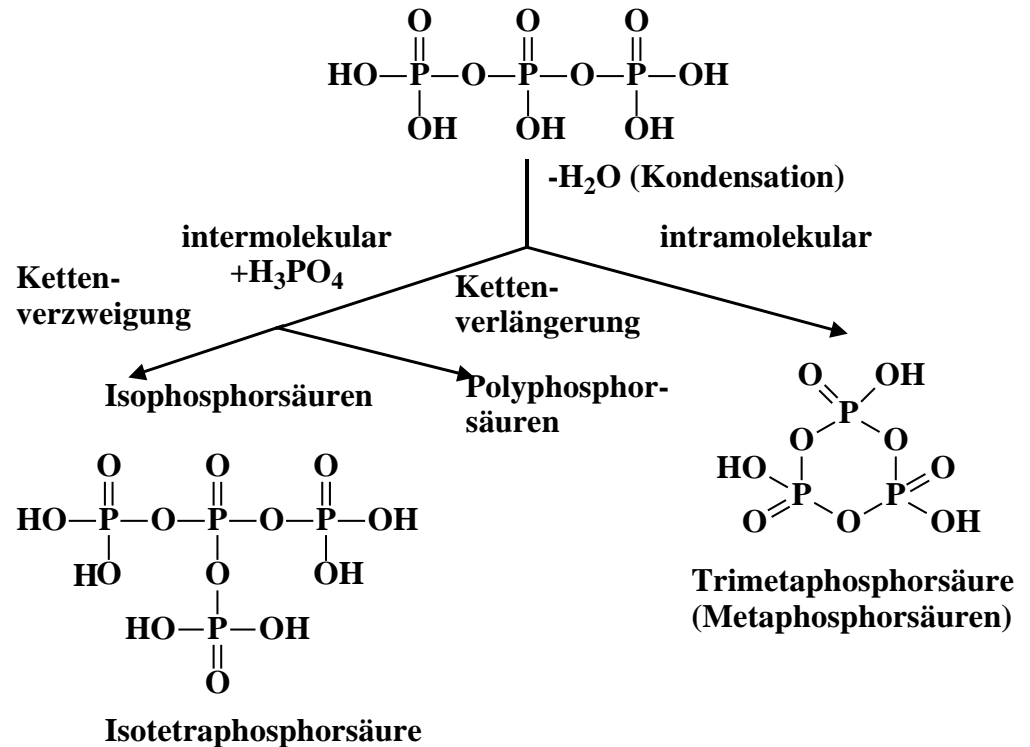
Kondensierte Phosphorsäuren und ihre Salze

Erhitzen der ortho- H_3PO_4 auf über $300\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu Polyphosphorsäuren mit linearen, Ultraphosphorsäuren mit verzweigten Ketten und Metaphosphorsäuren (HPO_3) mit ringförmigen Molekülen.

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



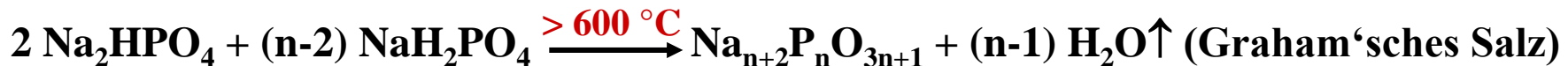
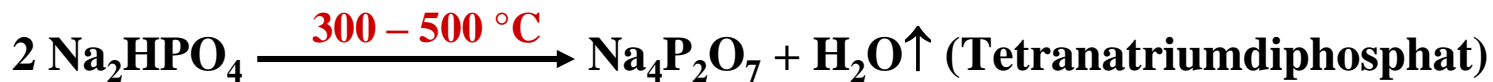
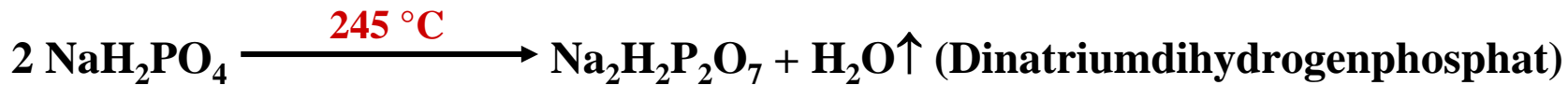
Oligo- und Polyphosphorsäuren



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

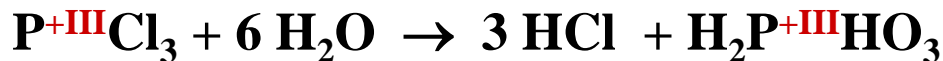
Phosphinsäure HPH_2O_2



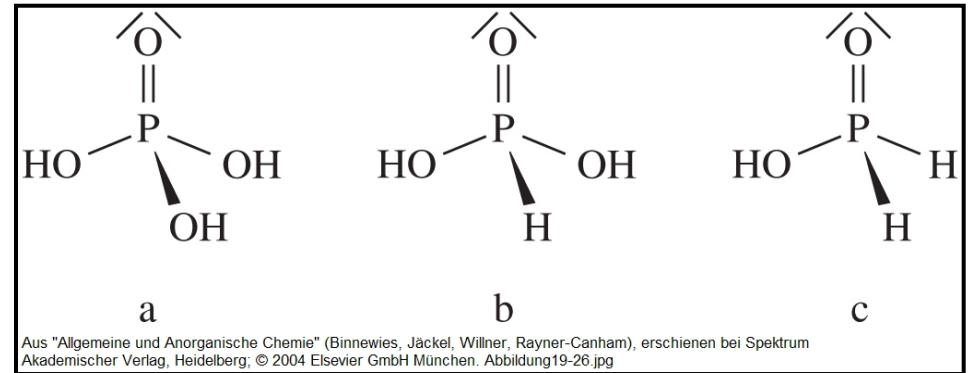
- Einbasige Säure \Rightarrow Phosphinate
- Sehr starkes Reduktionsmittel
- Disproportionierung beim Erwärmen:



Phosphonsäure H_2PHO_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:



5.15 Arsen, Antimon und Bismut

Wasserstoffverbindungen

- Die Stabilität der gasförmigen Hydride NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 nimmt mit steigender OZ ab: SbH_3 und BiH_3 sind thermisch instabil, Vorstufen für Halbleiterprod.
- Arsenhydrid (Arsan) AsH_3 ist ein farbloses, äußerst giftiges Gas ($T_b = -62\text{ °C}$)
Abscheidung als Arsen Spiegel (thermische Zersetzung bzw. unvollständige Oxidation mit Luftsauerstoff) wird zum Nachweis von As verwendet (→ **Marsh'sche Probe**)

Sauerstoffverbindungen

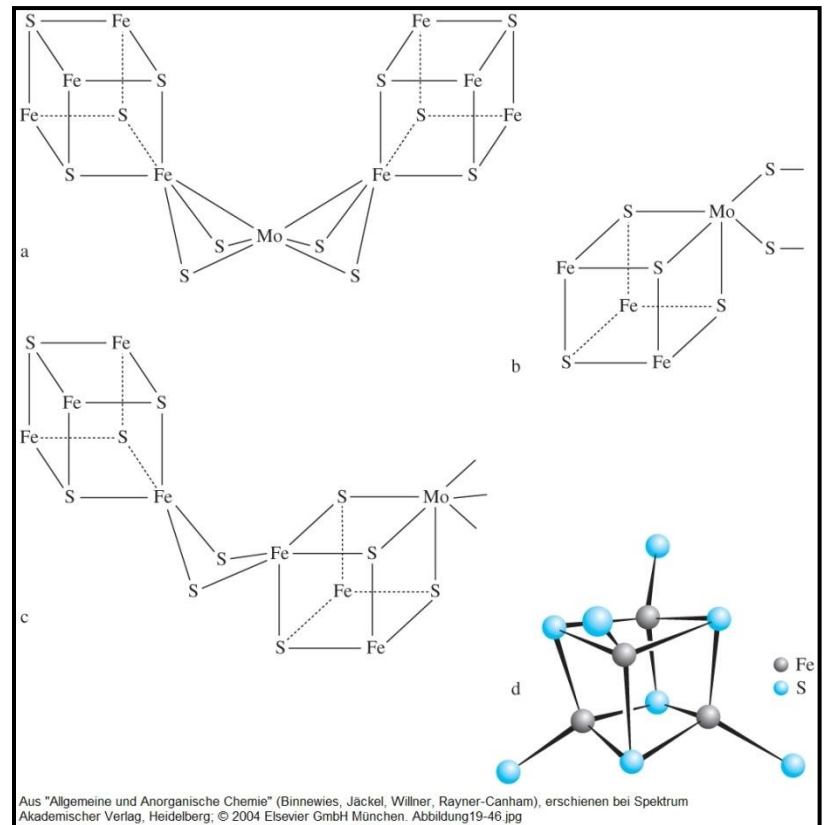
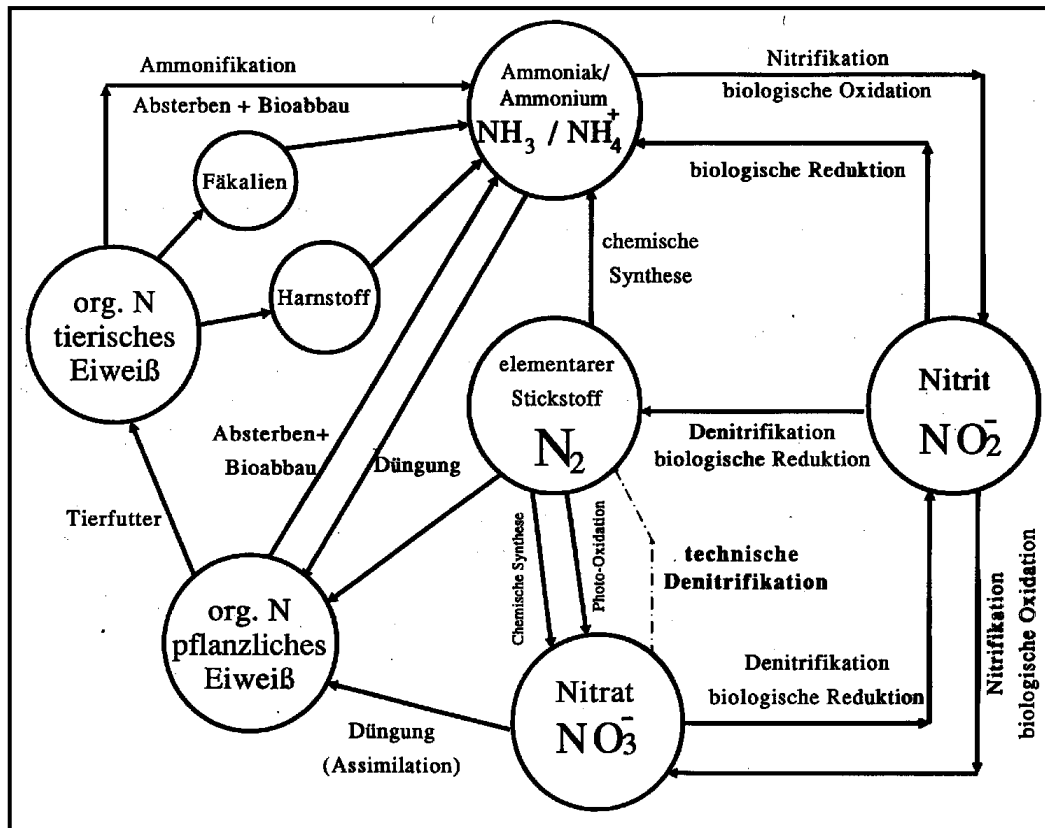
- Durch Verbrennung der Elemente:
$$2 \text{Me} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Me}_2\text{O}_3 \text{ (As}_2\text{O}_3 \text{ und Sb}_2\text{O}_3 \text{ zeigen Polymorphie)}$$
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_3$ (Arsenige Säure)
- Alle Verbindungen von As und Sb sind stark giftig!
- Bismutsalze neigen in Lösung zur Bildung der Bismutylgruppe $[\text{BiO}]^+$ und bilden dementsprechend BiOX -Verbindungen ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I, NO}_3$)
- 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



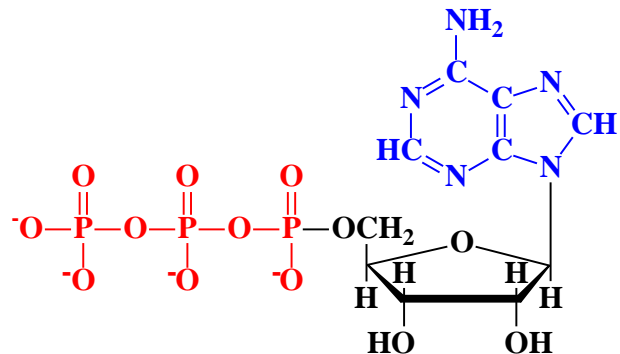
Jährliche Verluste der marinen Biosphäre durch Sedimentation am Meeresgrund $\sim 15 \cdot 10^6 \text{ t}$
Jährlicher Abbau an Phosphatmineralien $\sim 75 \cdot 10^6 \text{ t}$ → Eutrophierung von Gewässern

5.16 Biologische Aspekte

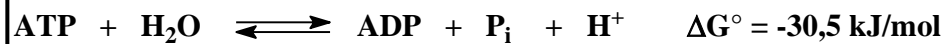
Phosphate

- 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

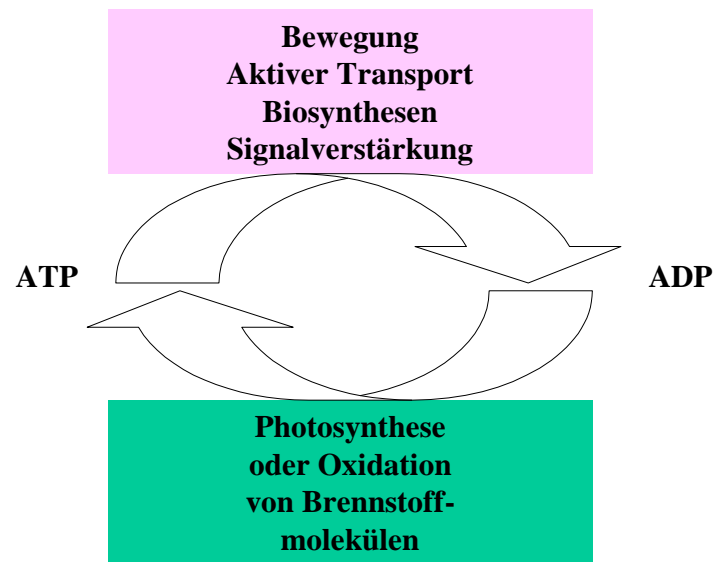
ATP (Adenosintriphosphat) ist der universelle Energiespeicher in biologischen Systemen



Triphosphateinheit mit zwei Phosphorsäureanhydridbindungen Ribose Adenin



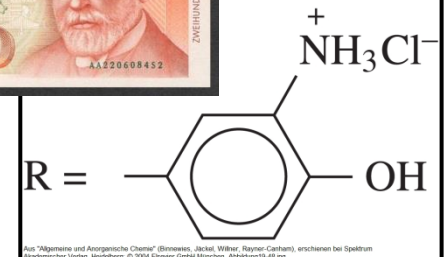
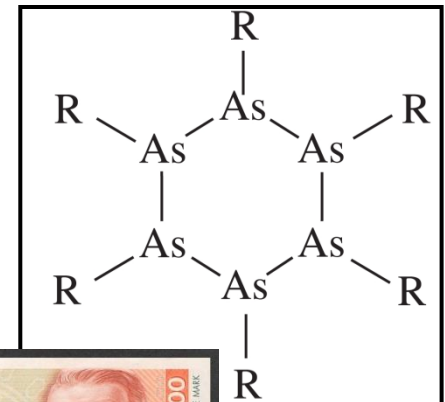
ATP wird kontinuierlich gebildet und verbraucht



5.16 Biologische Aspekte

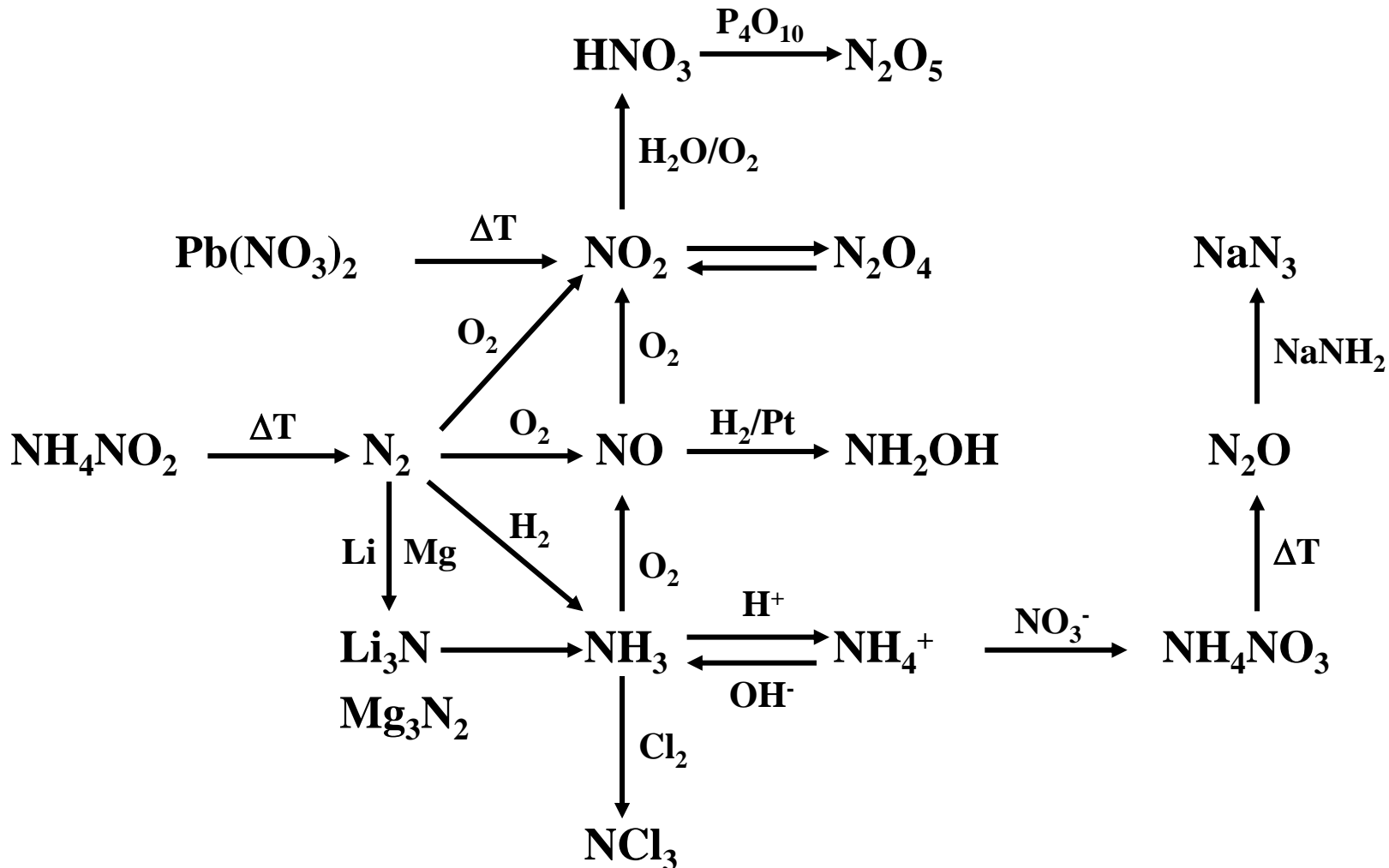
Arsen

- 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

