

Die Elemente der Gruppe 15



Literatur

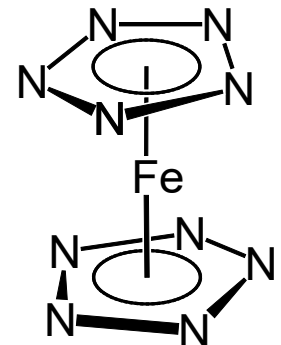
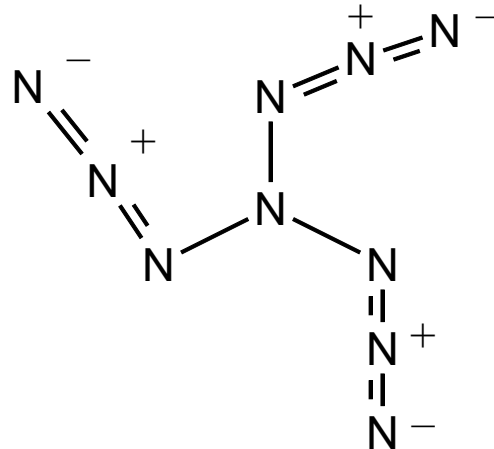
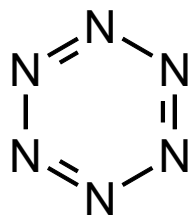
Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010
Kapitel 22.8, Seiten 770 – 780.

hgruetzmacher@ethz.ch

Nichtmetalle: Vorkommen und Darstellung von Stickstoff

	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
N	elementar in der Luft (78 vol%) <i>Lithosphäre</i> : Nitrate M (NO ₃) (M = Na, K) <i>Biosphäre</i> : Proteine	a) Destillation von Luft b) Binden des Luftsauerstoffs: $4 \text{ N}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{ Cu} \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 2 \text{ CuO}$ c) Oxidation von Ammoniak $\text{NH}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ d) Zersetzung von Aziden $2 \text{ NaN}_3 + \Delta \rightarrow 2 \text{ Na} + 3 \text{ N}_2$

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, andere Stickstoffmodifikationen herzustellen. N₆ wird im Weltraum vermutet, ist jedoch wie N₁₀ extrem explosiv. Die Verbindung FeN₁₀ ist gemäss Berechnungen dagegen ein stabiles Molekül.



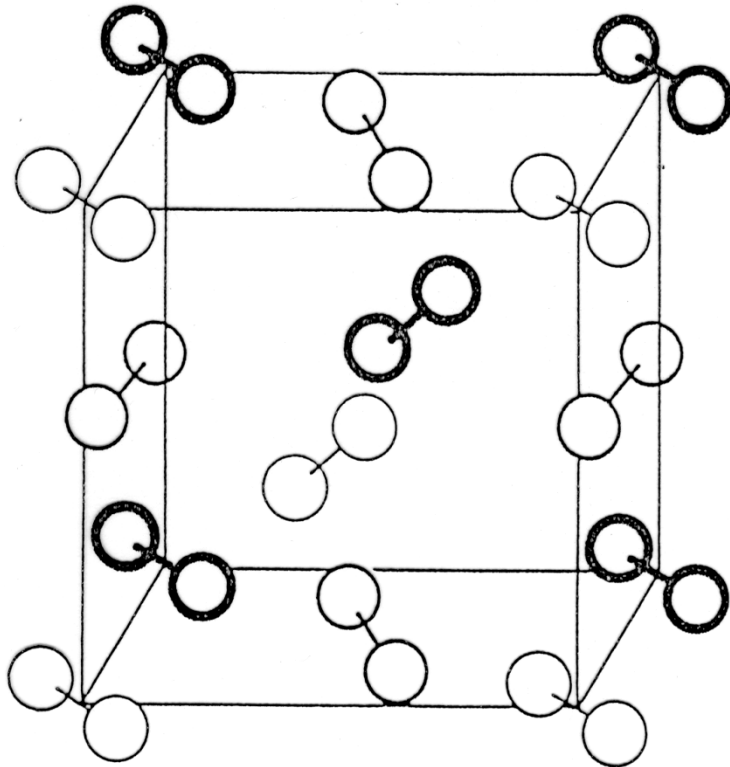
The mad scientist

Distickstoff: N₂

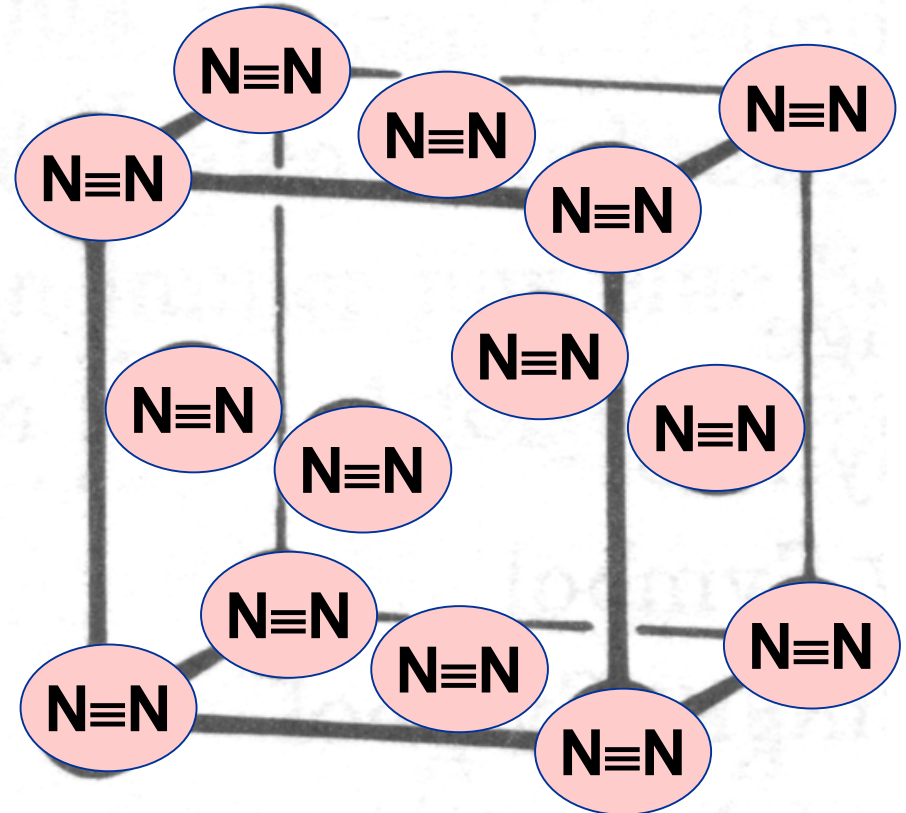
N₂ kommt nur in einer molekularen Modifikation vor.

Gemäss 8-N Regel dreibinding; eine σ -Bindung; zwei orthogonale π -Bindungen; Lewis-Formel: $|\text{N}\equiv\text{N}|$.

Schmp.: -210°C ; Sdp.: -196°C , daher Verwendung als Kühlmittel (für Vakuumapparaturen und NMR-Magnete).



Die Kristall-Struktur von N₂.....



....kann von der kubisch-dichtesten Kugelpackung abgeleitet werden.

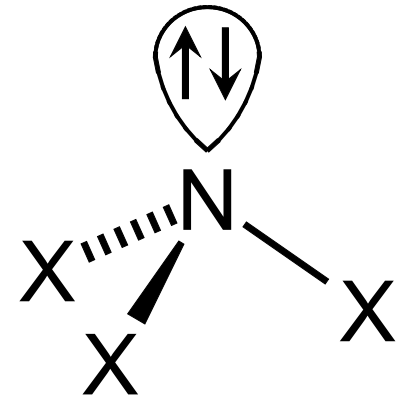
Ausgewählte Stickstoff-Halogen-Verbindungen

NX_3 (X = F, Cl), N_2F_4 , N_2F_2

NF_3 : $\Delta_f H^0$ (298K) = -132.1 kJ mol⁻¹ stabile Verbindung

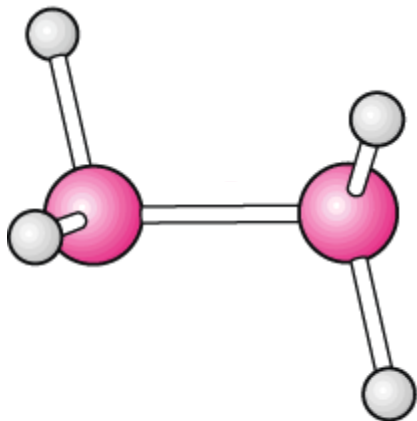
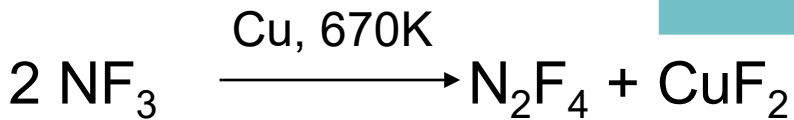
NCl_3 : $\Delta_f H^0$ (298K) = 230.0 kJ mol⁻¹ explosiv!

NI_3 : hochexplosiv!!!

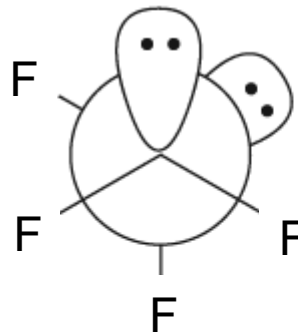


Elektronegativitäten L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 9003-9014

χ_{spec}	N	F	Cl	Br	I
	3.066	4.193	2.869	2.685	2.359

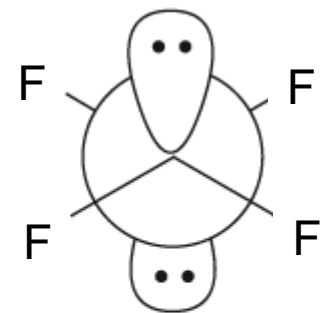


(a)



Gauche

(b)

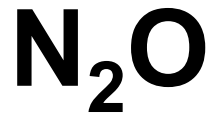


Staggered

(c)

Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen

Oxide



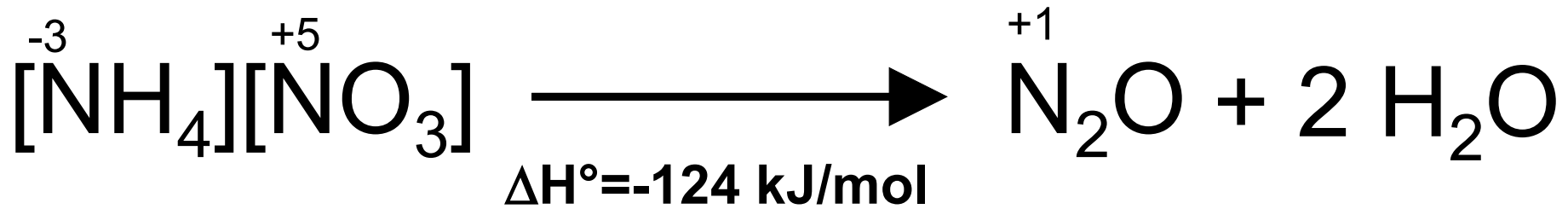
Säuren



Hyposalpetrige
Säure

Salpetrige
Säure

Salpeter
Säure



Vorsichtiges Erhitzen auf 200 °C, bei $T > 300 \text{ °C}$ erfolgt ein explosionsartiger Zerfall!



Explosion von Toulouse

21. September 2001

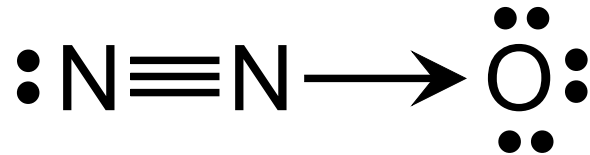
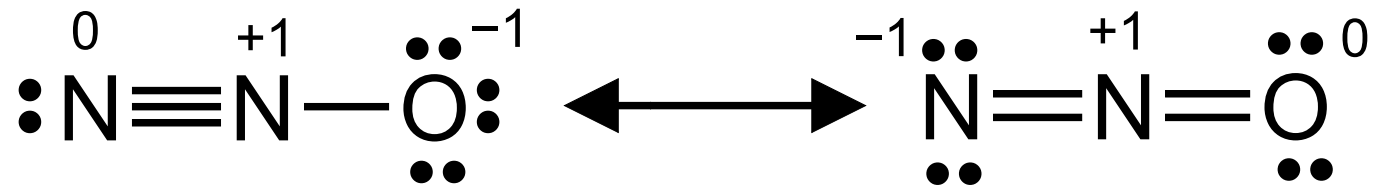


Explosion von Oppau

21. September 1921

Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen: Lachgas (Distickstoffmonoxid)

Isoelektronisch und isoster zu CO_2 und N_3^-

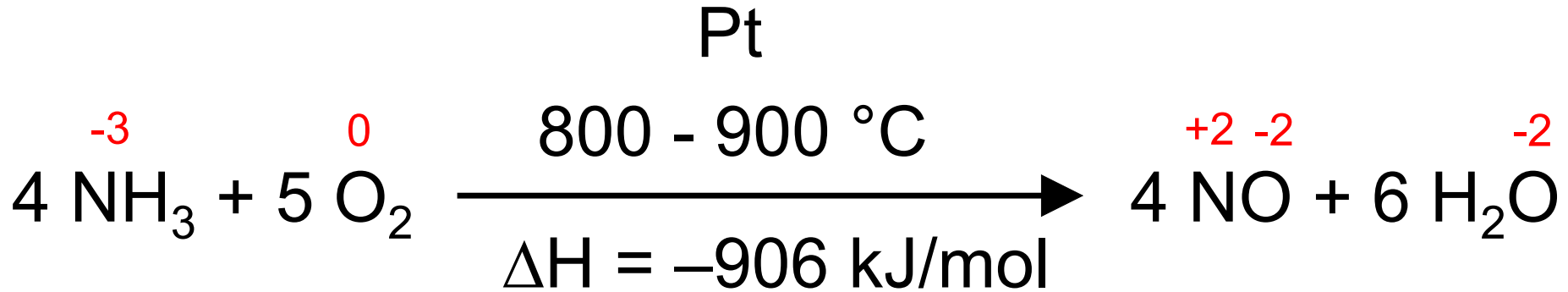


- Kann auch als N_2 -O-Komplex verstanden werden.
- Zerfall $>600^\circ\text{C}$ in N_2 und O_2 ist exotherm ($\Delta H^\circ = -82 \text{ kJ/mol}$) aber kinetisch gehemmt.
- N_2O wirkt als Sauerstoffatom-Transfer-Reagenz aber unterhält nicht die Atmung.
- Es wird als "Lockerungsmittel" (E 942) in Schlagsahne und Speiseeis genutzt (gut löslich in Fetten unter Druck).

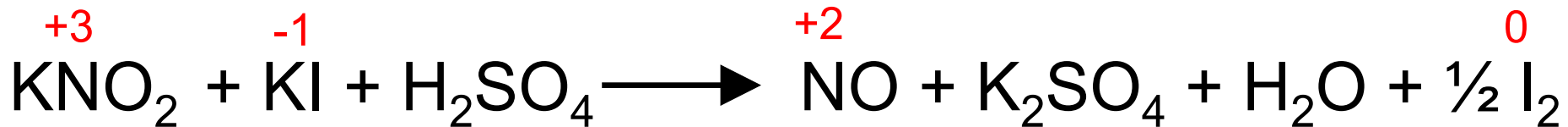


In geringer Konzentration ruft N_2O krampfartige Lachlust hervor und hat eine schwach betäubende Wirkung: *Mischungen aus Lachgas und 20 % Sauerstoff werden für die Narkose verwendet.*

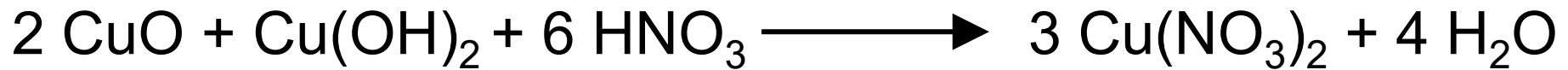
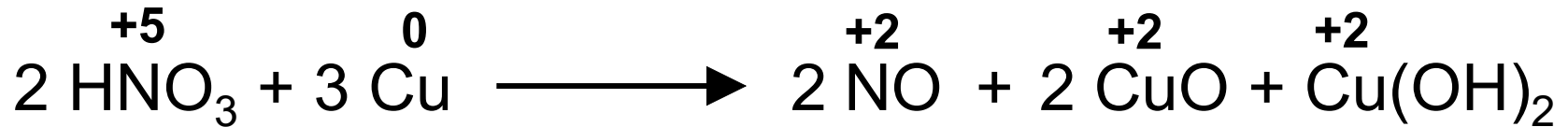
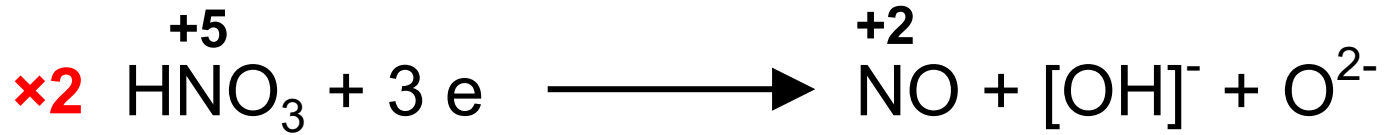
Ostwald-Verfahren



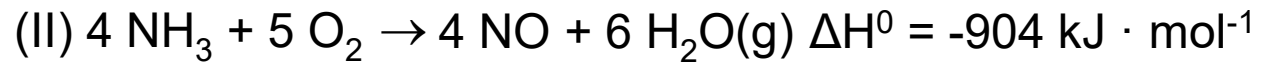
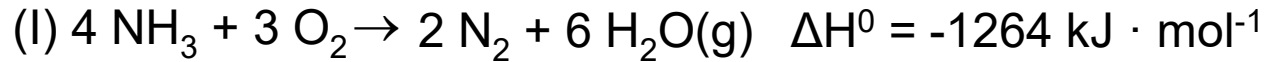
Reduktion von Nitriten:



Synthese von NO im Labor
Reduktion von Nitraten:



Die Grundlage der heutigen Salpetersäuregewinnung ist die katalytische Ammoniakverbrennung ("**Ostwald-Verfahren**")



Reaktion (I) thermodynamisch günstiger

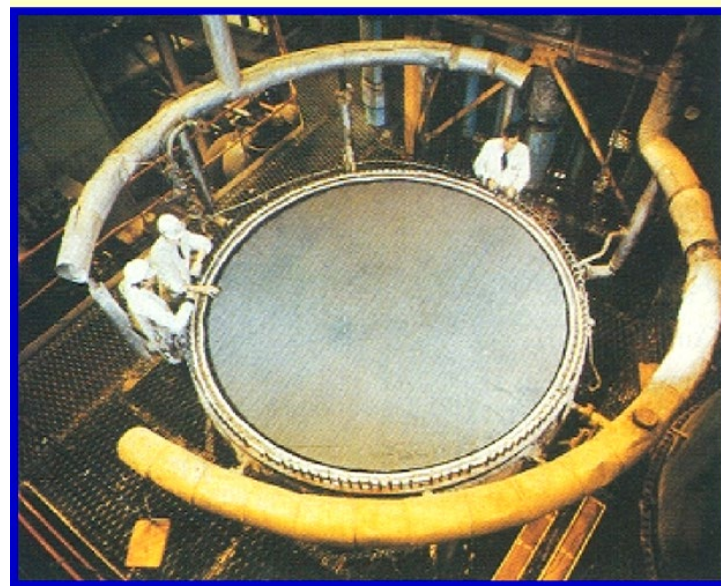
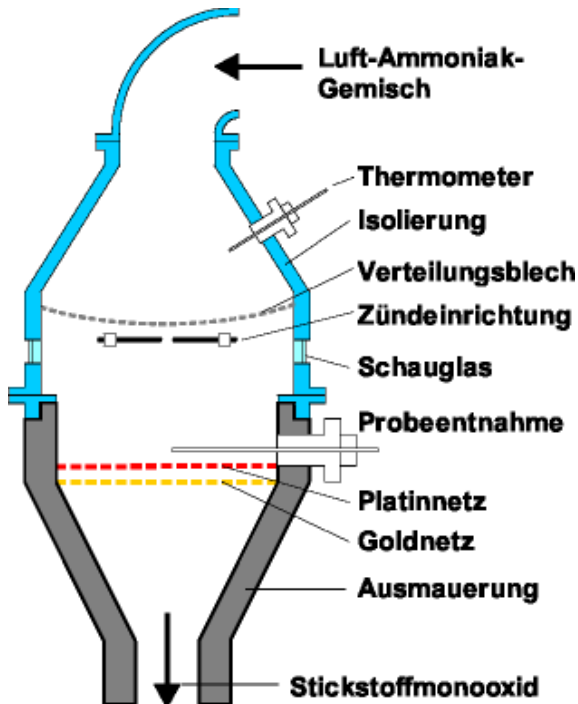
T = 900 - 1000 °C, Pt-Rh-Netze, Verweilzeit im ms-Bereich



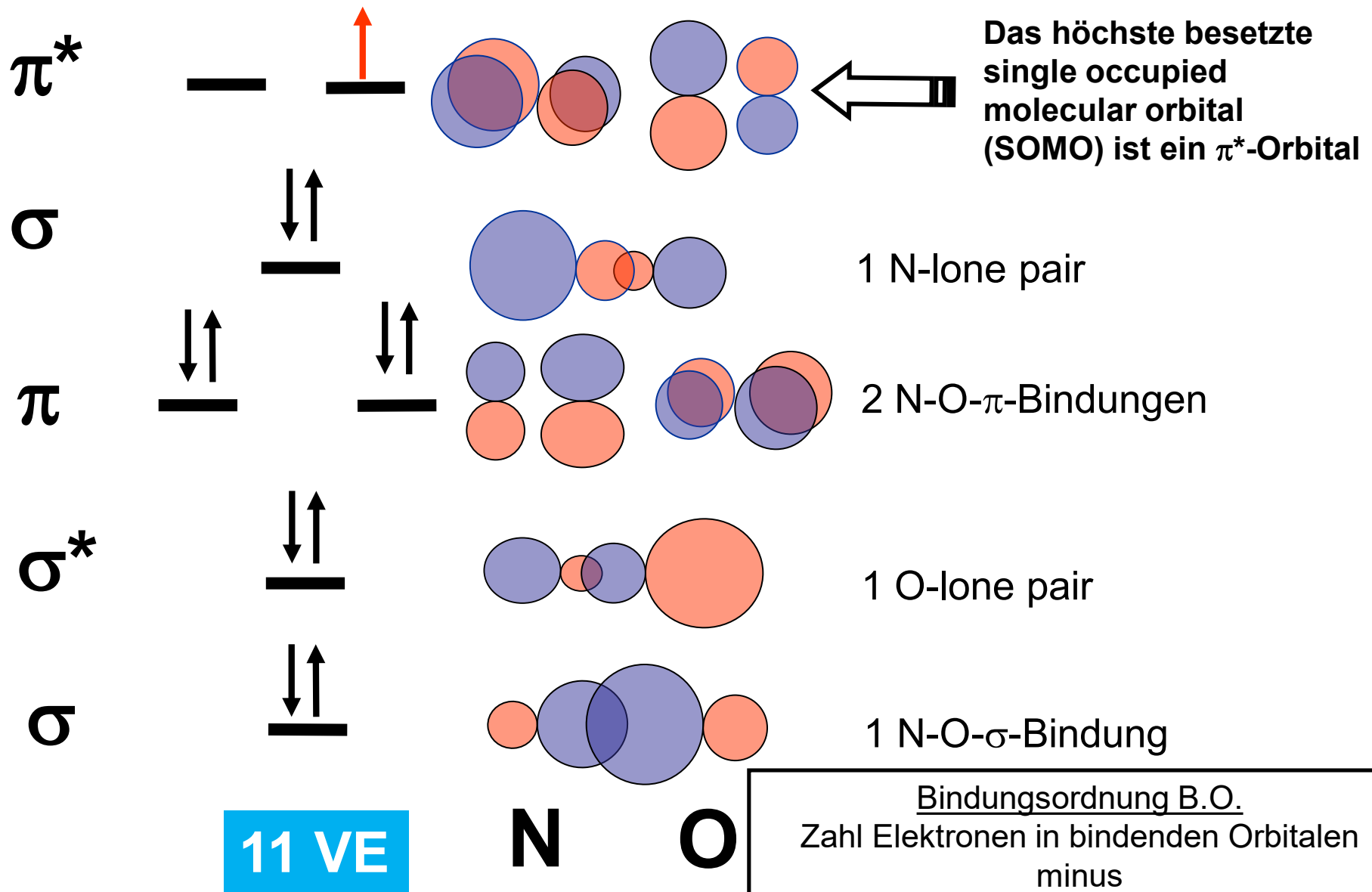
Wilhelm Ostwald
1853 - 1932



Nobel Preis in Chemie 1909

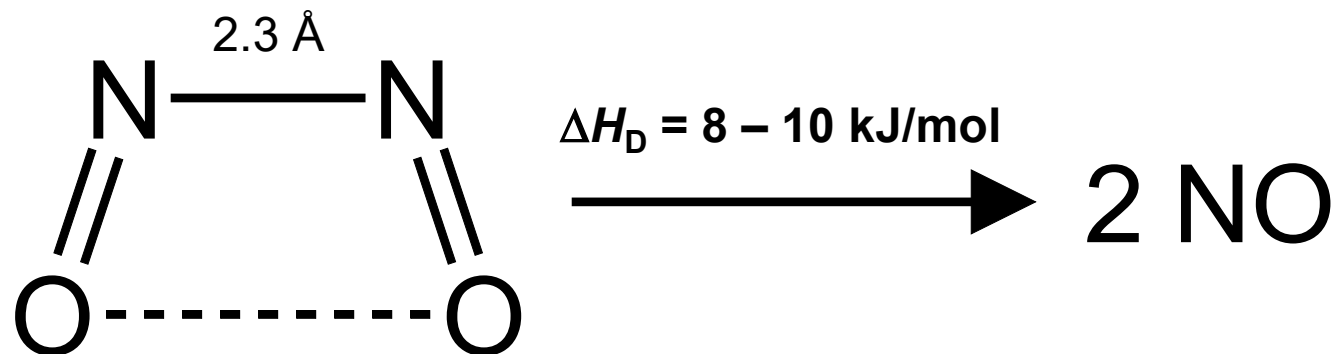


Reaktordurchmesser: 1 - 3 m
gewobene oder gestrickte Netze
(1000 - 3600 Maschen/cm²) Drahtdurchmesser bis 0,1 mm



Bindungsordnung B.O.
 Zahl Elektronen in bindenden Orbitalen
 minus
 Zahl Elektronen in antibindenden Orbitalen
 dividiert durch Zahl der Bindungspartner
 $(8 - 3) : 2 = 2.5$

NO bildet ein Dimer mit $\pi^*\pi^*$ -Bindung:



NO wird leicht oxidiert ($I_v = 9.25 \text{ eV}$; vgl. N_2 : 15.6 eV)
und bildet stabile Nitrosylium-**Salze**:



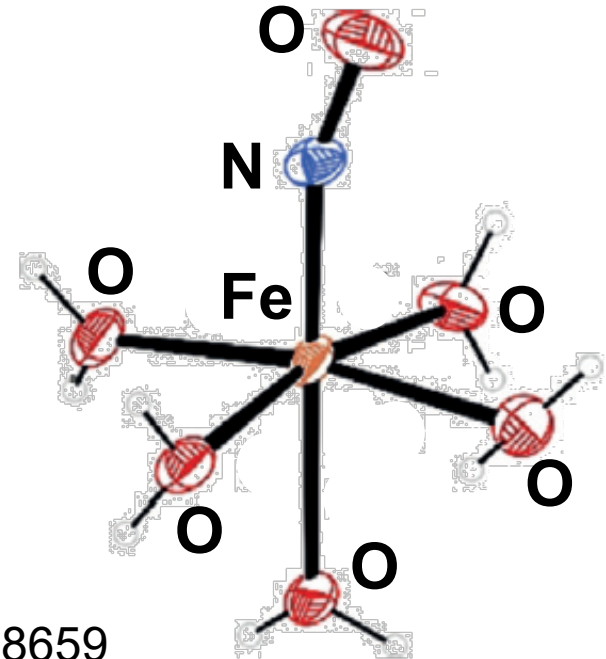
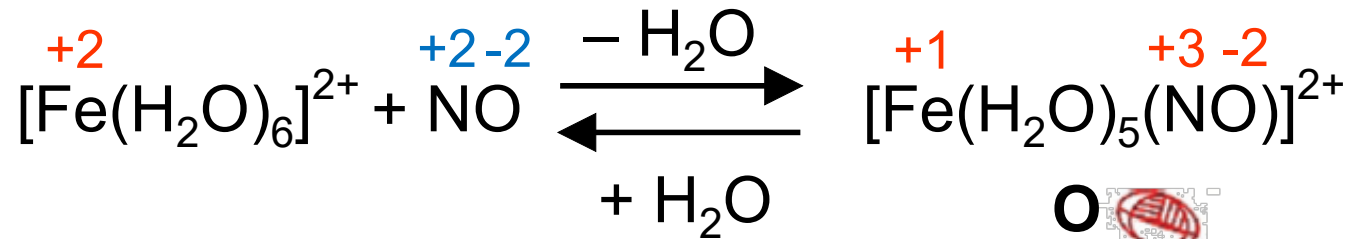
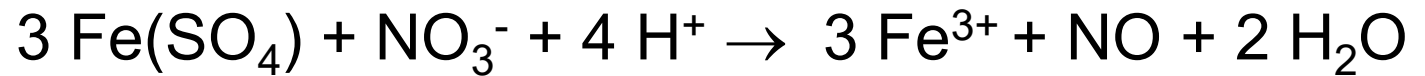
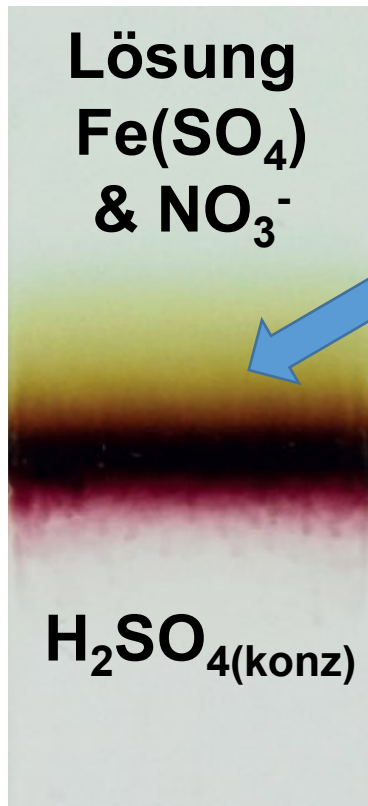
NO ist ein wichtiger chemischer Botenstoff.

Nobelpreis für Medizin 1998: R.F. Furchgott, F. Murad, L. Ignarro

Qualitativ analytischer Nachweis von Nitrat: «Ringprobe»

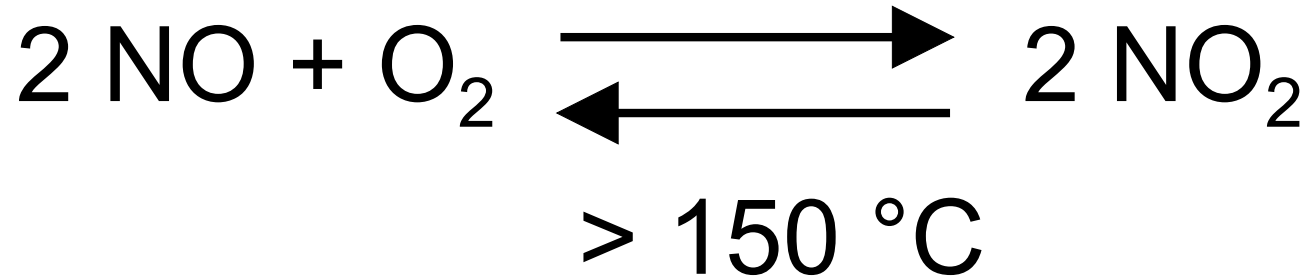
(Kohlschütter 1904, Manchot 1906)

NO bildet **end-on** gebundene NO-Komplexe in denen NO als 1e⁻ oder 3e⁻ Ligand wirkt:



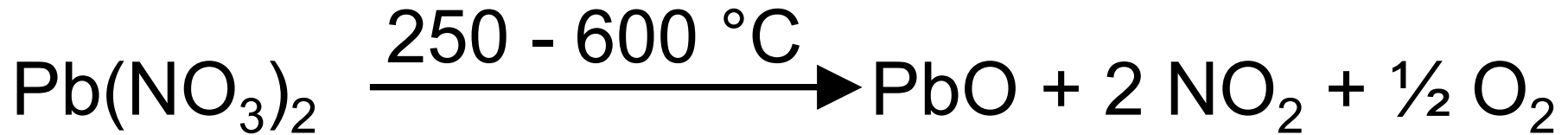
Die wahren Bindungsverhältnisse sind sehr kompliziert!

NO reagiert mit O₂ spontan zu NO₂:

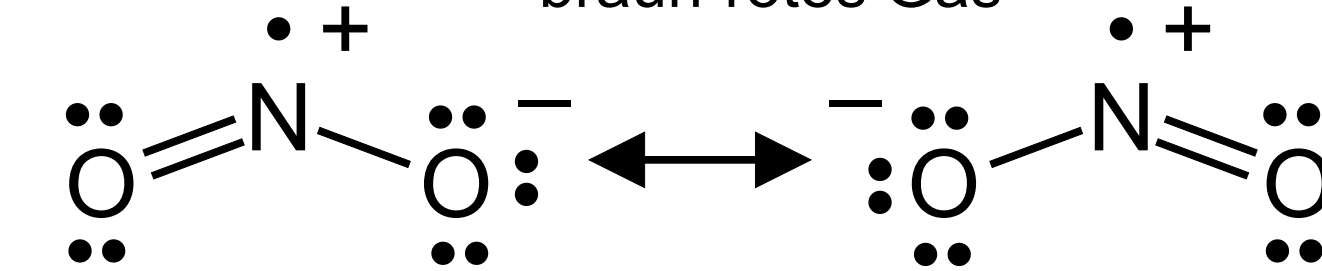


ab 150°C wieder Zerfall in NO + O₂; bei 600°C zu >99%

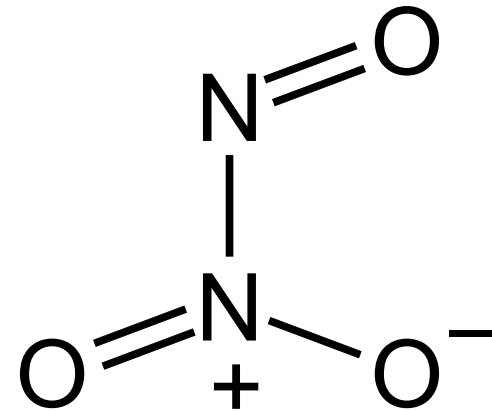
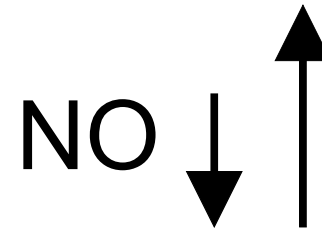
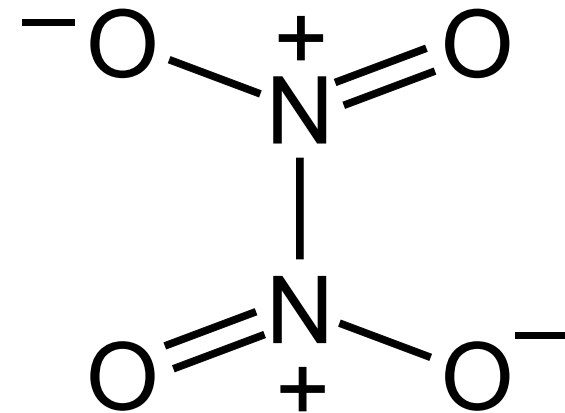
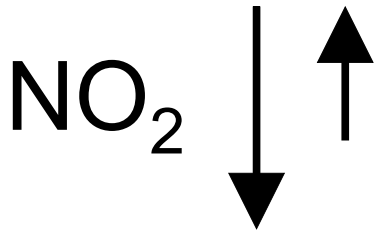
Metallnitratre zersetzen sich zu Oxiden, NO₂ und O₂
(Oxidationsmittel in Feststoffraketen):



braun-rotes Gas



17 VE

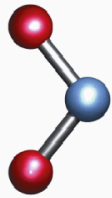


-11°C: farblose Kristalle

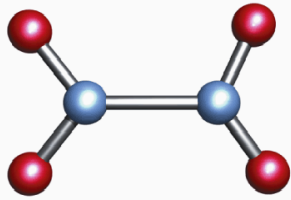
27°C: 80% N₂O₄/20%NO₂100°C: 10% N₂O₄/90%NO₂

intensiv blau

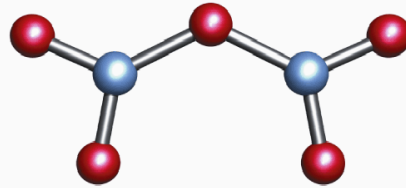




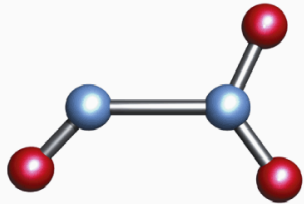
NO_2
 $\text{N-O} = 120 \text{ pm}$
 $\angle \text{ONO} = 134^\circ$



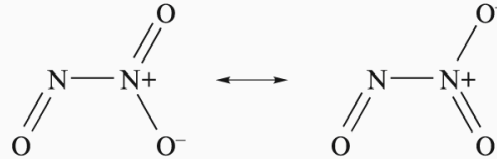
N_2O_4
 $\text{N-O} = 118 \text{ pm}$
 $\text{N-N} = 175 \text{ pm}$



N_2O_5
 $\text{N-O}(\text{terminal}) = 119 \text{ pm}$
 $\text{N-O}(\text{bridge}) = 150 \text{ pm}$



N_2O_3
 $\text{N-N} = 186 \text{ pm}$
 $\text{N-O} = 120 \text{ pm}$ and 122 pm (in NO_2 unit)
 $\text{N-O} = 114 \text{ pm}$ (in NO unit)

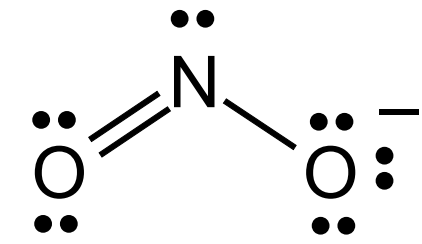


Ein Gemisch aus N_2O_4 und N_2H_4 ("Aerozin-50") diente bei den Mondlandefähren im amerikanischen "Apollo"-Programm als Raketentreibstoff: Bei der Vermischung von Hydrazin mit N_2O_4 tritt in einer stark exothermen Reaktion Selbstentzündung und Verbrennung mit roter Flamme ein:



Auch bei neueren Raketen, z.B. denen des Typs „Titan 23G“ wird N_2O_4 /Aerozin-50 als Treibstoff verwendet.



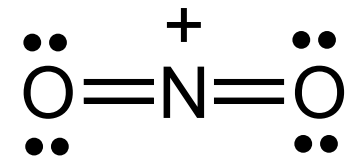
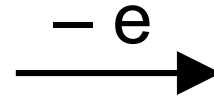
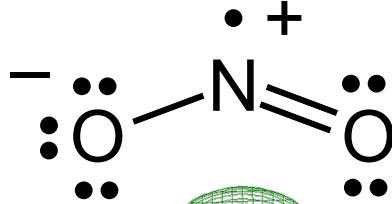
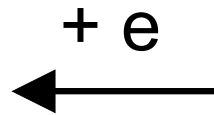


Nitrite

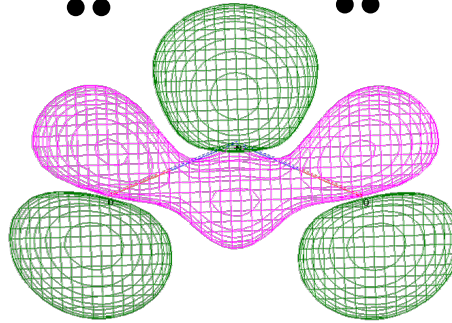
Lebensmittelzusatz

Na(NO₂): E 250

K(NO₂): E 249

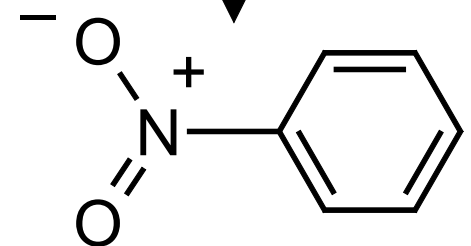
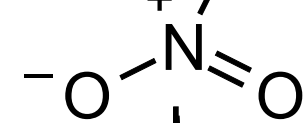
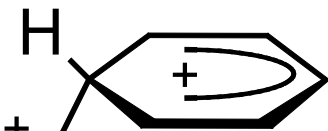
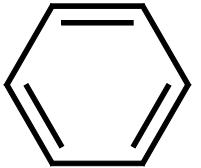


[NO₂]⁺[HSO₄]⁻ ist das aktive Agens der **Nitriersäure** HNO₃/H₂SO₄

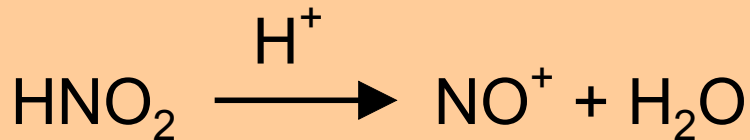


SOMO

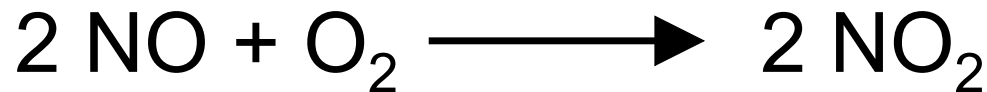
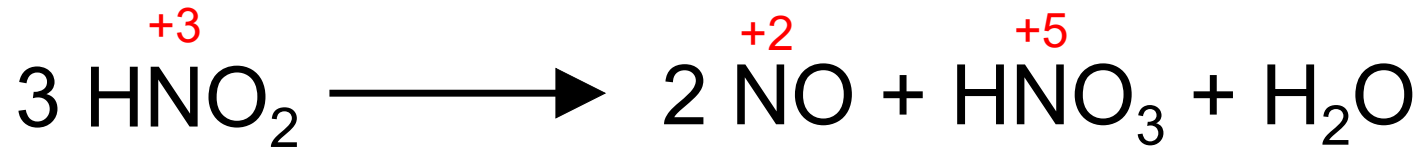
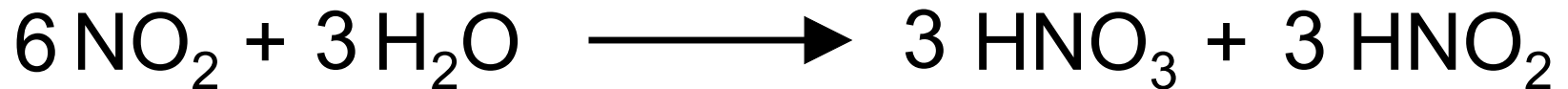
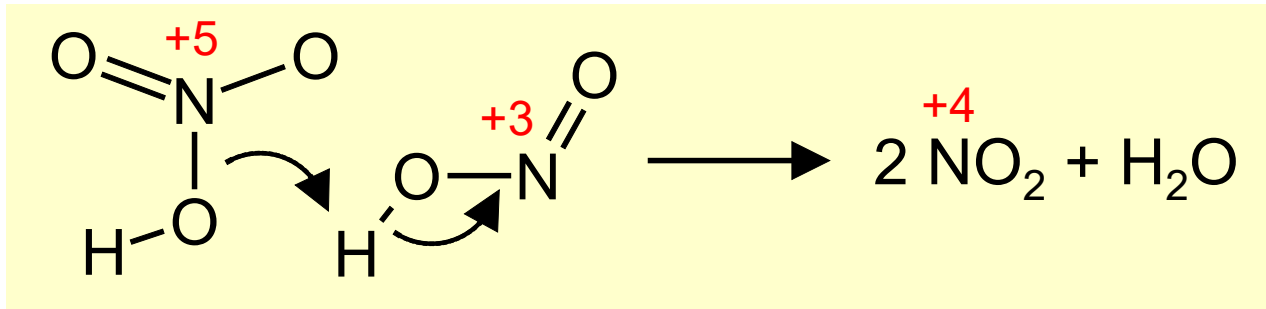
single occupied molecular orbital

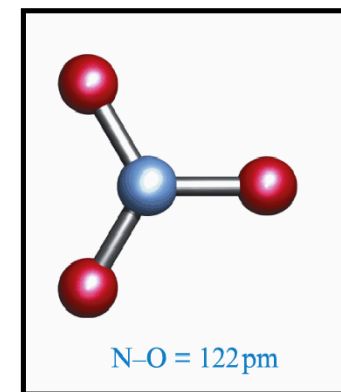
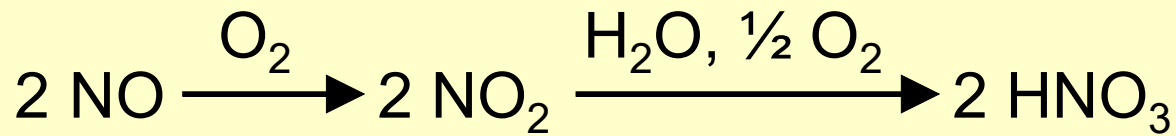
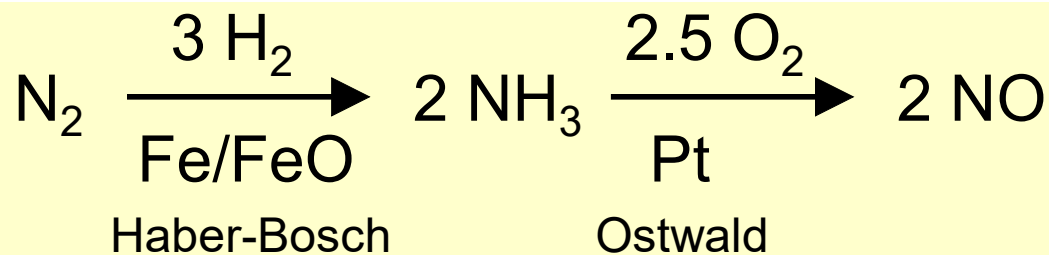


Entstehung giftiger Nitrosamine



NO_2 ist das Anhydrid der Salpetersäure & Salpetrigen Säure





Die Jahresproduktion von HNO₃ beträgt ca. 30x10⁶ Tonnen

- ☞ [NH₄][NO₃] als Düngemittel (80%)
- ☞ Kunststoffe (Cyclohexanon) (5-10%)
- ☞ Nitrierte Aromaten und org. Nitroverbindungen (5-10%)
- ☞ Sprengstoffe: KNO₃/S/C = **Schwarzpulver**
Al/NaNO₃/Polymethylmethacrylat/Benzol
= Brandsätze

Mg/NaNO₃ = Photoblitz

Mg/Sr(NO₃)₂/chlorierter Kautschuk
= farbige Fackeln



Salpetersäureproduktion
BASF Ludwigshafen