

# Die Elemente der Gruppe 15



## Literatur

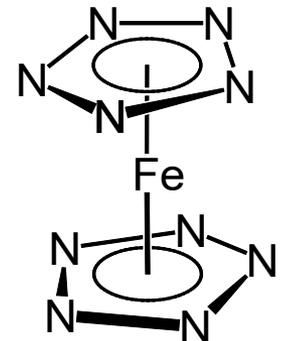
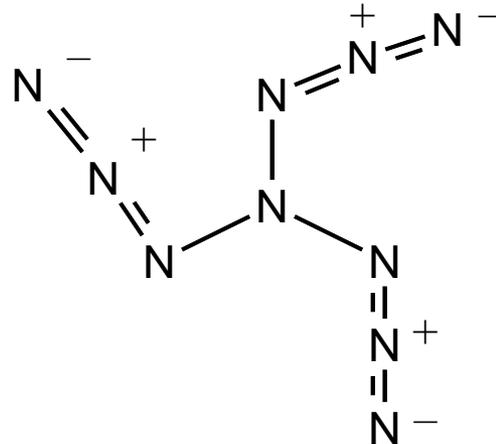
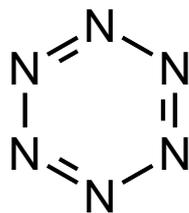
Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> Edition, 2010  
Kapitel 22.8, Seiten 770 – 780.

[hgruetzmacher@ethz.ch](mailto: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 <sub>3</sub> ) (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. N<sub>6</sub> wird im Weltraum vermutet, ist jedoch wie N<sub>10</sub> extrem explosiv. Die Verbindung FeN<sub>10</sub> ist gemäss Berechnungen dagegen ein stabiles Molekül.



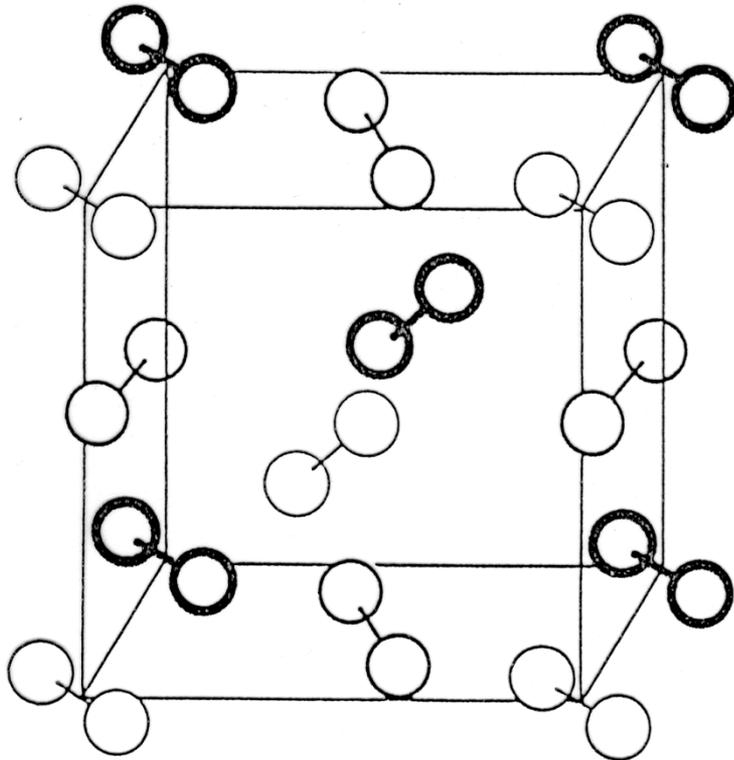
*The mad scientist*

## Distickstoff: N<sub>2</sub>

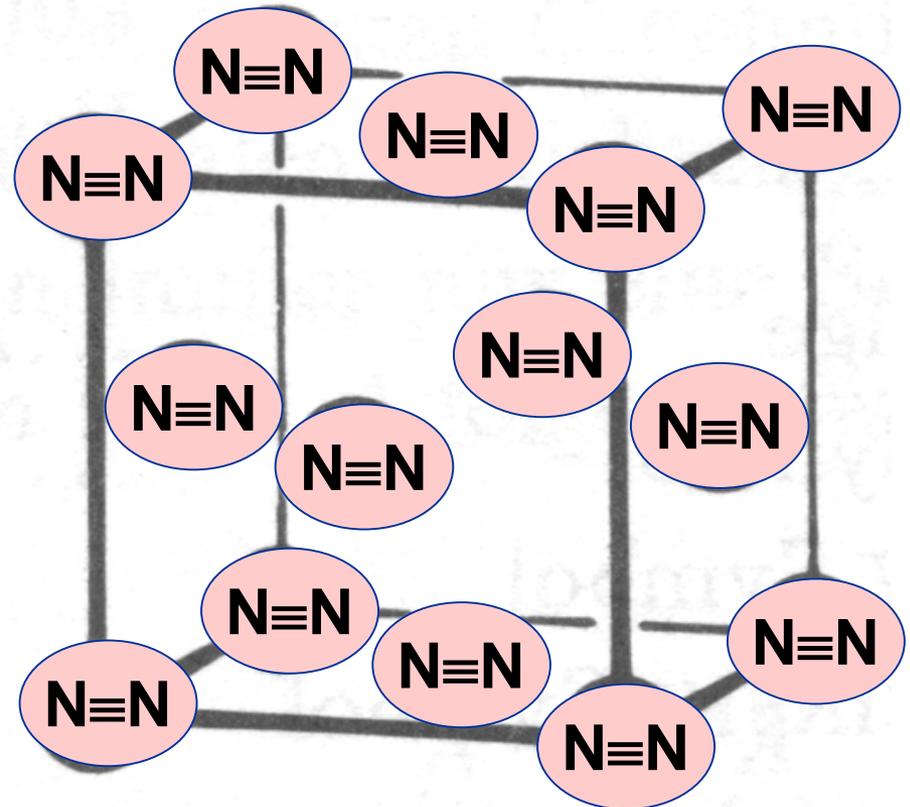
N<sub>2</sub> kommt nur in einer molekularen Modifikation vor.

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

Schmp.:  $-210^\circ\text{C}$ ; Sdp.:  $-196^\circ\text{C}$ , daher Verwendung als Kühlmittel (für Vakuumapparaturen und NMR-Magnete).



Die Kristall-Struktur von N<sub>2</sub>.....



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

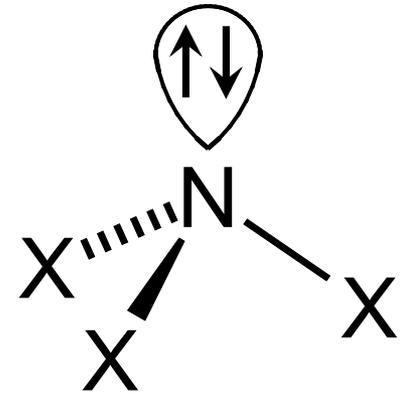
# Ausgewählte Stickstoff-Halogen-Verbindungen

$\text{NX}_3$  (X = F, Cl),  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$

$\text{NF}_3$ :  $\Delta_f H^0$  (298K) = -132.1 kJ mol<sup>-1</sup> stabile Verbindung

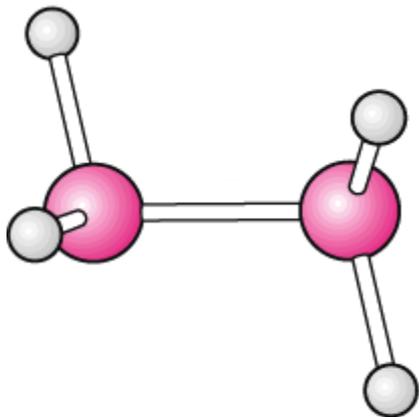
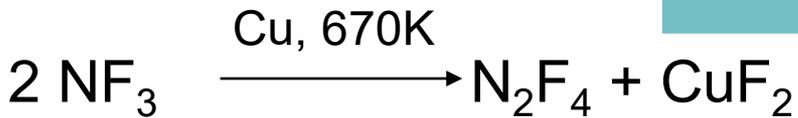
$\text{NCl}_3$ :  $\Delta_f H^0$  (298K) = 230.0 kJ mol<sup>-1</sup> explosiv!

$\text{NI}_3$ : hochexplosiv!!!

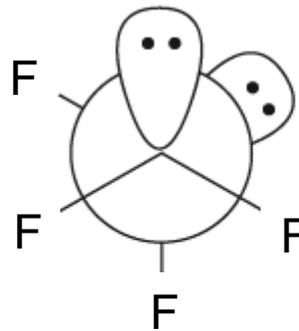


Elektronegativitäten L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 9003-9014

$\chi_{\text{spec}}$	N	F	Cl	Br	I
	3.066	4.193	2.869	2.685	2.359

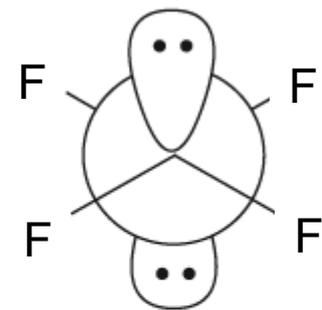


(a)



*Gauche*

(b)



*Staggered*

(c)

# Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen

## Oxide



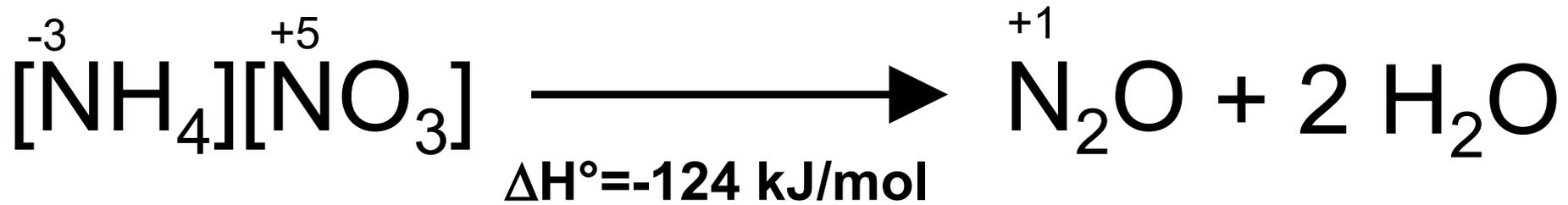
## Säuren



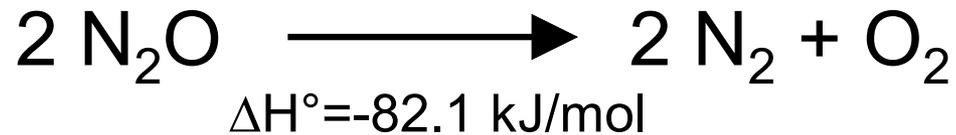
Hyposalpetrige  
Säure

Salpetrige  
Säure

Salpeter  
Säure



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



**Explosion von Toulouse**

21. September 2001

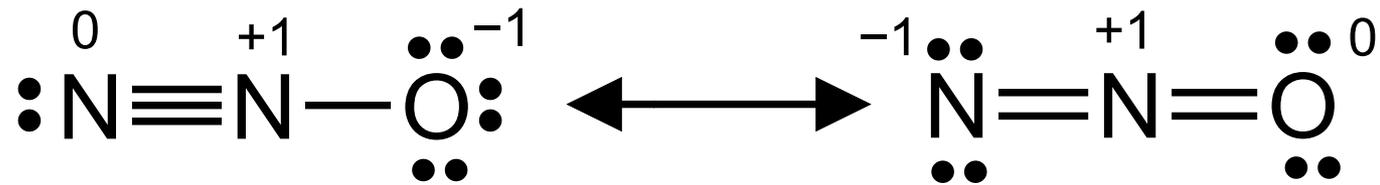


**Explosion von Oppau**

21. September 1921

# Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen: Lachgas (Distickstoffmonoxid)

Isoelektronisch und isoster zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_3^-$

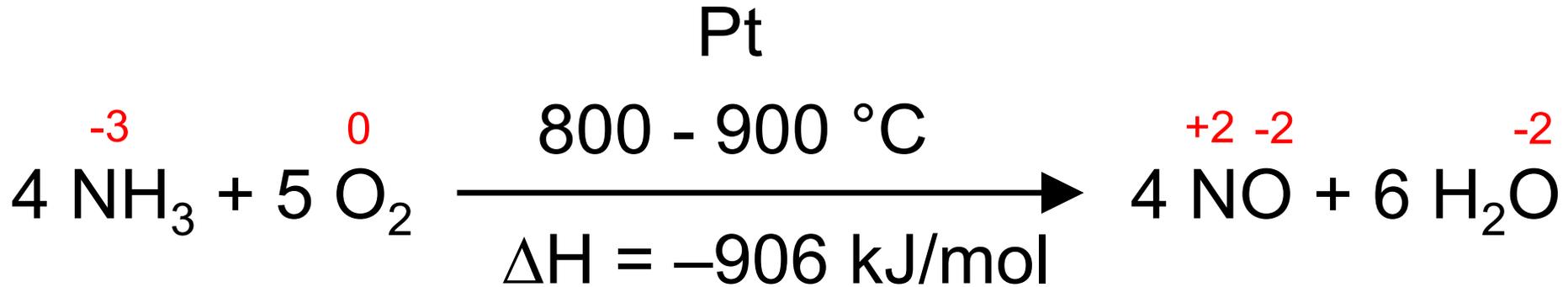


- Kann auch als  $\text{N}_2$ -O-Komplex verstanden werden.
- Zerfall  $>600^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  ist exotherm ( $\Delta H^\circ = -82 \text{ kJ/mol}$ ) aber kinetisch gehemmt.
- $\text{N}_2\text{O}$  wirkt als Sauerstoffatom-Transfer-Reagenz aber unterhält nicht die Atmung.
- Es wird als "Lockerungsmittel" (E 942) in Schlagsahne und Speiseeis genutzt (gut löslich in Fetten unter Druck).

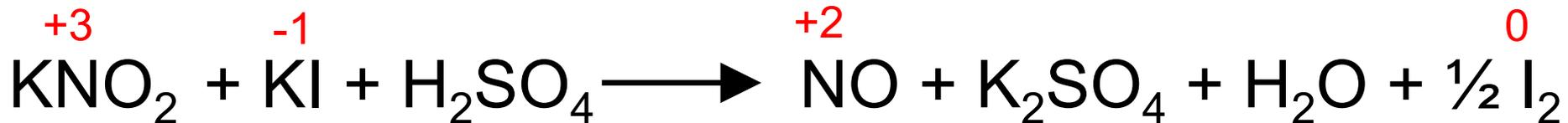


In geringer Konzentration ruft  $\text{N}_2\text{O}$  krampfartige Lachlust hervor und hat eine schwach betäubende Wirkung: *Mischungen aus Lachgas und 20 % Sauerstoff werden für die Narkose verwendet.*

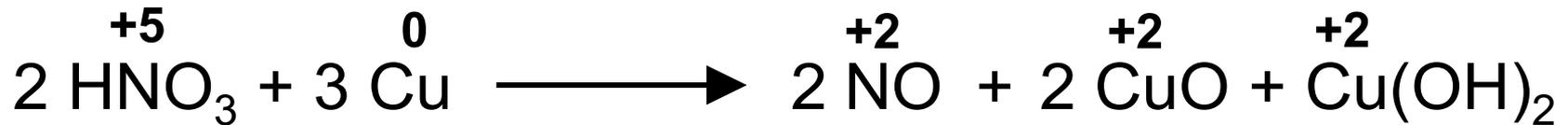
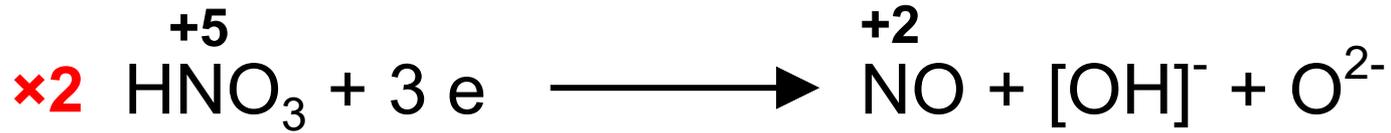
## Ostwald-Verfahren



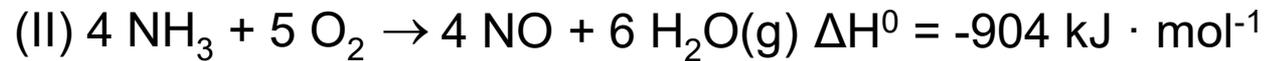
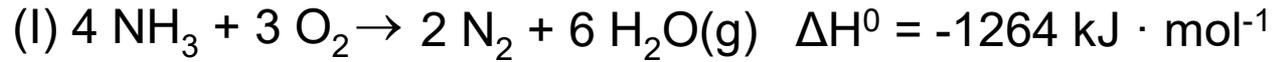
## Reduktion von Nitriten:



Synthese von NO im Labor  
Reduktion von Nitraten:



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



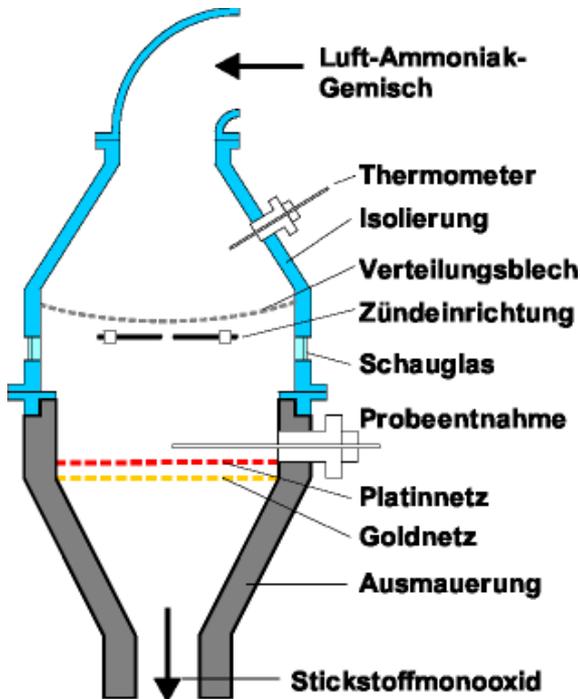
Reaktion (I) thermodynamisch günstiger  
 T = 900 - 1000 °C, Pt-Rh-Netze, Verweilzeit im ms-Bereich



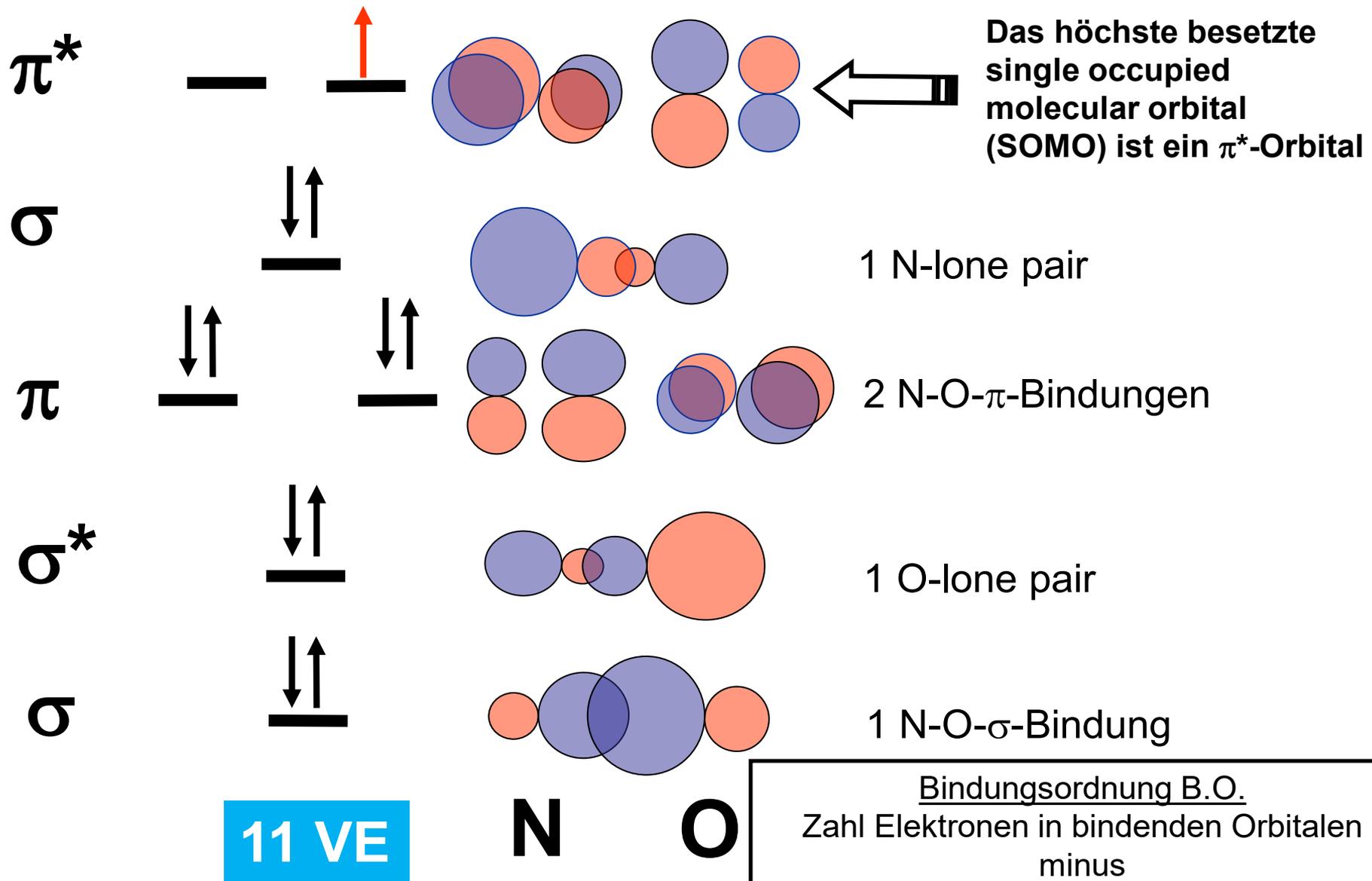
Wilhelm Ostwald  
 1853 - 1932



Nobel Preis in Chemie 1909

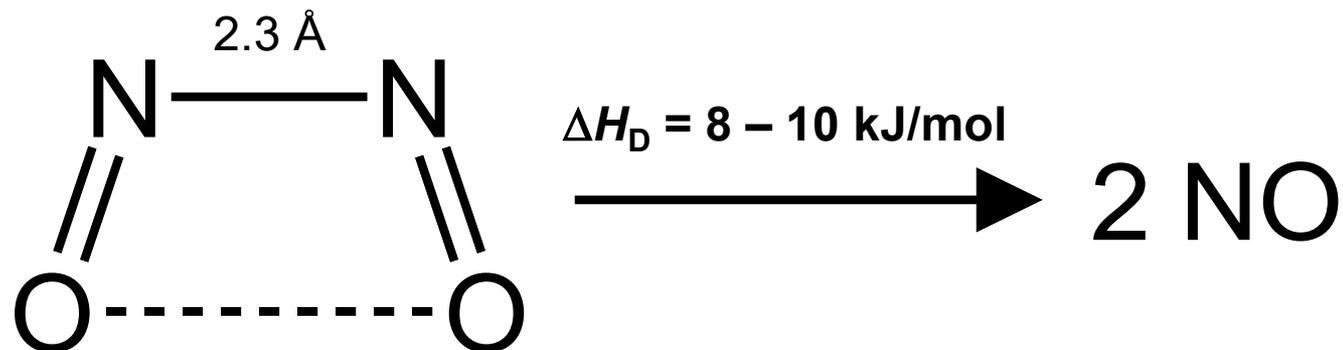


Reaktordurchmesser: 1 - 3 m  
 gewobene oder gestrickte Netze  
 (1000 - 3600 Maschen/cm<sup>2</sup>) Drahtdurchmesser bis 0,1 mm



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.  $\text{N}_2$ :  $15.6 \text{ eV}$ )  
und bildet stabile Nitrosylium-**Salze**:



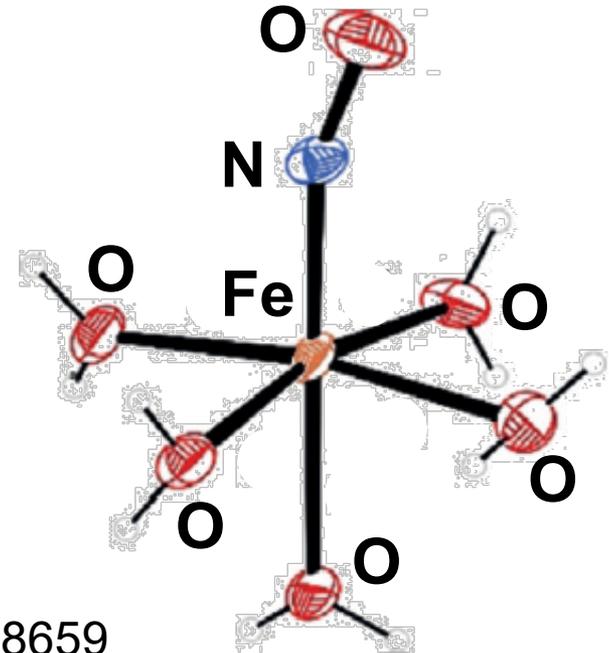
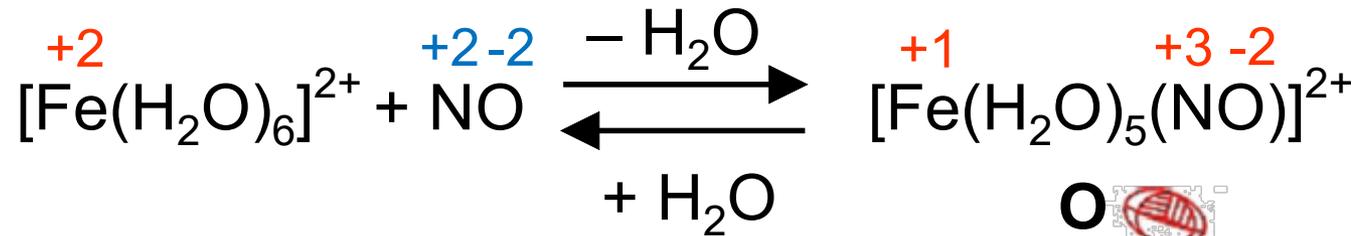
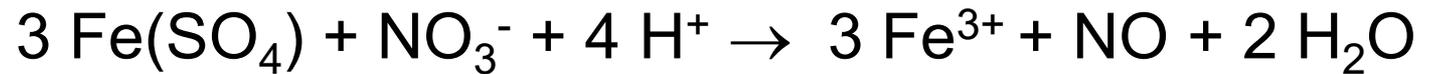
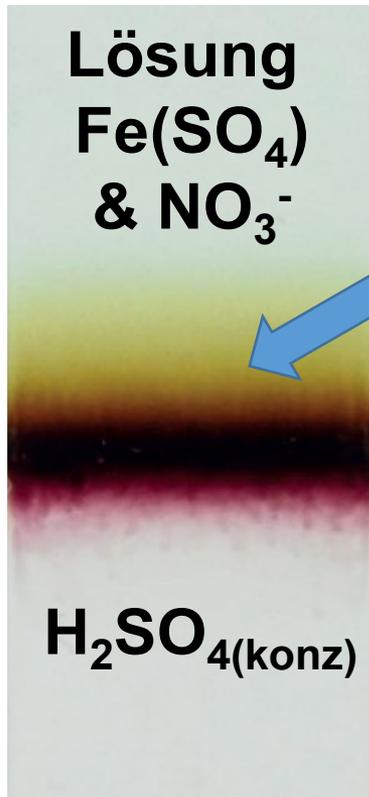
NO ist ein wichtiger chemischer Botenstoff.

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

# Qualitativ analytischer Nachweis von Nitrat: «Ringprobe»

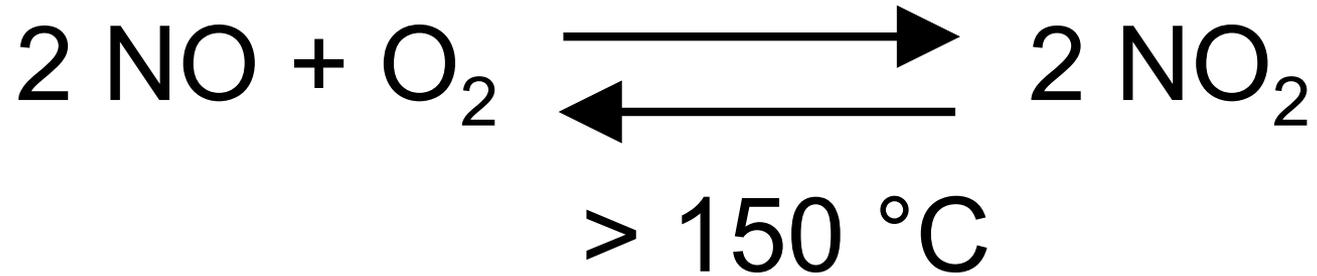
(Kohlschütter 1904, Manchot 1906)

NO bildet **end-on** gebundene NO-Komplexe in denen NO als 1e<sup>-</sup> oder 3e<sup>-</sup> Ligand wirkt:



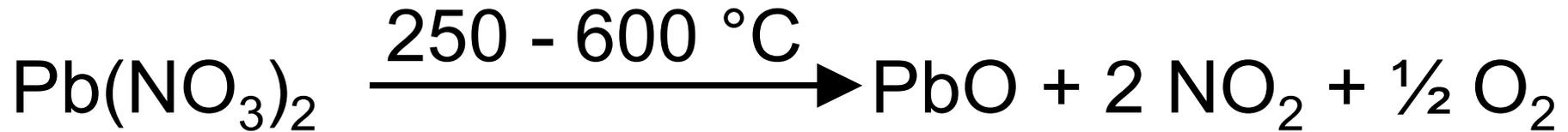
*Die wahren Bindungsverhältnisse sind sehr kompliziert!*

NO reagiert mit O<sub>2</sub> spontan zu NO<sub>2</sub>:

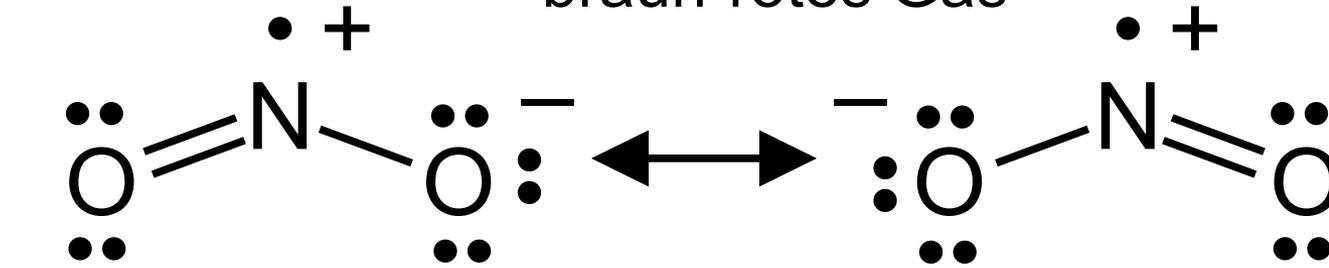


ab 150°C wieder Zerfall in NO + O<sub>2</sub>; bei 600°C zu >99%

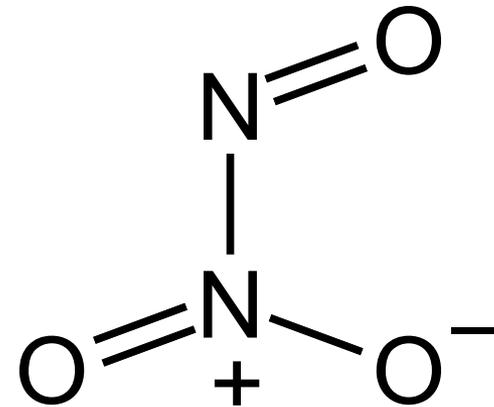
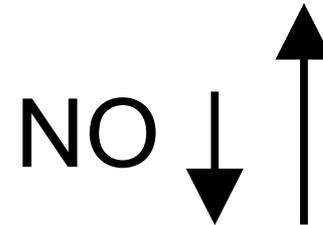
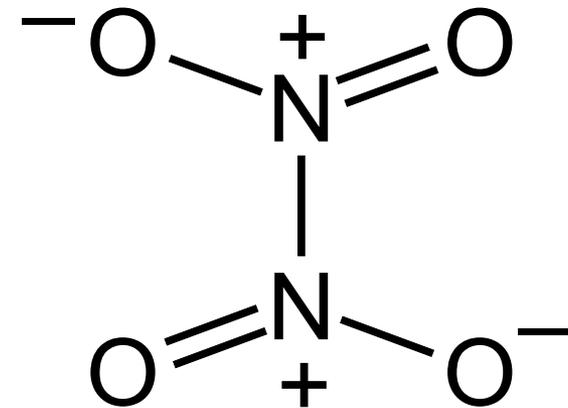
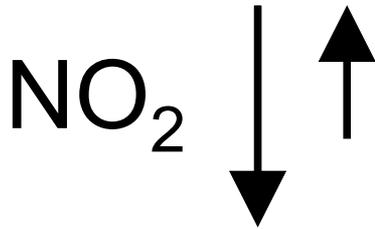
Metallnitratre zersetzen sich zu Oxiden, NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>  
(Oxidationsmittel in Feststoffraketen):



braun-rotes Gas



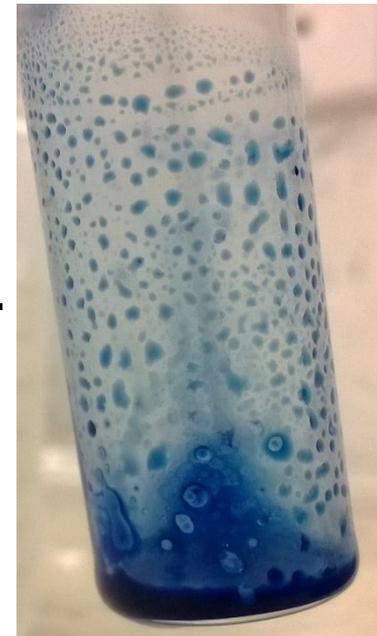
17 VE

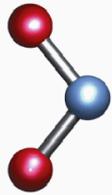


-11°C: farblose Kristalle

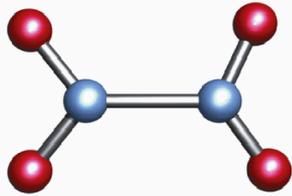
27°C: 80% N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/20%NO<sub>2</sub>100°C: 10% N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/90%NO<sub>2</sub>

intensiv blau

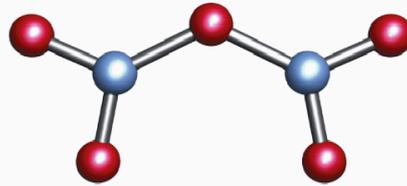




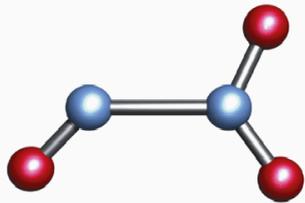
$\text{NO}_2$   
 $\text{N-O} = 120 \text{ pm}$   
 $\angle \text{ONO} = 134^\circ$



$\text{N}_2\text{O}_4$   
 $\text{N-O} = 118 \text{ pm}$   
 $\text{N-N} = 175 \text{ pm}$



$\text{N}_2\text{O}_5$   
 $\text{N-O}(\text{terminal}) = 119 \text{ pm}$   
 $\text{N-O}(\text{bridge}) = 150 \text{ pm}$



$\text{N}_2\text{O}_3$   
 $\text{N-N} = 186 \text{ pm}$   
 $\text{N-O} = 120 \text{ pm}$  and  $122 \text{ pm}$  (in  $\text{NO}_2$  unit)  
 $\text{N-O} = 114 \text{ pm}$  (in  $\text{NO}$  unit)

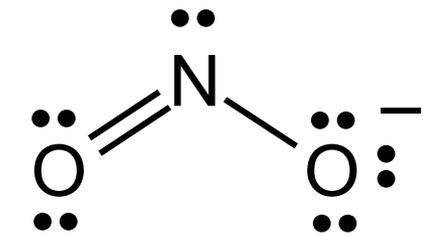


Ein Gemisch aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  ("Aerozin-50") diente bei den Mondlandefähren im amerikanischen "Apollo"-Programm als Raketentreibstoff: Bei der Vermischung von Hydrazin mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  tritt in einer stark exothermen Reaktion Selbstentzündung und Verbrennung mit roter Flamme ein:



Auch bei neueren Raketen, z.B. denen des Typs „Titan 23G“ wird  $\text{N}_2\text{O}_4$  /Aerozin-50 als Treibstoff verwendet.



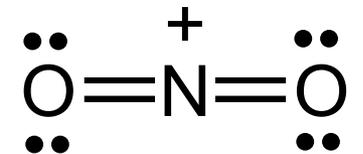
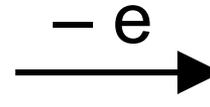
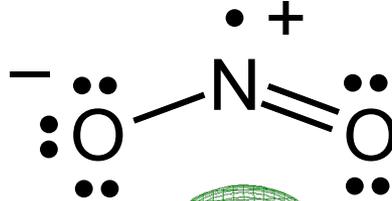
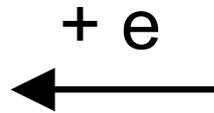


### Nitrite

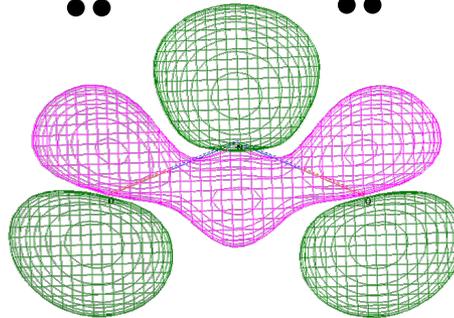
Lebensmittelzusatz

Na(NO<sub>2</sub>): E 250

K(NO<sub>2</sub>): E 249

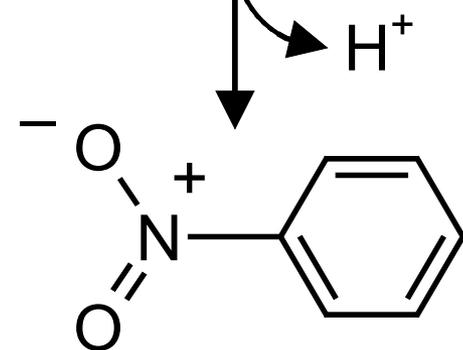
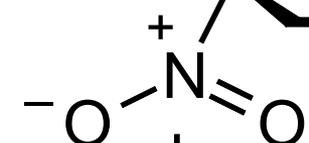
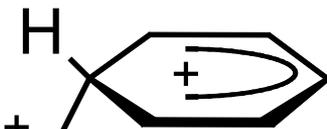


[NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ist das aktive Agens der **Nitriersäure** HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

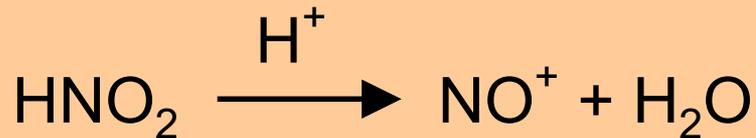


### SOMO

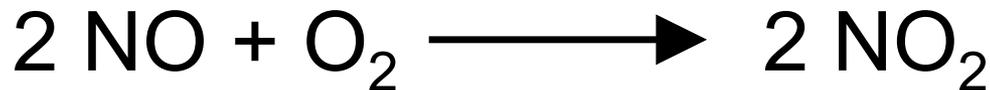
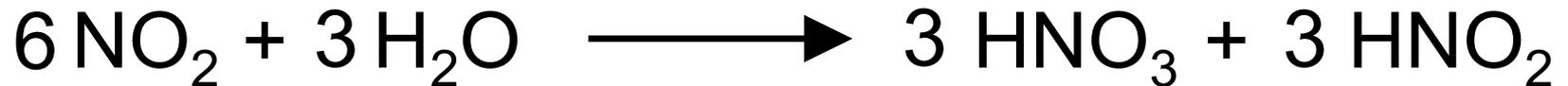
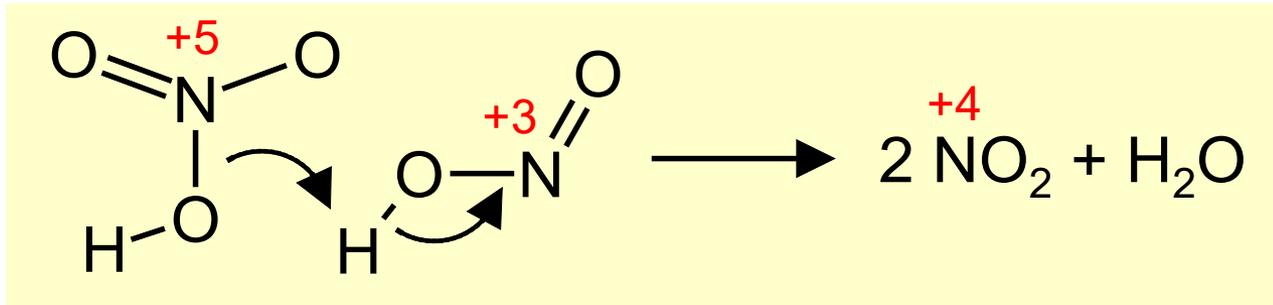
single occupied molecular orbital

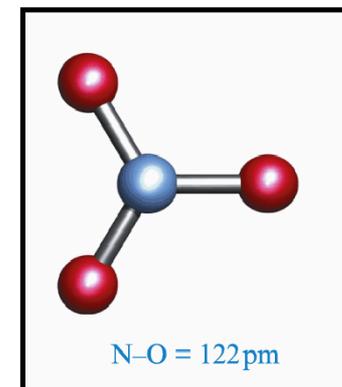
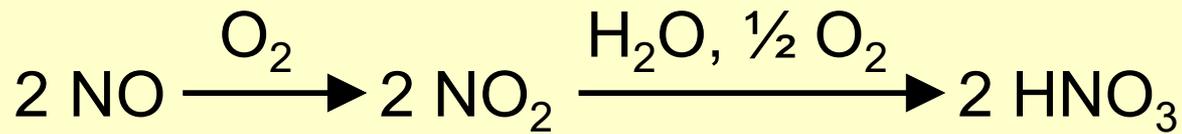
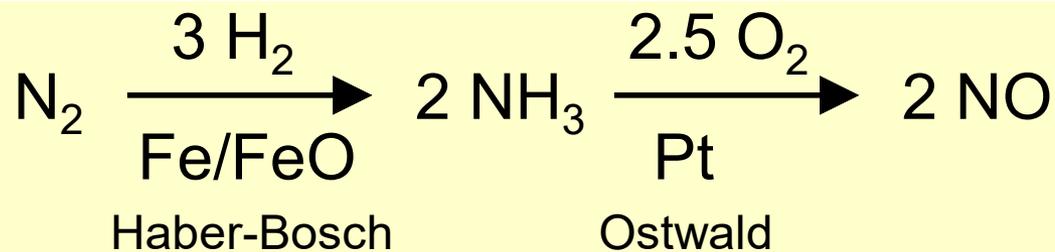


### Entstehung giftiger Nitrosamine



$\text{NO}_2$  ist das Anhydrid der Salpetersäure & Salpetrigen Säure





**Die Jahresproduktion von HNO<sub>3</sub> beträgt ca. 30x10<sup>6</sup> Tonnen**

- ☞ [NH<sub>4</sub>][NO<sub>3</sub>] als Düngemittel (80%)
- ☞ Kunststoffe (Cyclohexanon) (5-10%)
- ☞ Nitrierte Aromaten und org. Nitroverbindungen (5-10%)
- ☞ Sprengstoffe: KNO<sub>3</sub>/S/C = **Schwarzpulver**  
Al/NaNO<sub>3</sub>/Polymethylmethacrylat/Benzol  
= Brandsätze

Mg/NaNO<sub>3</sub> = Photoblitz

Mg/Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/chlorierter Kautschuk  
= farbige Fackeln



Salpetersäureproduktion  
BASF Ludwigshafen