

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. Bi_2O_5 ist im Gegensatz zu P_4O_{10} ein starkes Oxidationsmittel. H_3PO_3 ist im Gegensatz zu $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ein starkes Reduktionsmittel.

Die dreiwertigen Oxide E_2O_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.

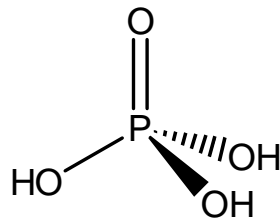
Schlüsse auf das chemische Verhalten können aus der Valenzelektronenkonfiguration gezogen werden:

- 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).

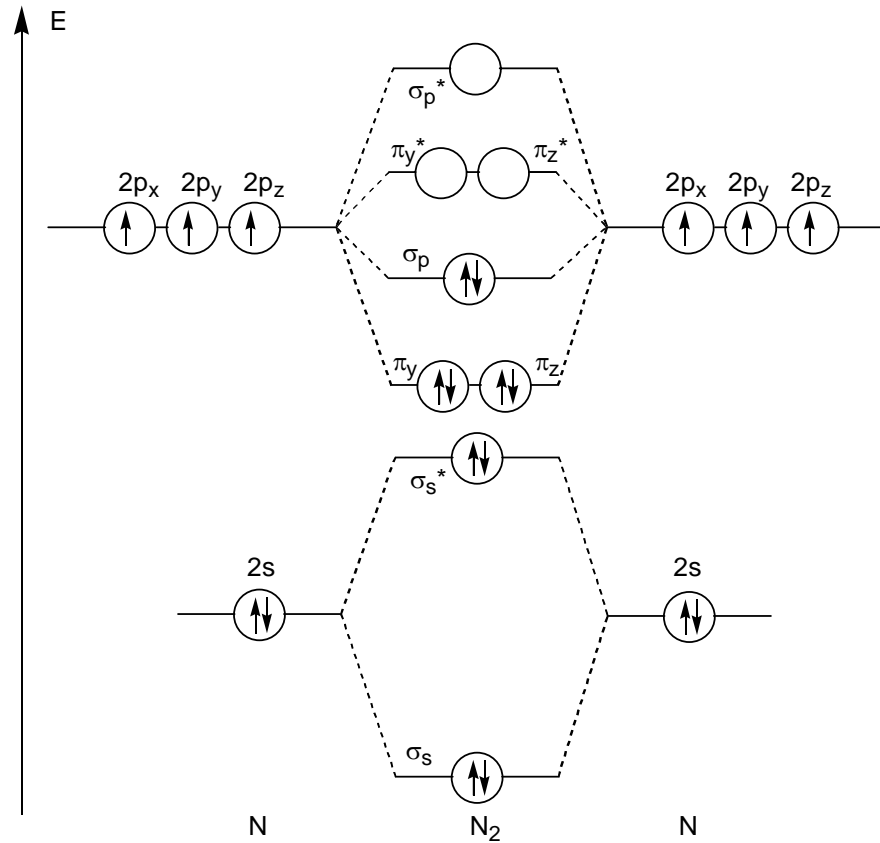
- Von den „Kationen“ E^+ ($E = N, P, As$), die isoelektronisch mit den Atomen der Elemente der 4. HG sind, leiten sich die *tetraedrischen Spezies* EH_4^+ und ER_4^+ ab. Wie bei den binären Wasserstoffverbindungen der Kohlenstoffgruppe sinkt die Stabilität der Kationen EH_4^+ mit steigender Ordnungszahl 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 $(n \text{ sp}^3\text{d})^5$ aufgebracht werden. Damit eröffnet sich die Möglichkeit zur *Oktettaufweitung und zur Bildung von fünf kovalenten Bindungen* (PCl_5 , AsF_5 , SbCl_5).
- d_π - p_π -Wechselwirkungen stabilisieren das mit sp^3 -Hybridisierung beschreibbare σ -Bindungssystem, z.B. in der Phosphorsäure.

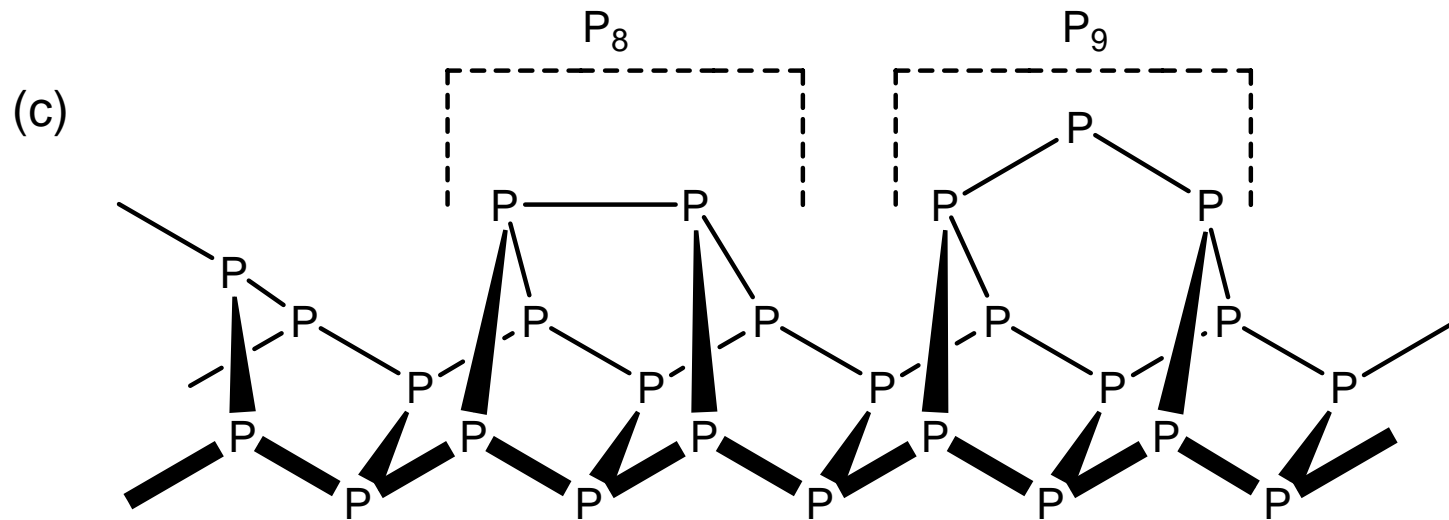
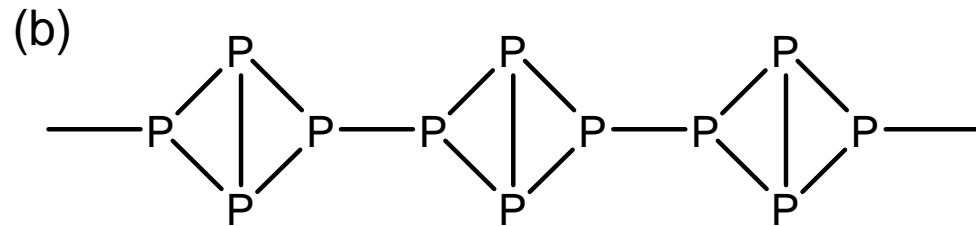
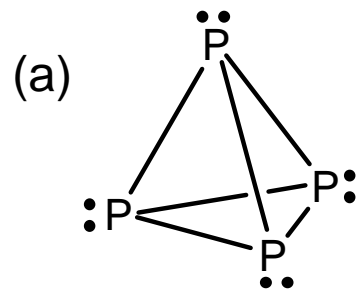


Das Element Stickstoff



Die Bindungsenergie der N-N-Dreifachbindung beträgt 946 kJ/mol.
Stickstoff ist gegenüber O_2 thermodynamisch stabil und kinetisch inert.

Das Element Phosphor



Verbrennung von Phosphor an der Luft



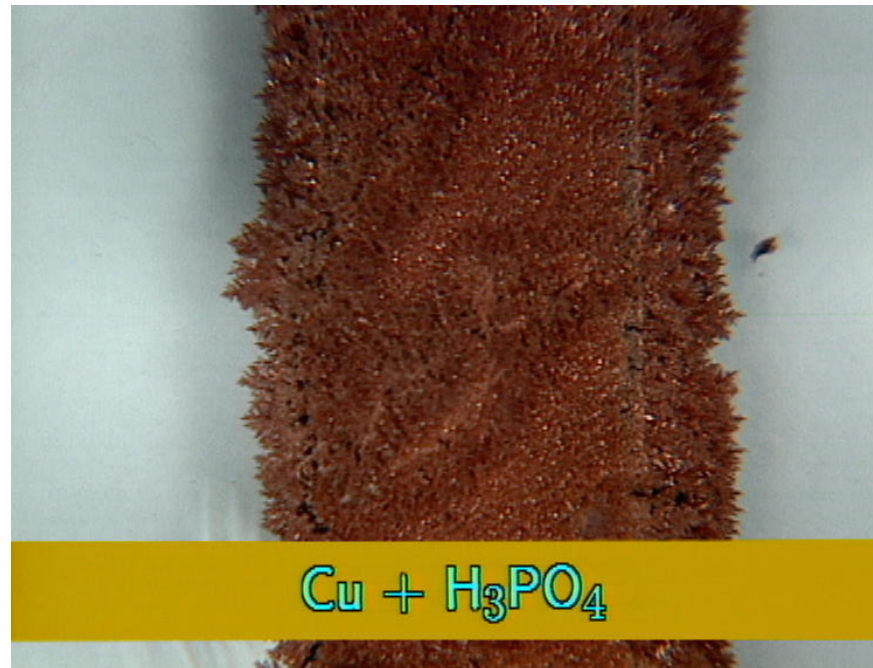
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=71>

Umsetzung von rotem Phosphor mit Brom



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

Kupferabscheidung auf weissem Phosphor

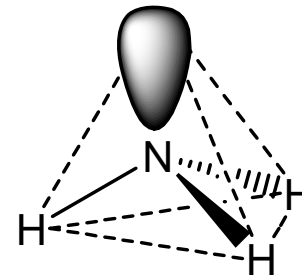
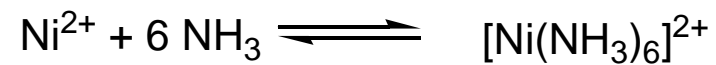
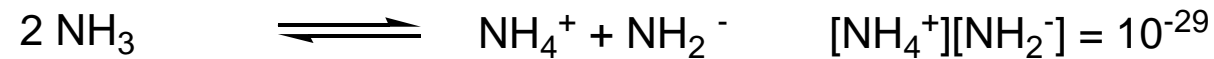
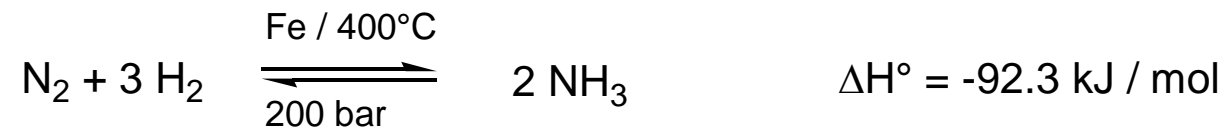


<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=118>

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

Ammoniak

Haber-Bosch-Verfahren:

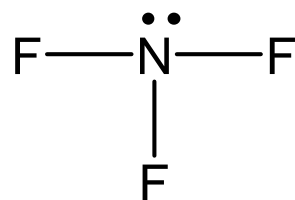


Stickstoffhalogenide



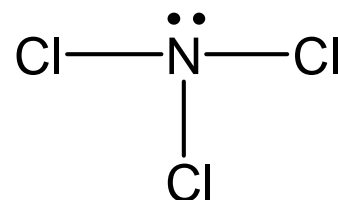
EN: 4.0 3.1

Ox : -1 +3

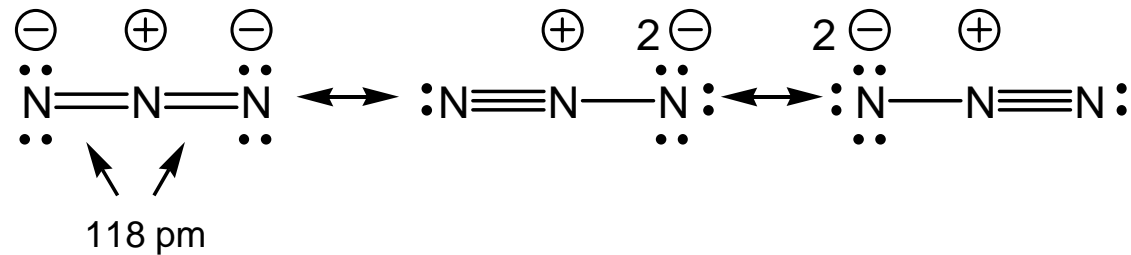
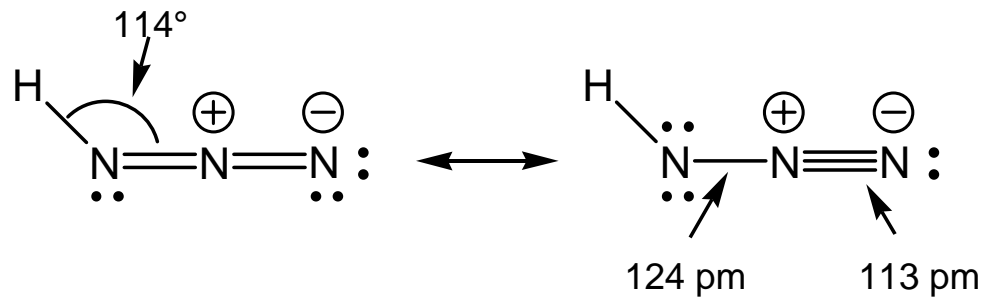
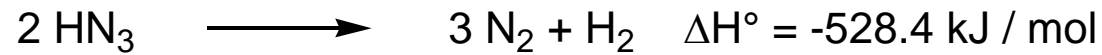


EN: 3.0 3.1

Ox : +1 -3

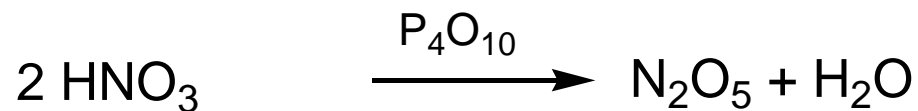
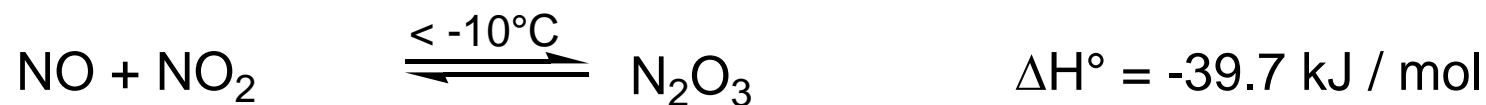
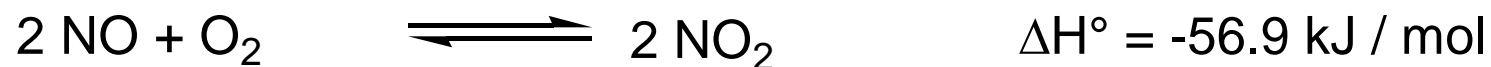
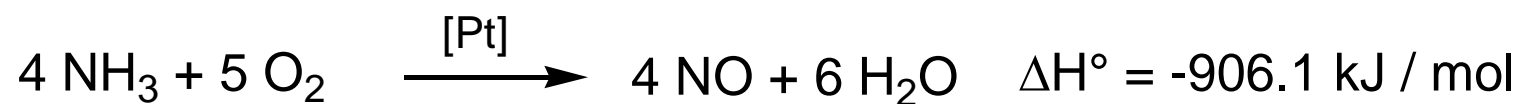


Stickstoffwasserstoffsäure

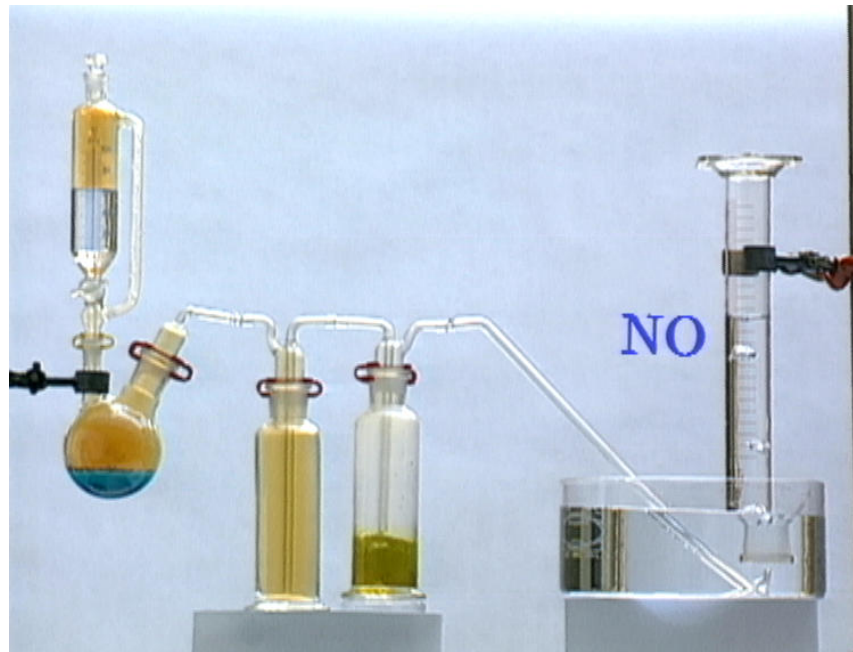


| | | |
|--------------------------|-----|--------|
| Mittlere Bindungslängen: | N—N | 140 pm |
| | N=N | 120 pm |
| | N≡N | 110 pm |

Stickstoffoxide

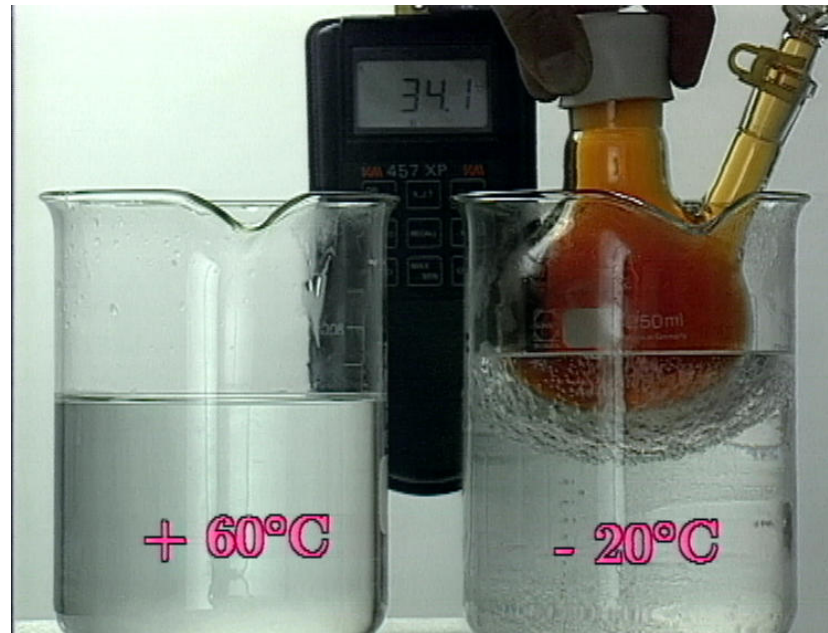


Herstellung von NO



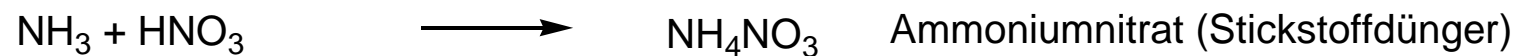
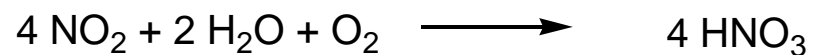
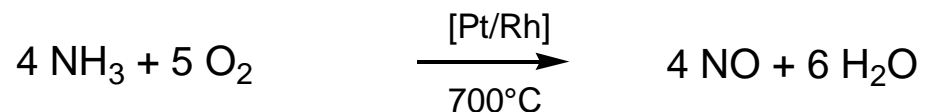
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=53>

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



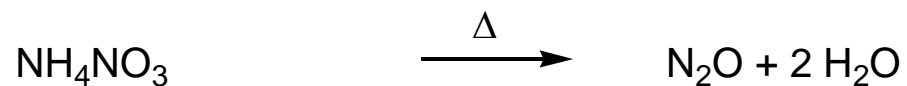
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=61>

Salpetersäure

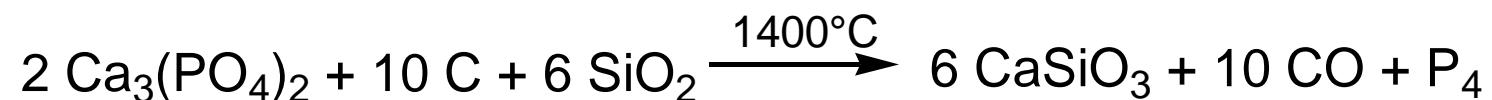


80% der Salpeterproduktion werden zu Düngemitteln verarbeitet.

Achtung: Ammoniumnitrat ist auch ein Sprengstoff!



Herstellung und Reaktivität von weissem Phosphor



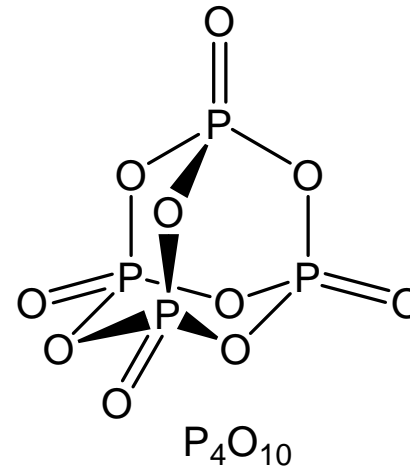
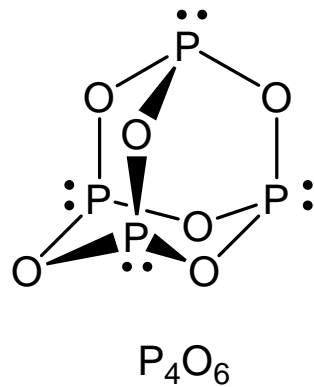
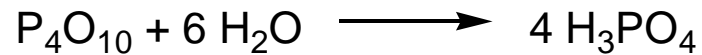
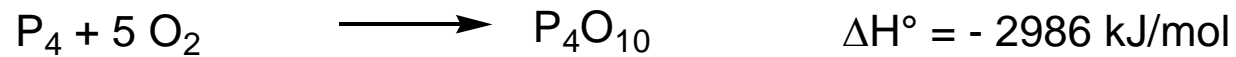
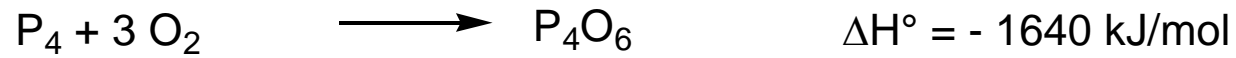
$$\Delta H^\circ = +3084 \text{ kJ/mol}$$



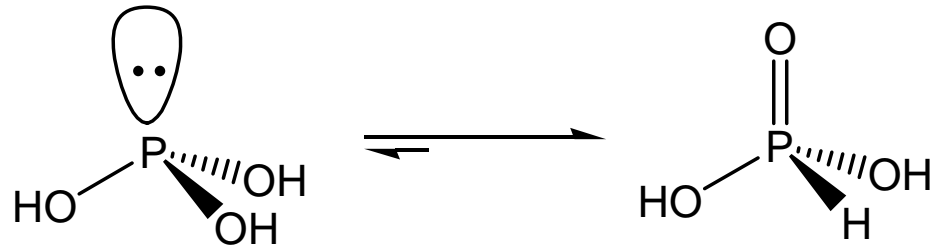
$$\Delta H^\circ = -2986 \text{ kJ/mol}$$



Phosphoroxide und Phosphorsäuren

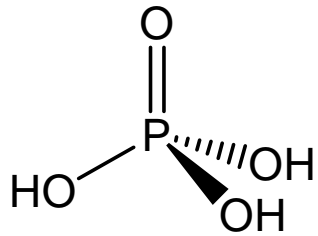


Phosphorsäuren und Phosphate

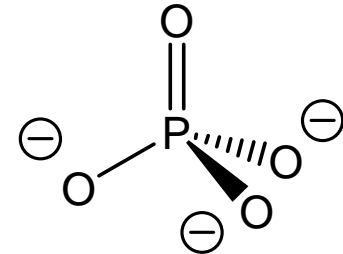
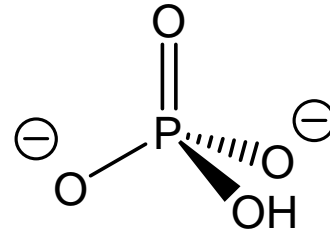
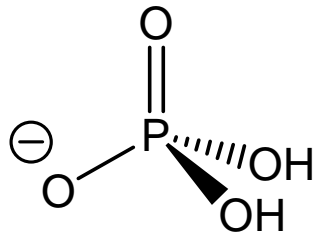


Phosphorige Säure
(pyramidal)

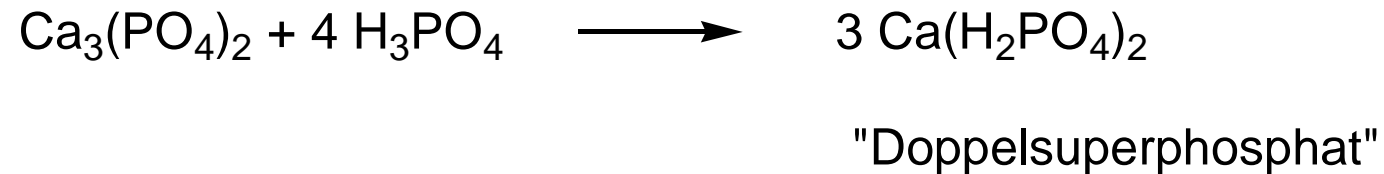
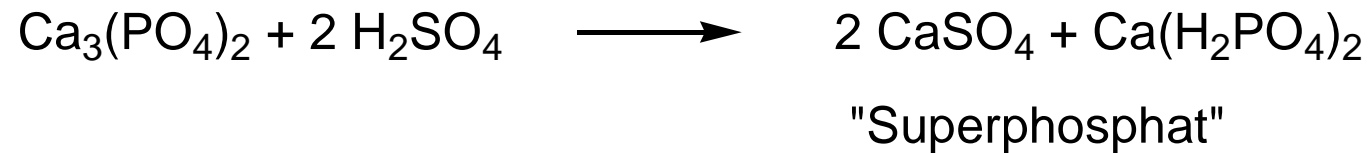
Phosphonsäure
(tetraedrisch)



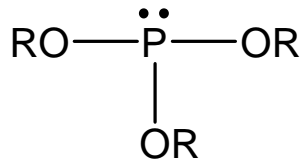
Phosphorsäure



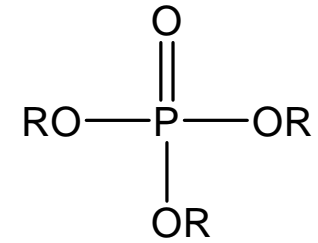
Phosphatdüngemittel



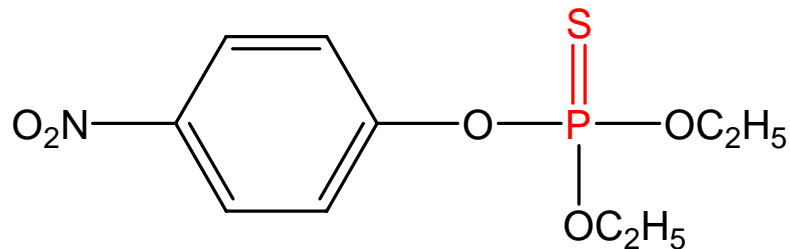
Phosphororganische Verbindungen



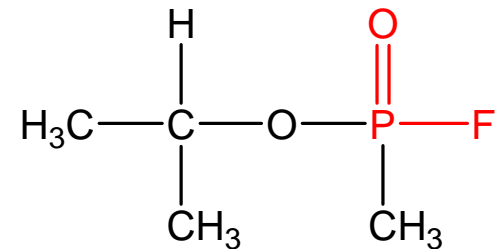
Phosphonsäureester



Phosphorsäureester



Parathion
(Insektizid, Pflanzenschutzmittel)



Sarin
(chemischer Kampfstoff)
"Nervengas"