

## Die Elemente der V. Hauptgruppe

Die Elemente der V. Hauptgruppe (N, P, As, Sb, Bi) haben die Valenzelektronenkonfiguration  $n s^2 p^3$ .

Der Metallcharakter nimmt innerhalb der Gruppe nach unten hin zu: Stickstoff ist ein typisches Nichtmetall, Bismut ein typisches Metall. Die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon kommen in metallischen und nichtmetallischen Modifikationen vor (*Allotropie*).

Die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe +5 nimmt von oben nach unten ab.  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  ist im Gegensatz zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ein starkes Oxidationsmittel.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ist im Gegensatz zu  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ein starkes Reduktionsmittel.

Die dreiwertigen Oxide  $\text{E}_2\text{O}_3$  von N, P und As reagieren in wässriger Lösung sauer,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  ist amphoter und  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  basisch.

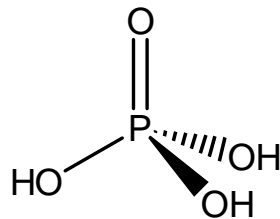
Schlüsse auf das chemische Verhalten können aus der Valenzelektronenkonfiguration gezogen werden:

- Durch *Aufnahme von drei Elektronen entstehen edelgaskonfigurierte Anionen  $E^{3-}$* . Sie liegen in salzartigen Verbindungen wie  $Li_3N$ ,  $Mg_3N_2$  oder  $Ca_3P_2$  vor.
- Die *zur Hälfte besetzten p-Orbitale der Valenzschale können drei andere Atome bzw. Atomgruppen kovalent binden ( $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsCl_3$ )*. Je nach der Elektronegativität des Partners ist die Oxidationsstufe des Zentralatoms dann  $-3$  ( $NH_3$ ) oder  $+3$  ( $PCl_3$ ).

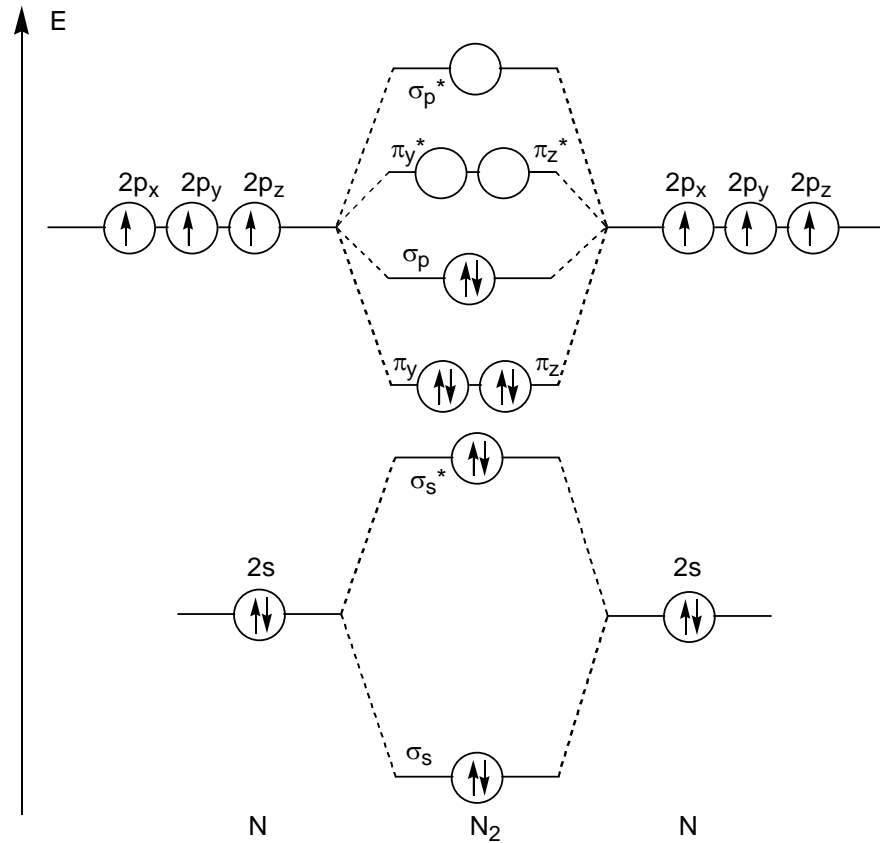
- Von den „Kationen“  $E^+$  ( $E = N, P, As$ ), die isoelektronisch mit den Atomen der Elemente der 4. HG sind, leiten sich die *tetraedrischen Spezies*  $EH_4^+$  und  $ER_4^+$  ab. Wie bei den binären Wasserstoffverbindungen der Kohlenstoffgruppe sinkt die Stabilität der Kationen  $EH_4^+$  mit steigender Ordnungszahl stark ab.

Die Verfügbarkeit leerer d-Orbitale bei Phosphor und den höheren Homologen hat folgende Konsequenzen:

- In Kombination mit stark elektronegativen Partnern kann die Promotionsenergie zum Valenzzustand ( $n \text{ sp}^3\text{d}$ )<sup>5</sup> aufgebracht werden. Damit eröffnet sich die Möglichkeit zur *Oktettaufweitung und zur Bildung von fünf kovalenten Bindungen* ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ).
- $d_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkungen stabilisieren das mit  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung beschreibbare  $\sigma$ -Bindungssystem, z.B. in der Phosphorsäure.

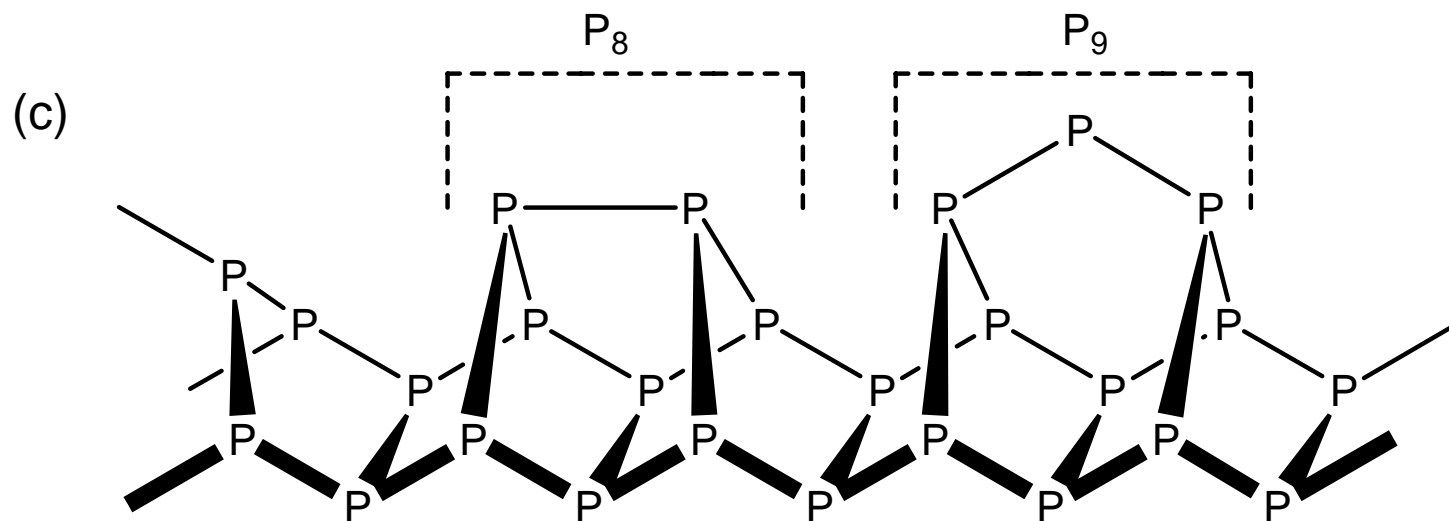
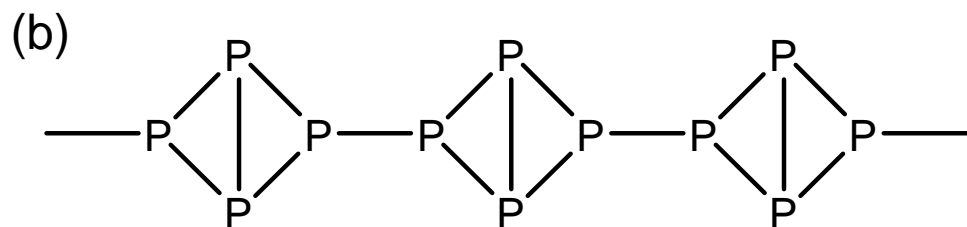
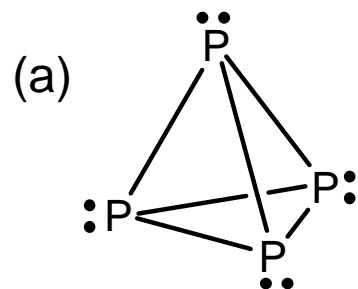


# Das Element Stickstoff



Die Bindungsenergie der N-N-Dreifachbindung beträgt 946 kJ/mol.  
Stickstoff ist gegenüber O<sub>2</sub> thermodynamisch stabil und kinetisch inert.

# Das Element Phosphor



# Verbrennung von Phosphor an der Luft



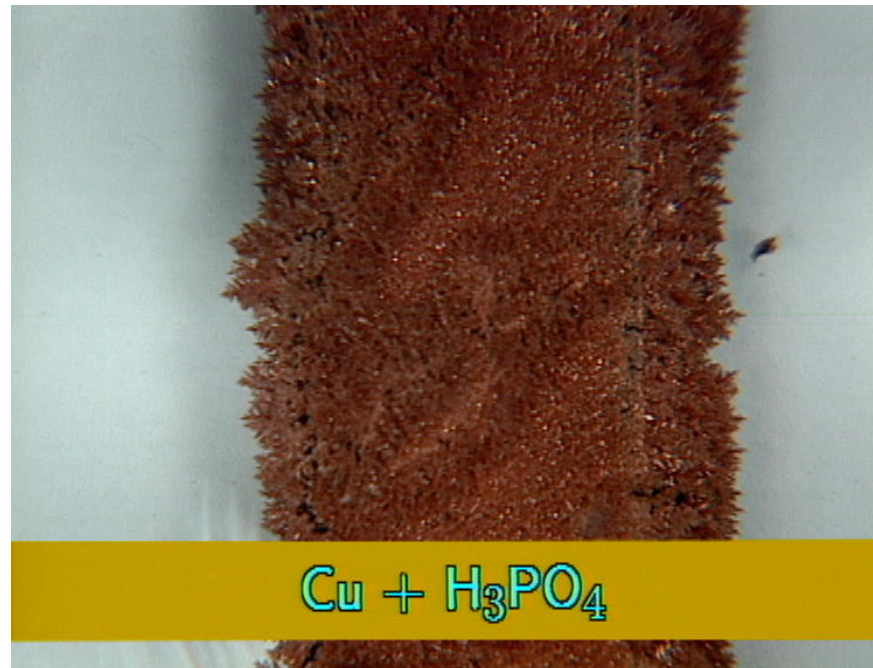
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&exnum=71>

# Umsetzung von rotem Phosphor mit Brom



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&exnum=73>

# Kupferabscheidung auf weissem Phosphor

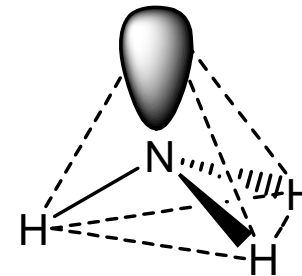
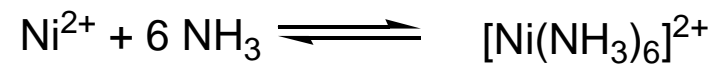
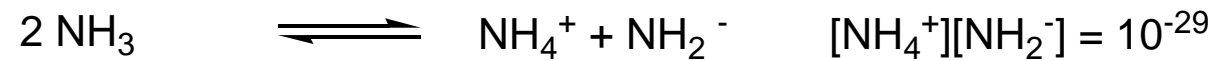
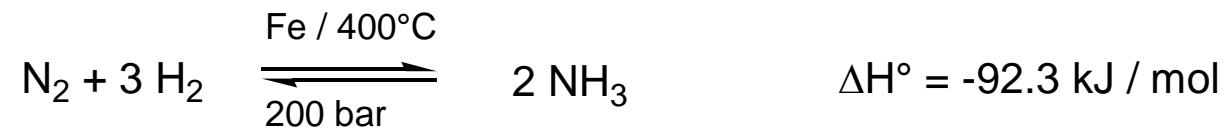


<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=118>

Name	Summenformel	Ox.-Zahl des Stickstoffs	Valenzstrichformel
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	-3	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{:N} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Hydrazin	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-2	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$
Diimin	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-1	$\text{H} - \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{N}} - \text{H}$
Stickstoff	N <sub>2</sub>	0	$\ddot{\text{N}} \equiv \ddot{\text{N}}$
Distickstoffmonoxid (Lachgas)	N <sub>2</sub> O	+1	$\ominus \quad \oplus \\ \ddot{\text{N}} = \text{N} = \ddot{\text{O}}$
Stickstoffmonoxid	NO	+2	$\cdot \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}$
Salpetrige Säure	HNO <sub>2</sub>	+3	$\text{H} - \ddot{\text{O}} - \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}$
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	+4	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot \text{O} \quad \text{O} \ominus \end{array}$
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	+5	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \ominus \end{array}$

# Ammoniak

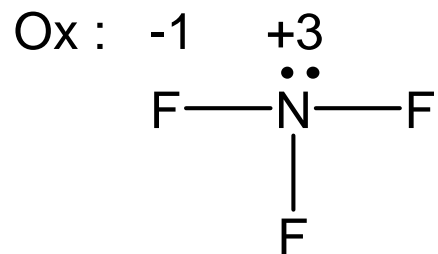
Haber-Bosch-Verfahren:



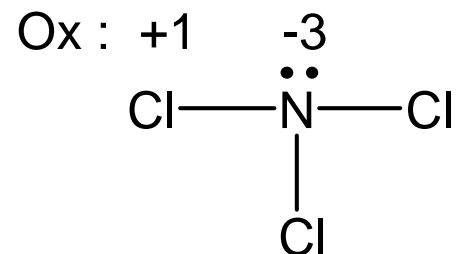
## Stickstoffhalogenide



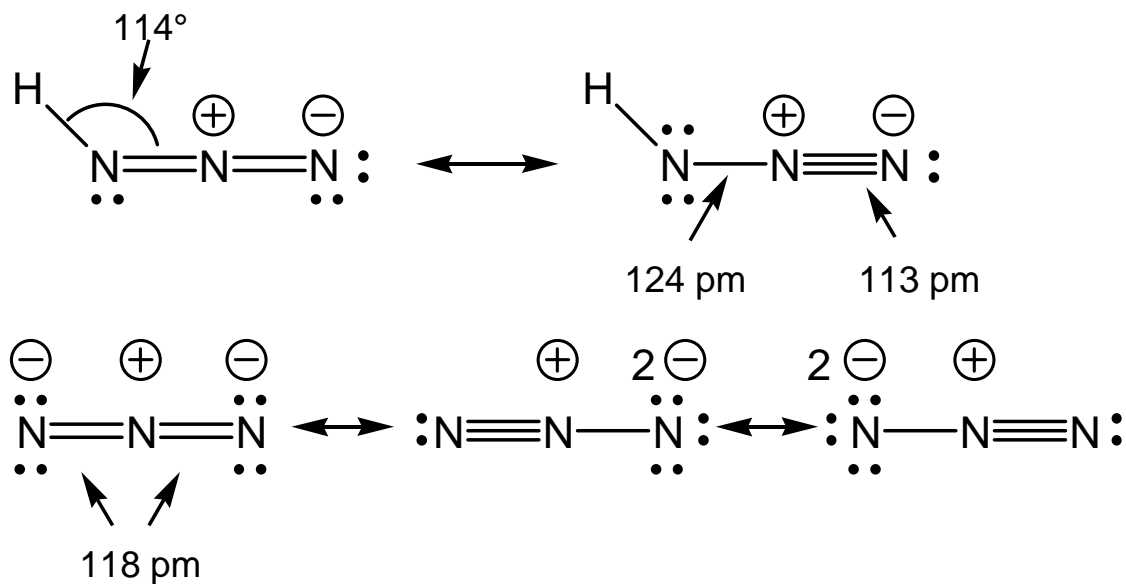
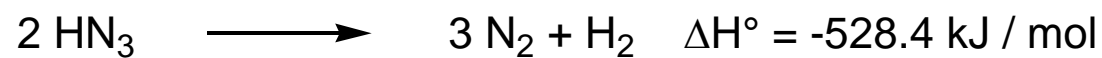
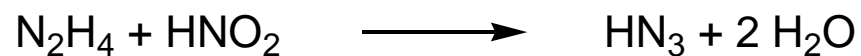
EN: 4.0    3.1



EN: 3.0    3.1

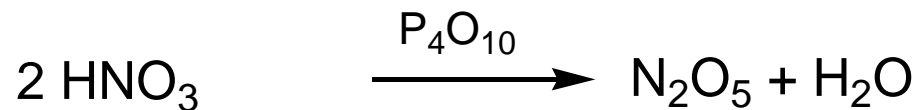
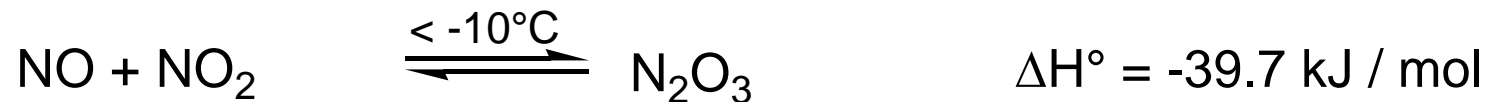
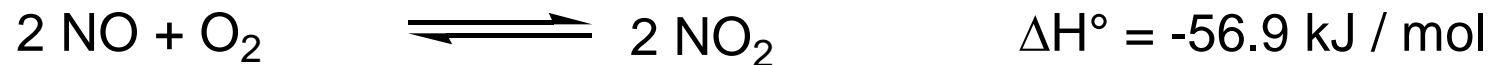
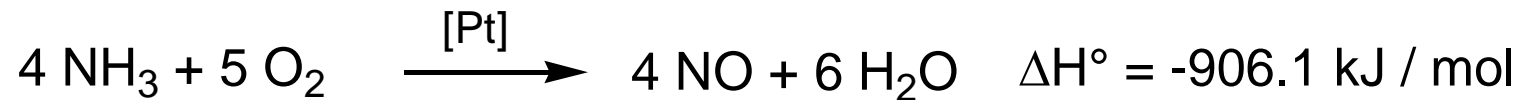


# Stickstoffwasserstoffsäure

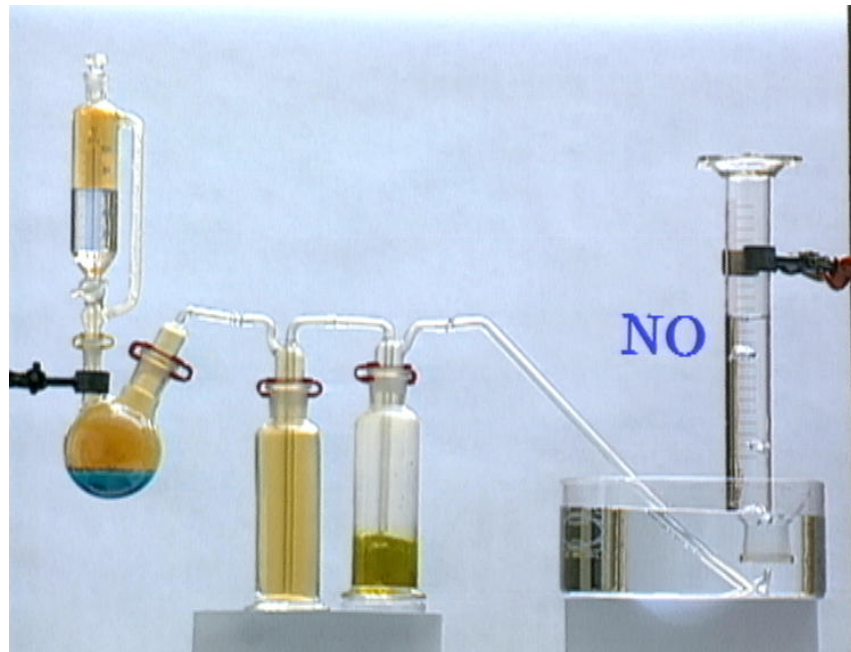


Mittlere Bindungslängen:	N—N	140 pm
	N=N	120 pm
	N≡N	110 pm

## Stickstoffoxide

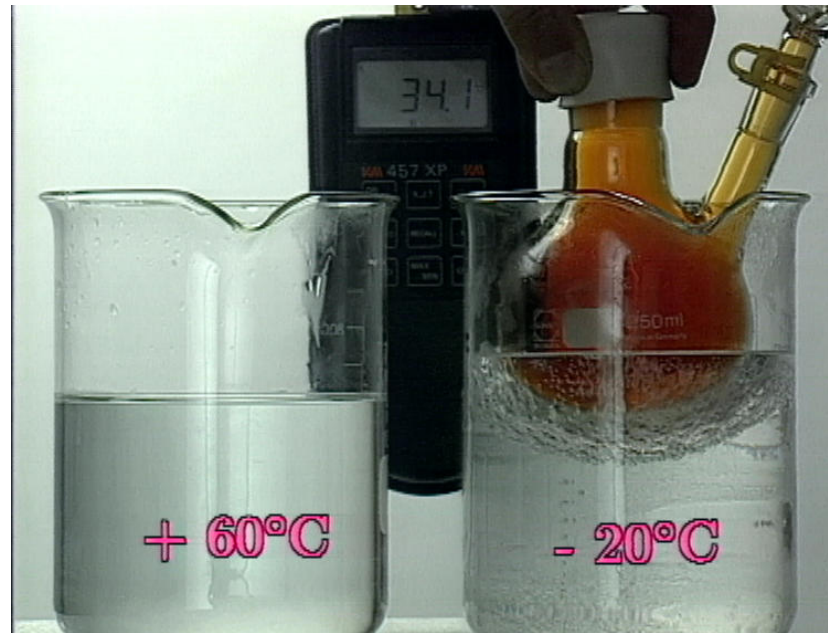


# Herstellung von NO



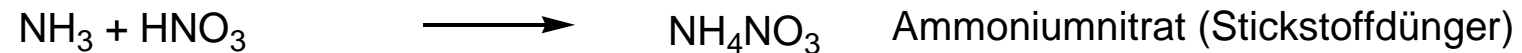
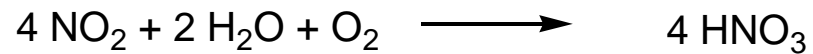
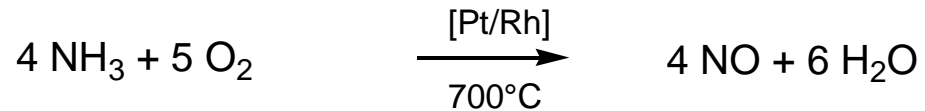
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=53>

# Gleichgewicht $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$



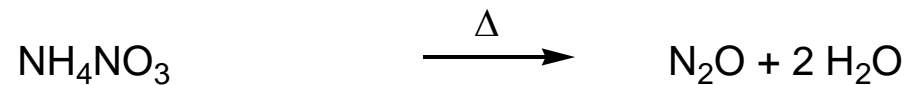
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=61>

## Salpetersäure

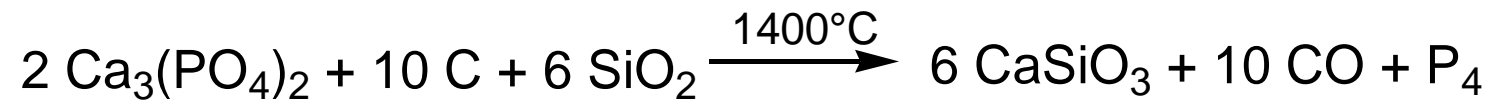


80% der Salpeterproduktion werden zu Düngemitteln verarbeitet.

**Achtung: Ammoniumnitrat ist auch ein Sprengstoff!**



## Herstellung und Reaktivität von weissem Phosphor



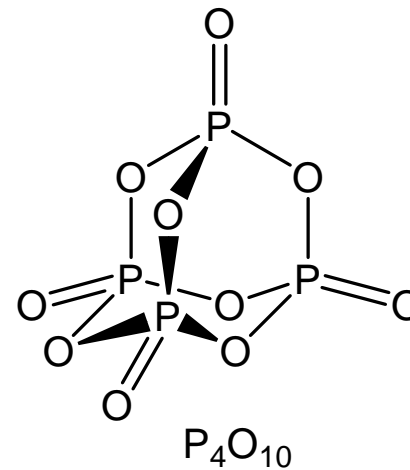
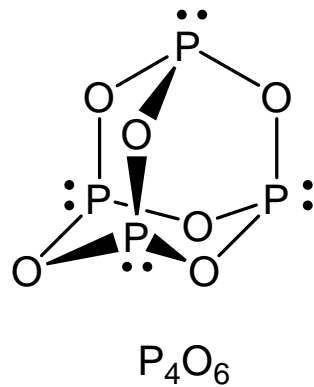
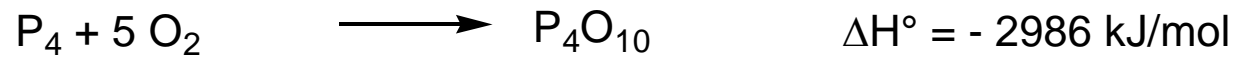
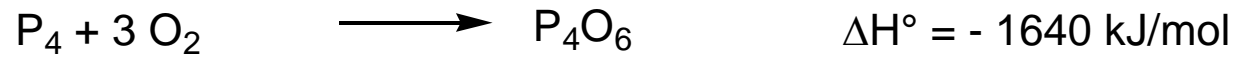
$$\Delta H^\circ = +3084 \text{ kJ/mol}$$



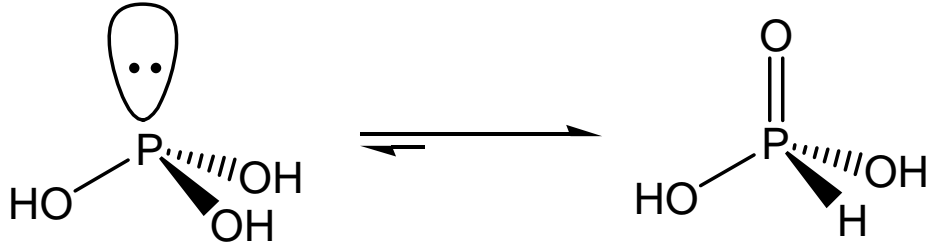
$$\Delta H^\circ = -2986 \text{ kJ/mol}$$



# Phosphoroxide und Phosphorsäuren

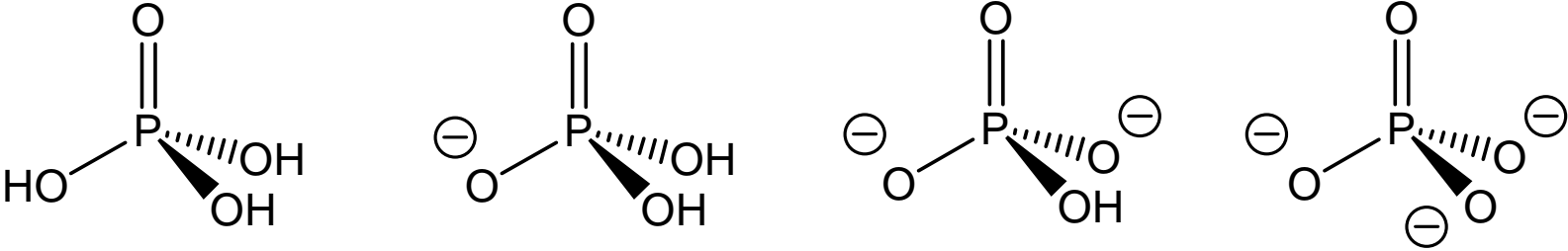


# Phosphorsäuren und Phosphate



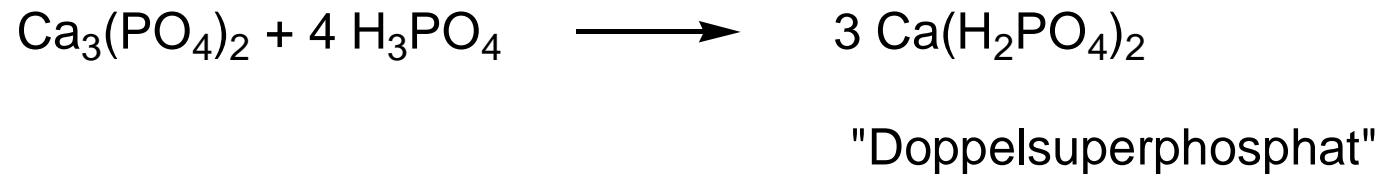
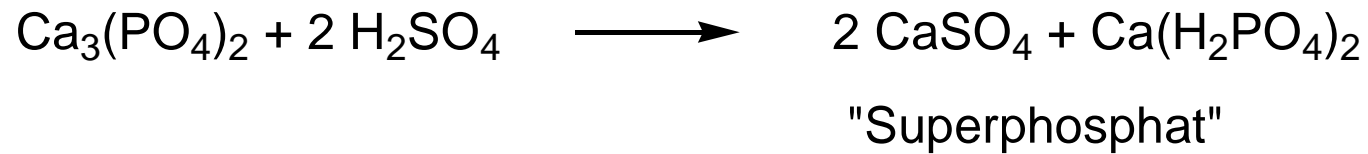
Phosphorige Säure  
(pyramidal)

Phosphonsäure  
(tetraedrisch)

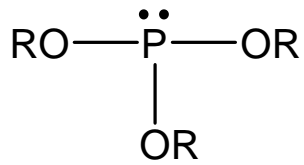


Phosphorsäure

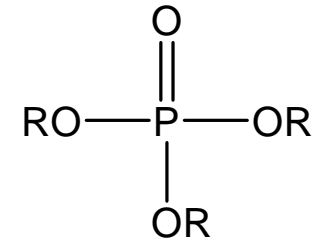
## Phosphatdüngemittel



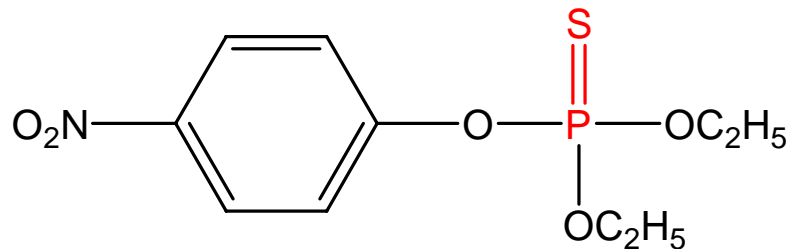
# Phosphororganische Verbindungen



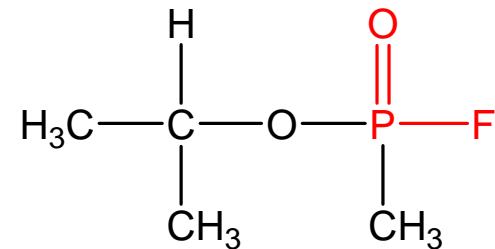
Phosphonsäureester



Phosphorsäureester



**Parathion**  
(Insektizid, Pflanzenschutzmittel)



**Sarin**  
(chemischer Kampfstoff)  
"Nervengas"