

# Die Elemente der Gruppe 15



## Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> Edition, 2010

Kapitel 22.8-22.9, Seiten 780 – 793.

hgruetzmacher@ethz.ch

*“Life can multiply until all of the phosphorus has gone and then there is an inexorable halt which nothing can prevent.”*

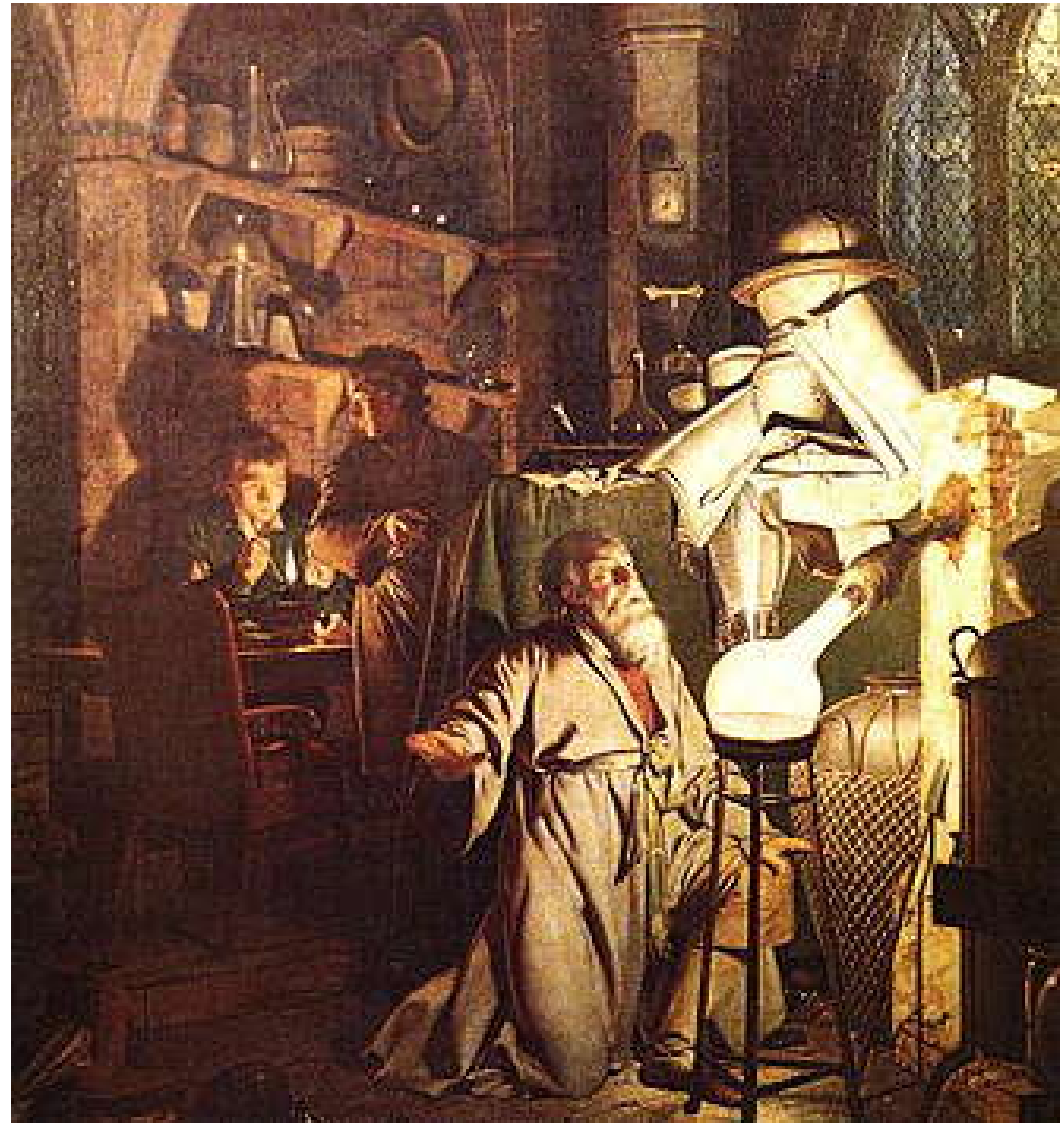
Isaac Asimov, *Asimov on Chemistry.*,  
Anchor Books, **1974**



1920 – 1992. Biochemiker,  
Science Fiction Autor, Star Trek Berater

**1669:** Der Hamburger Henning Brand entdeckt «Phosphorus»  
(Griechisch: «phos» = Licht; «Phoros» = Träger)

- Boil urine to reduce it to a thick syrup.
- Heat until a red oil distills up from it, and draw that off.
- Allow the remainder to cool, where it consists of a black spongy upper part and a salty lower part.
- Discard the salt, mix the red oil back into the black material.
- Heat that mixture strongly for 16 h.
- First white fumes come off, then an oil, then phosphorus.
- The phosphorus may be passed into cold water to solidify.

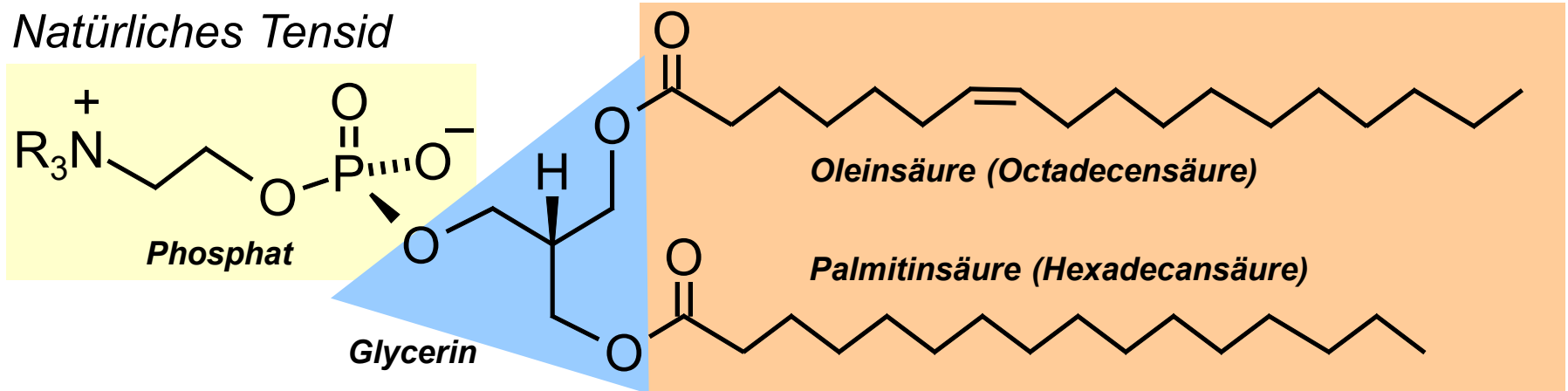


*The Alchemist Discovering Phosphorus*  
by Joseph Wright of Derby (1771)

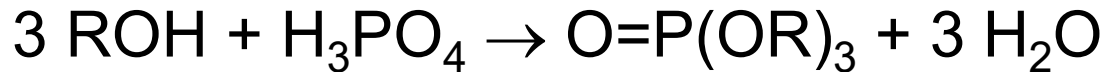
**1779:** Entdeckung von P in Mineralien  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$  *Apatite*

**1811:** Entdeckung von Phospholipiden (**Lecithin**) im Hirnfett

*Natürliches Tensid*



**1820:** Erste Synthese von Alkylphosphaten



**1833:** Konzept der Ortho-, Meta- und Pyrophosphate.

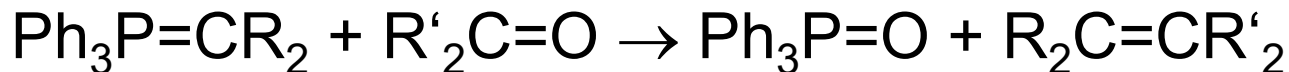
**1843:** Patentierung des Düngers „Superphosphat“

**1929:** Entdeckung von **AdenosinTriP**hosphat

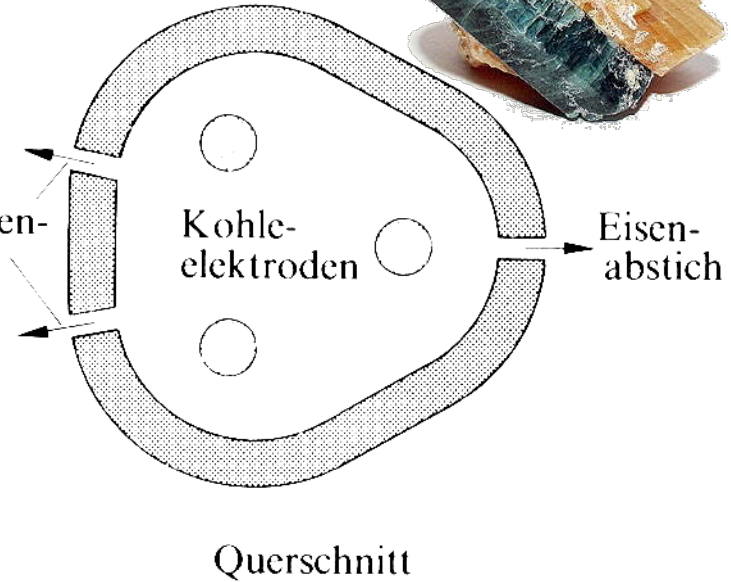
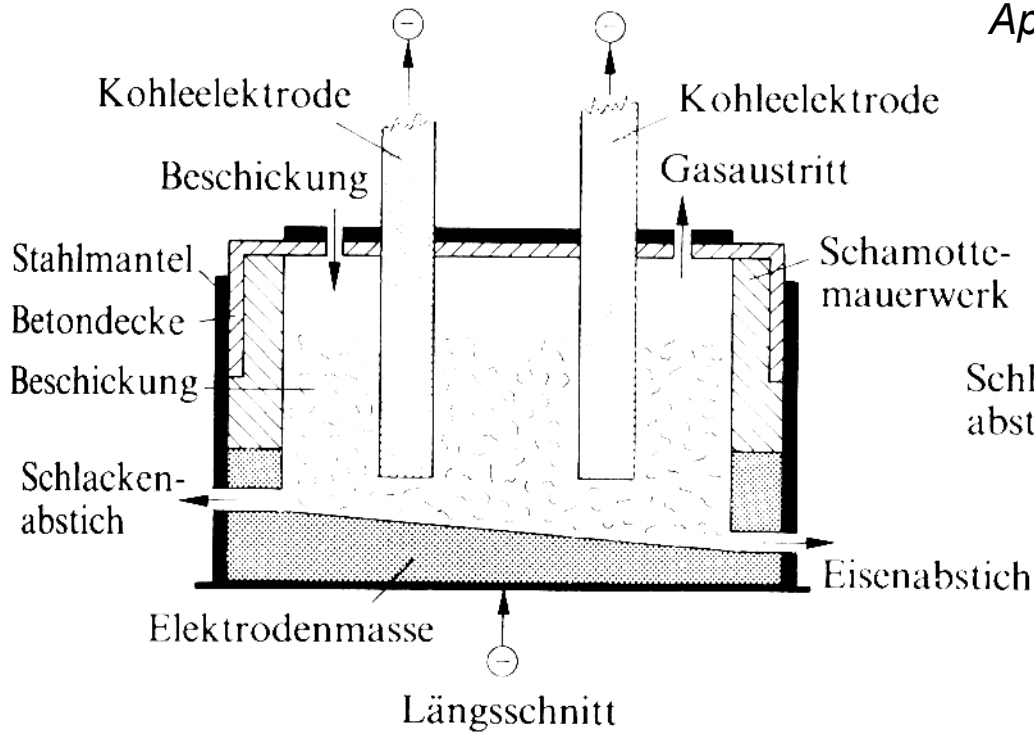
**1951:** Erste  $^{31}\text{P}$  NMR Spektren

**1960:** Konzept der „Pseudorotation“ in  $\text{PF}_5$

**1979:** Nobelpreis für die Wittig-Reaktion:



*Apatite: Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F,Cl)*



Stark endotherme Reduktion von Phosphoroxiden:




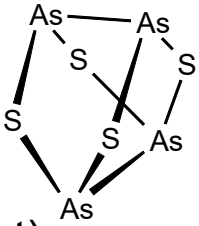

*elektrischer Lichtbogenofen, T ca. 1500 °C; ca. 46'000 kJ pro kg P.*



Beschickung: *Apatit*; der P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> Anteil wird durch C reduziert.  
F<sup>-</sup> wird als [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> gebunden.

Schlacke:  
CaO wird durch SiO<sub>2</sub> abgebunden

Produktgase:  
P<sub>4</sub> Abscheidung in H<sub>2</sub>O-Sprühtürmen

	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
As	<p>Gemischte Metallarsenide/sulfide:  <math>\text{Fe}[\text{SAs}]</math>                      Arsensulfide und -oxide:  <math>\text{As}_4\text{S}_4</math> (<i>Realgar</i>), <math>\text{As}_2\text{S}_3</math> (<i>Auripigment</i>),</p> 	 <p>a) <math>\text{Fe}[\text{SAs}] + \Delta \rightarrow \text{FeS} + \text{As}</math>                      b) <math>2 \text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{As} + 3 \text{CO}_2</math>                      c) <math>\text{AsH}_3 + \Delta \rightarrow \text{As} + 1.5 \text{H}_2</math>                      (hochrein)</p>
Sb	<p>Sulfide: <math>\text{Sb}_2\text{S}_3</math> (<i>Grauspiessglanz</i>),                      Thioantimonate: <math>\text{M}_m\text{Sb}_n\text{S}_k</math> (M = Pb, Hg, Cu, Ag)                      Oxide: <math>\text{Sb}_2\text{O}_3</math> (<i>Weisspiessglanz</i>)                      Metallantimonide: <math>\text{Ag}_3\text{Sb}</math>                      Gediegen als Sb</p>  <p style="text-align: right;">Grauspiessglanz (Stibnit)</p>	<p>a) <math>\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{FeS}</math>                      b) <i>Röstreduktionsverfahren</i>:  <math>\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + 3 \text{SO}_2</math>  <math>\text{Sb}_2\text{O}_4 + 4 \text{C} \rightarrow 2 \text{Sb} + 4 \text{CO}</math></p>
Bi	<p>relativ selten  <i>Chalkogenide</i>: <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Bi}_2\text{S}_3</math>, <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math>                      Doppelsulfide: <math>\text{PbBi}_2\text{S}_4</math> (<math>\text{PbS} \times \text{Bi}_2\text{S}_3</math>)                      gediegen (selten)</p>	<p>a) <math>\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{FeS}</math>                      (Prinzip wie metallothermische Verfahren)                      b) <i>Röstreduktionsverfahren</i>  <math>\text{Bi}_2\text{S}_3 + 4.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_2</math>  <math>3 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Bi} + 3 \text{CO}_2</math></p>

## Die Strukturen der Elemente P – Bi

In ihren Strukturen gehorchen alle Elemente der Gruppe 15 (VEK:  $ns^2, np^3$ ) der 8-N-Regel.

Sie sind in ihren Strukturen ausnahmslos über drei 2z-2e-Bindungen an ihre Nachbarn geknüpft.

An jedem Atom ist ausserdem ein „*freies*“ *Elektronenpaar* lokalisiert.

Wie alle Elemente der 15. Gruppe gehorcht Phosphor der 8-N-Regel und liegt in allen Modifikationen dreibinding vor.

Im Unterschied zu  $N_2$ , keine stabile Modifikation mit Mehrfachbindungen.  $P_2$  Moleküle,  $|P\equiv P|$ , nur in der verdünnten Gasphase bei hohen Temperaturen.

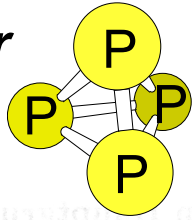
## Allgemein gilt:

- Alle Mehrfachbindungssysteme mit Nichtmetall-Elementen aus den höheren Perioden ( $n > 2$ ) sind weniger stabil als ihre Homologen aus der 2. Periode.
- Kommen in den Elementmodifikationen unter Standardbedingungen nicht vor.
- Moleküle mit  $E=E$  oder  $E\equiv E$  Mehrfachbindungen können nur isoliert werden, wenn eine Oligo- oder Polymerisation kinetisch durch grosse Substituenten verhindert wird (*Doppelbindungsregel*).



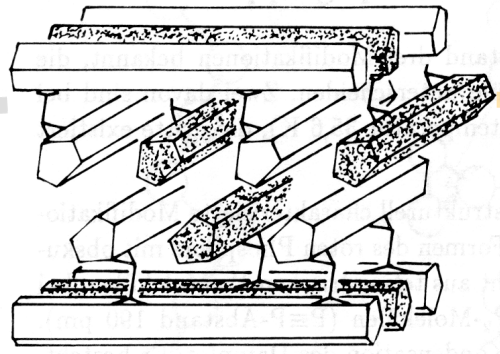
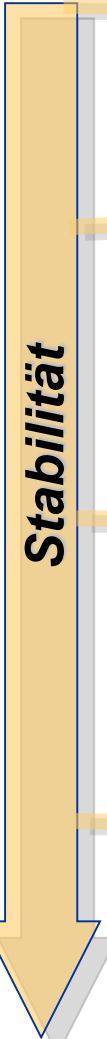
# Strukturen von Phosphormodifikationen

**weisser Phosphor**

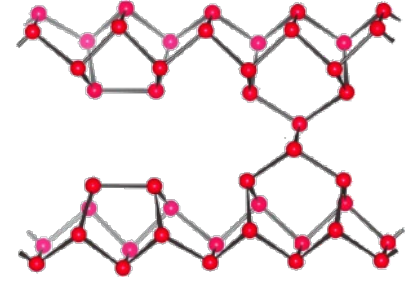
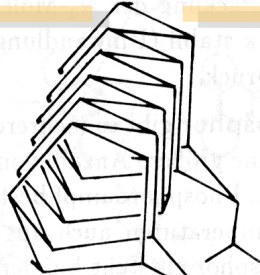


Schmp. 44.2 °C  
 Sdp. 280.5 °C  
 $P_{40^\circ\text{C}} = 1.6 \times 10^{-4}$  bar

**weisser  $P_4$**



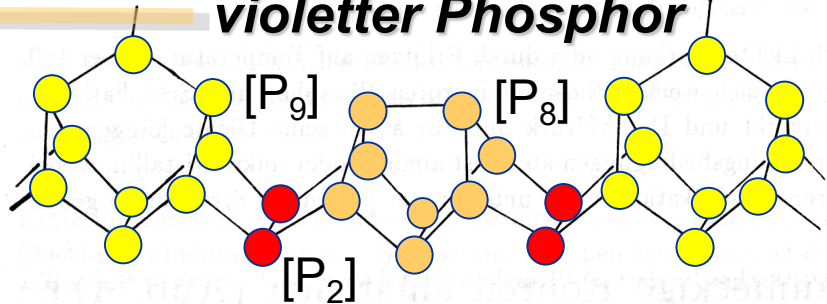
**roter  $P_\infty$**



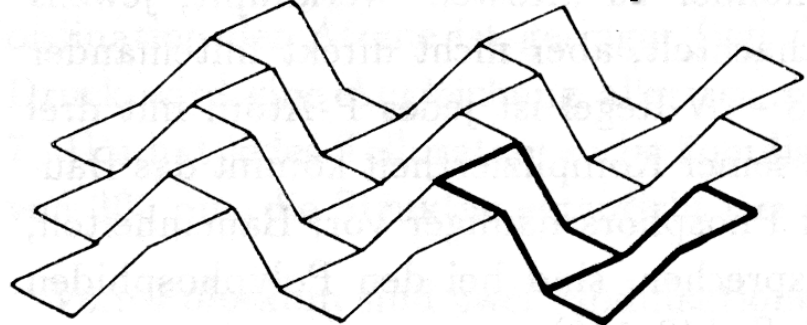
[P<sub>8</sub>]

[P<sub>9</sub>]

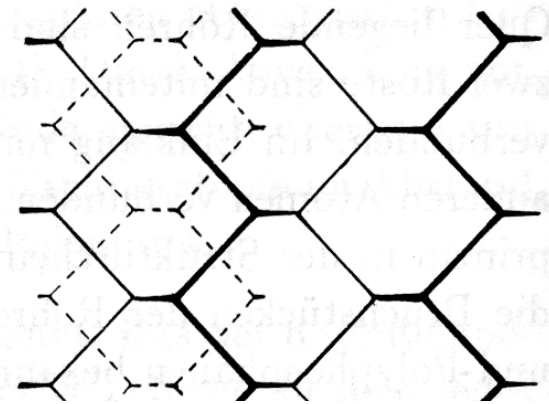
**violetter Phosphor**



**schwarzer Phosphor**

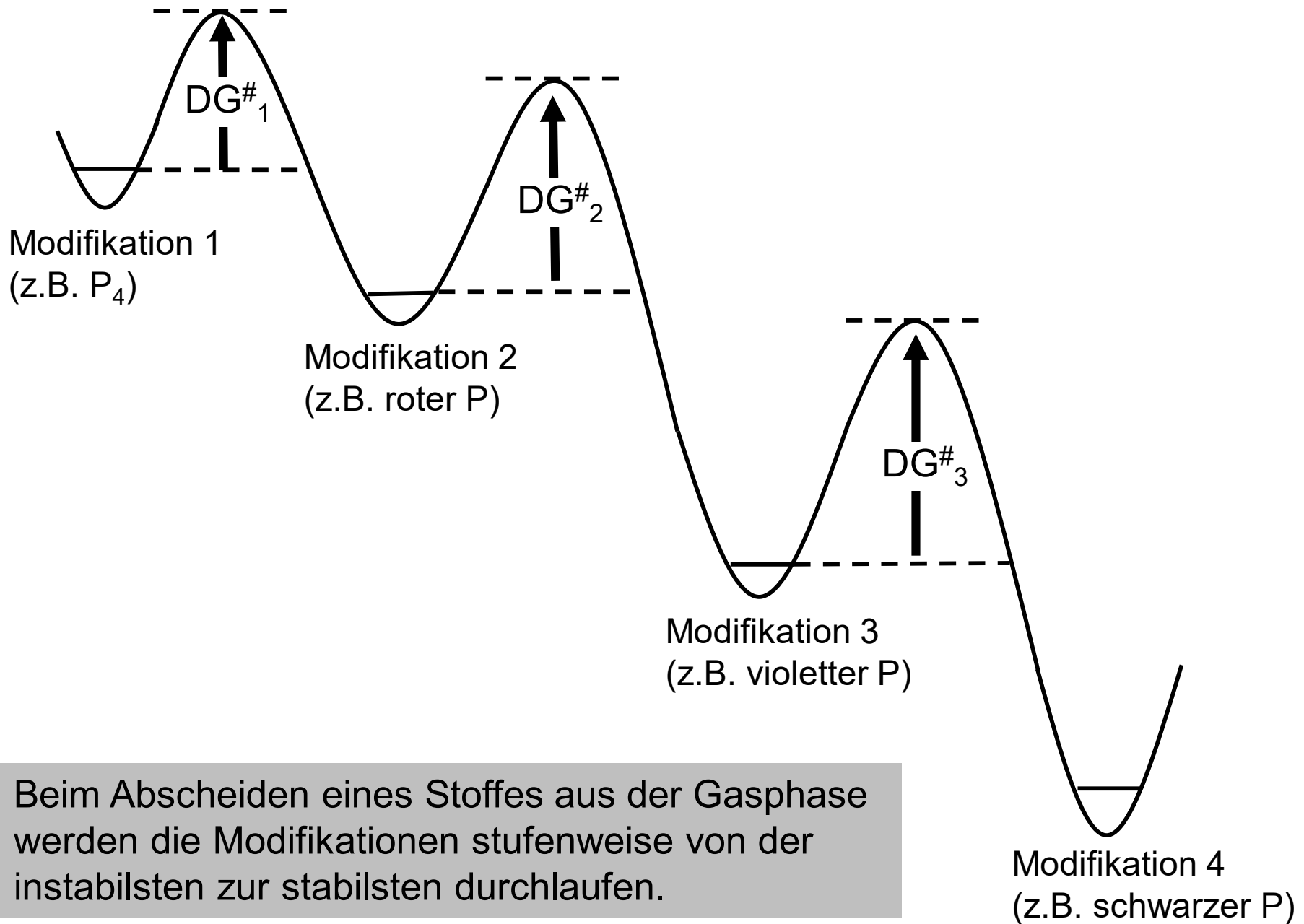


*Aufsicht auf eine Schicht*



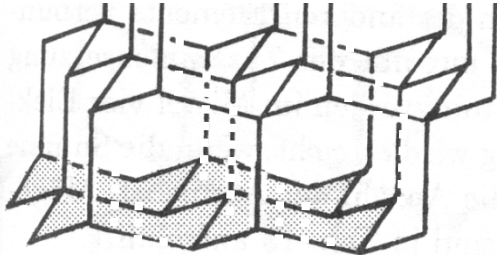
Einzelschichten werden **Phosphoren** genannt

# Ostwald'sche Stufenregel

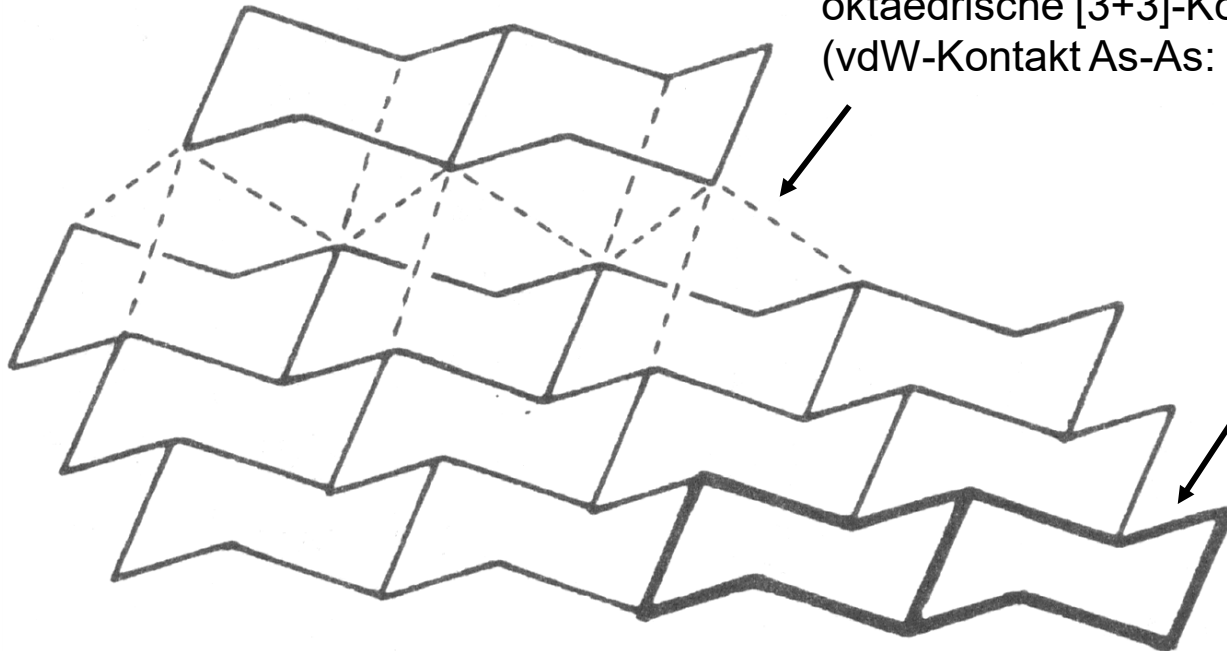
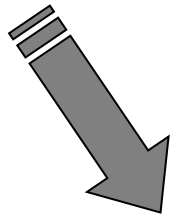


Beim Abscheiden eines Stoffes aus der Gasphase werden die Modifikationen stufenweise von der instabilsten zur stabilsten durchlaufen.

# Die Strukturen von Arsen und Antimon



- 2z-2e-Bindungen zwischen den Schichten in Si, Ge werden durch ein Elektronenpaar an jedem Elementatom ersetzt.
- Versatz der Schichten erzeugt die Struktur von grauem, metallischem  $\alpha$ -Arsen und Antimon.



schwache Kontakte (As-As: 312 pm; Sb-Sb: 336 pm) zwischen den Schichten erzeugen eine verzerrte oktaedrische [3+3]-Koordination für jedes Atom (vdW-Kontakt As-As: 370 pm)

lokalisierte 2z-2e-Bindungen innerhalb der Schichten  
As-As: 252 pm; Sb-Sb: 291 pm

**$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**  (> 200 different minerals)

> 40 MJ per kg P!

$\text{SiO}_2, \text{C}$

12  $\text{H}_2\text{O}$   
300 °C, acid

$\text{Cl}_2$

**$\text{PCl}_3,$   
 $\text{PCl}_5$   
 $\text{POCl}_3$**

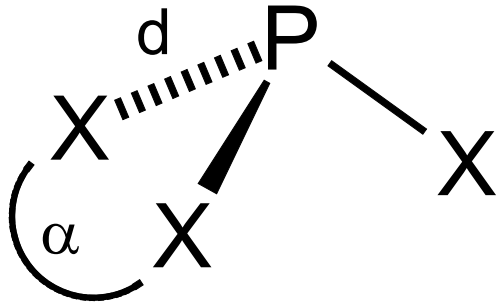
**P<sub>n</sub>**

3 NaOH  
3  $\text{H}_2\text{O}$

**5  $\text{PH}_3$  + 3  $\text{H}_3\text{PO}_4$**

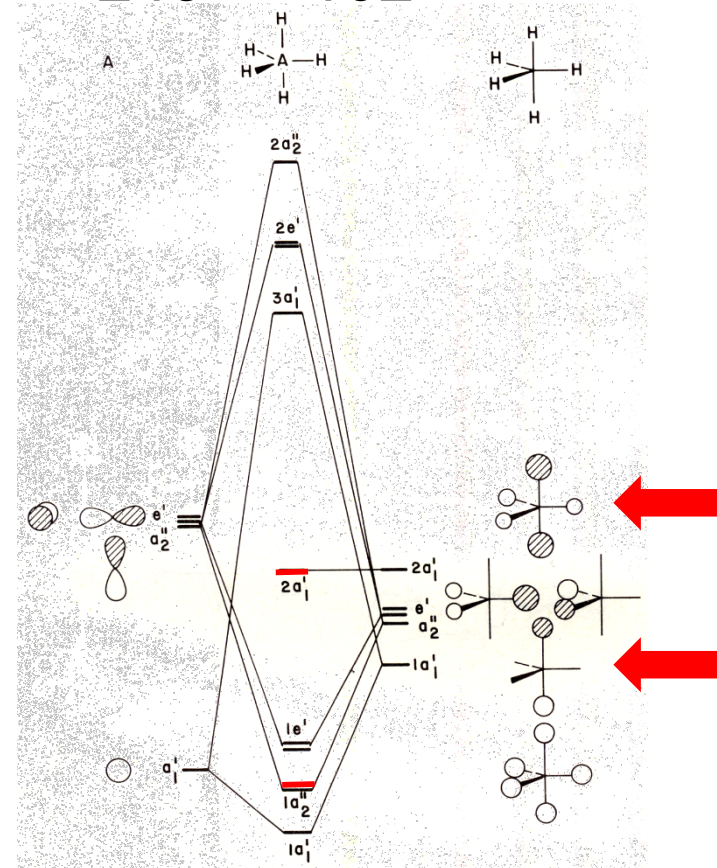
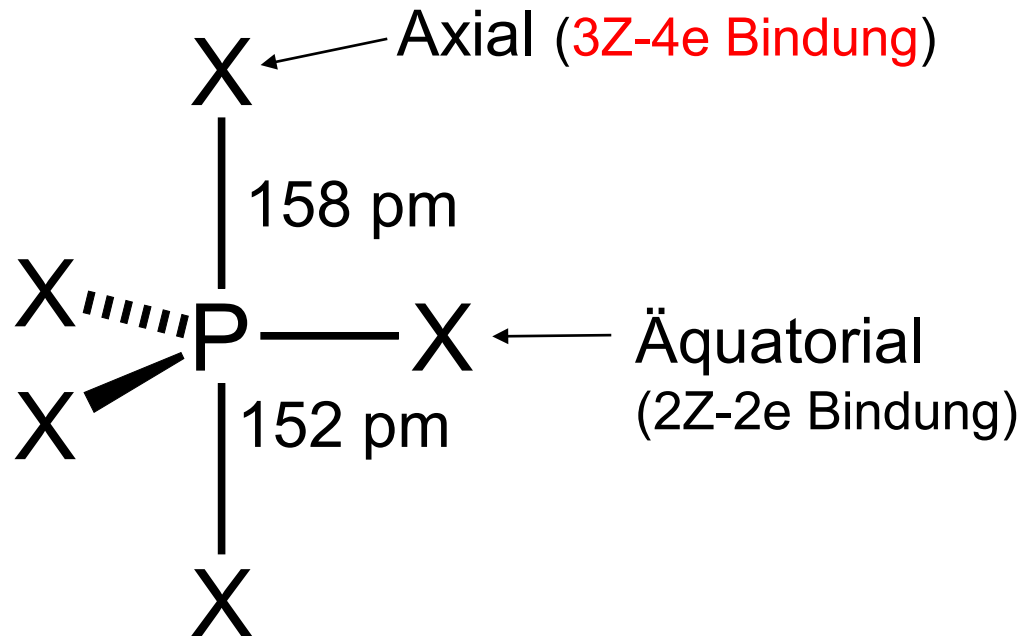
**$\text{PH}_3$  + 3  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$**

$PX_3$  (X = F, Cl, Br, I)



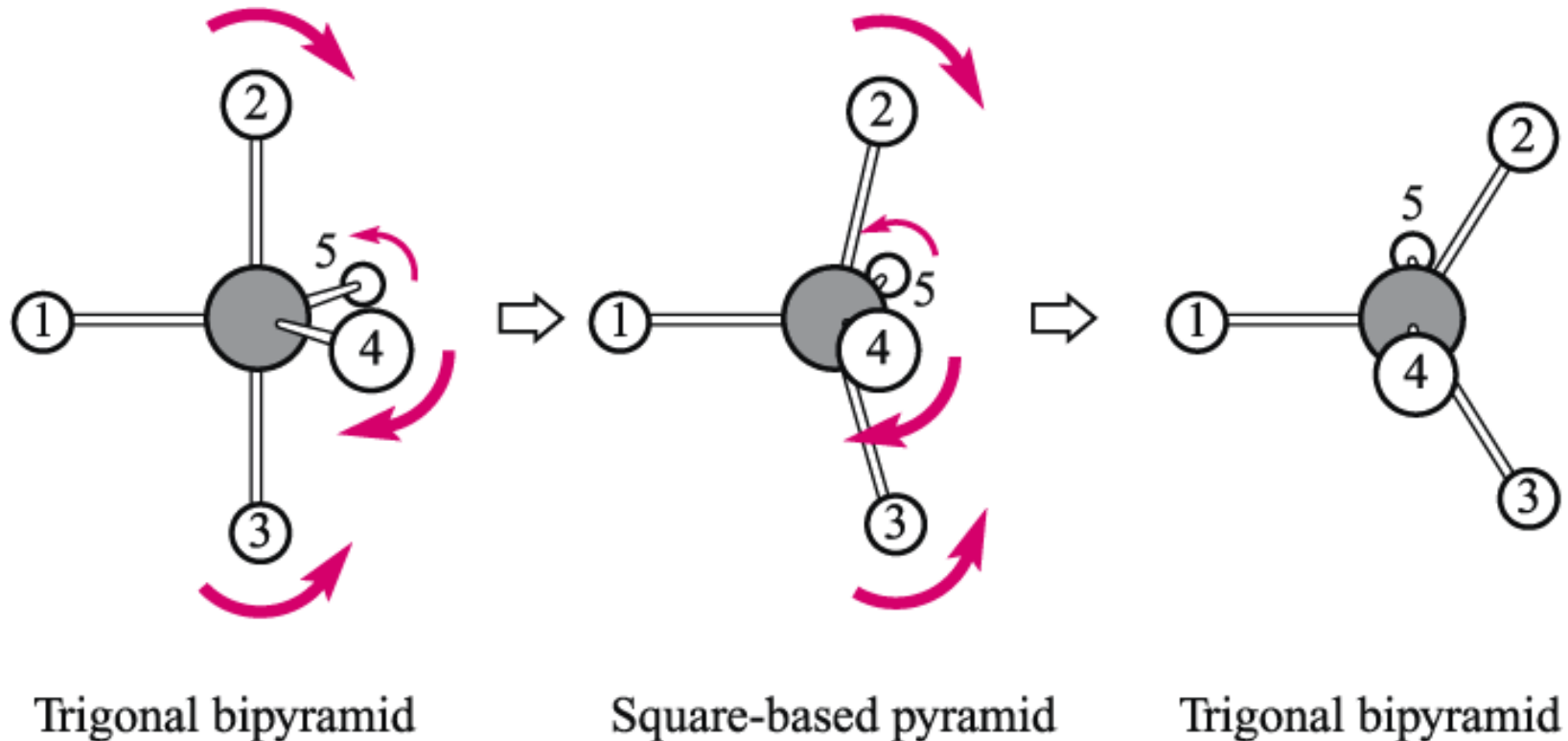
X	d (pm)	$\alpha$ ( $^\circ$ )
F	156	96.5
Cl	204	100
Br	222	101
I	243	102

$PX_5$  (X = F, Cl, Br),  $PI_5$  ist nicht bekannt.



# Berry-Pseudorotation

In Lösung ist  $\text{PF}_5$  ein fluktuierendes Molekül:

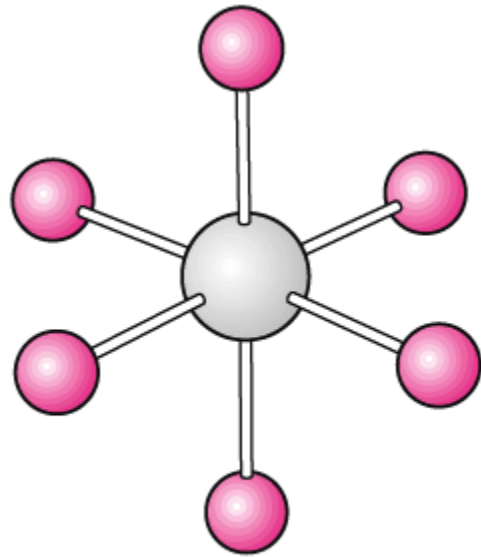


# Phosphorfluoride

$\text{PF}_5$  ist eine starke Lewis-Säure und bildet mit vielen Donoren wie Aminen oder Ethern stabile Komplexe.

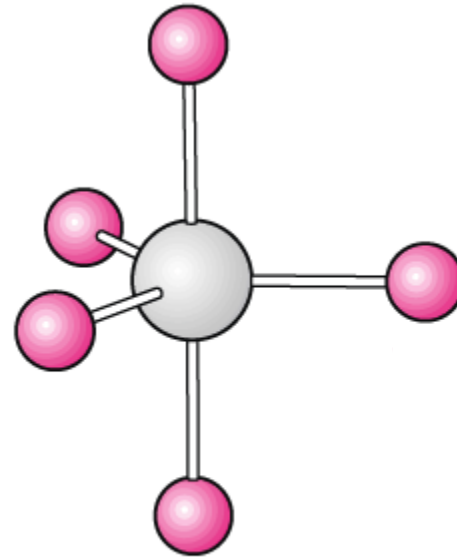
Das Hexafluorophosphat-Ion,  $[\text{PF}_6]^-$ , wird durch die Reaktion von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit konzentrierter HF hergestellt.

$[\text{PF}_6]^-$  ist isoelektronisch zu  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  und Bestandteil von Elektrolyten:



(a)

$[\text{PF}_6]^-$  und  $[\text{SiF}_6]^{2-}$



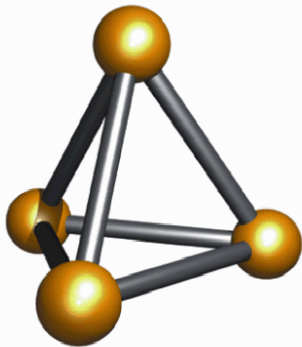
(b)

$\text{PF}_5$  und  $[\text{SiF}_5]^-$

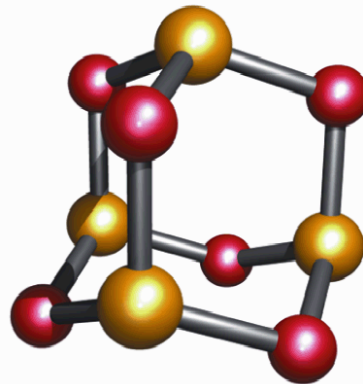
Weisser und roter Phosphor reagieren stark exotherm (z.T. explosionsartig) mit Oxidantien (Oxygenierungsmitteln).



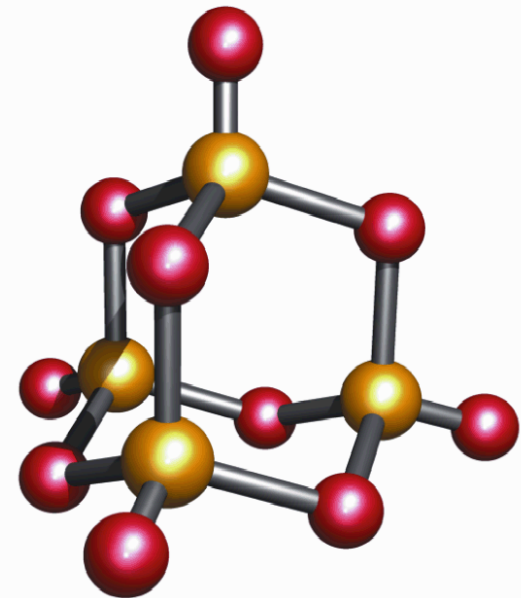
$$\Delta H^0 = -2995 \text{ kJ mol}^{-1}$$



P-P = 221 pm



P-O = 165 pm



P-O (cage) = 160 pm

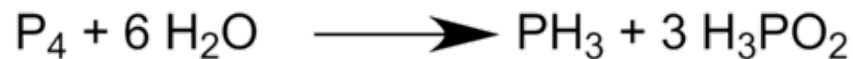
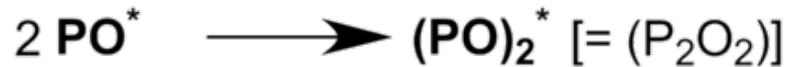
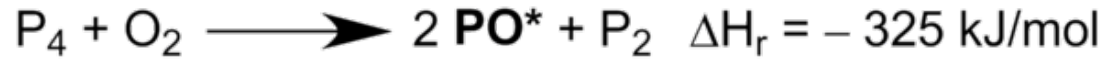
P-O (terminal) = 143 pm

Aufbewahrung unter Wasser. Brände mit weißem Phosphor sind nur schwer zu löschen, da nach dem Verdunsten des Wassers eine erneute Zündung eintritt.



# Chemolumineszenz

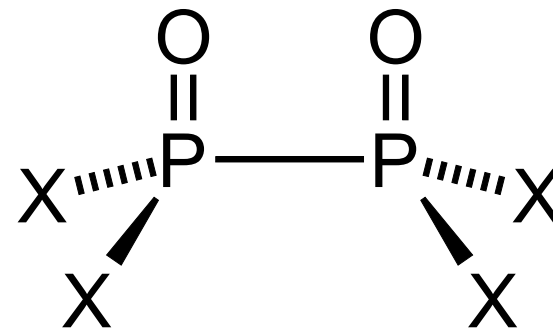
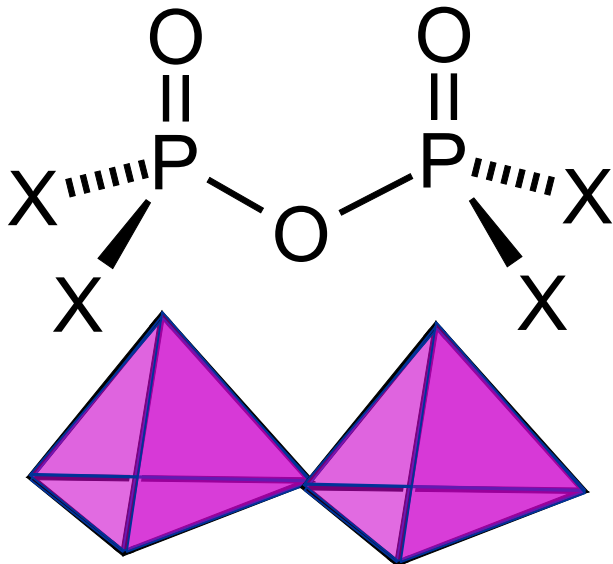
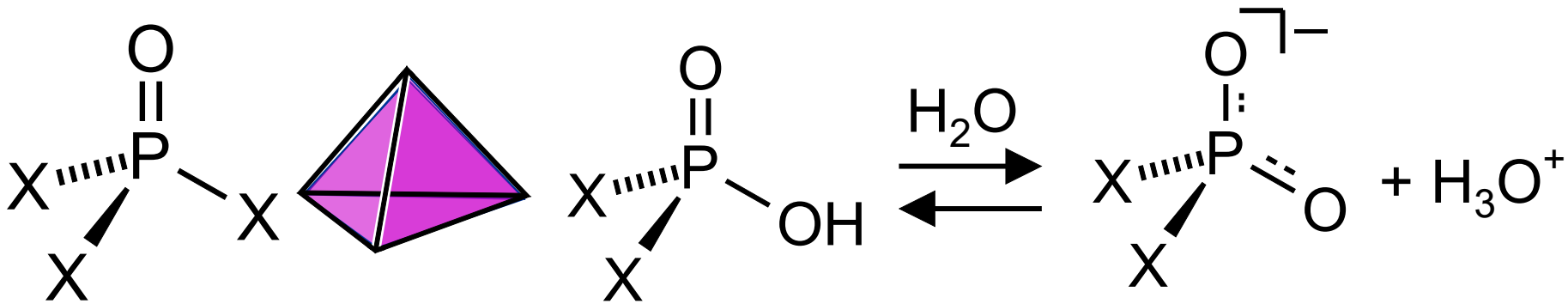
**Im Dunkeln leuchtet weißer Phosphor von selbst. Das Phänomen beruht auf einer Chemolumineszenz, die stattfindet, wenn die Oberfläche von  $P_4$  mit  $O_2$  reagiert. Bei dieser Oxidation wird Energie in Form von Wärme und Licht abgegeben.**



# Phosphorsauerstoffverbindungen

Phosphor bildet zahlreiche Oxoverbindungen mit folgenden Strukturprinzipien:

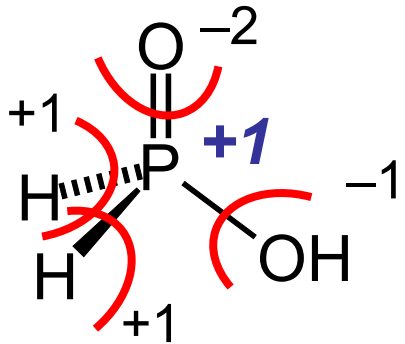
1. Tetraedrische Koordination an P, mindestens eine P=O-Gruppe.
2. Sämtliche Oxosäuren enthalten mindestens eine (saure) P-OH Gruppe.
3. Einige Verbindungen enthalten P-H-Gruppen, die nicht ionisierbar sind.
4. Kettenbildung erfolgt entweder über P-O-P-Brücken oder direkt über P-P-Bindungen.



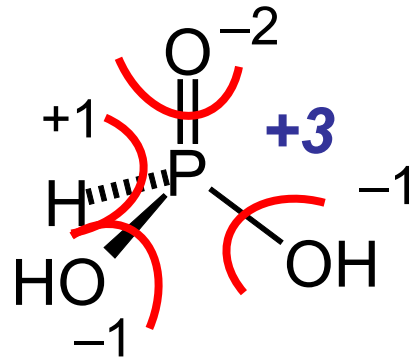
X = OH, H

(X = Alkyl, Aryl = Organophosphorane)

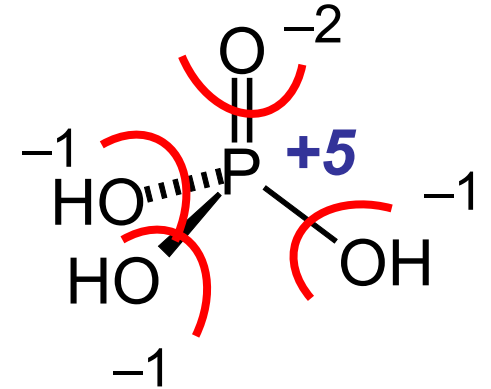
# Phosphorsauerstoffverbindungen



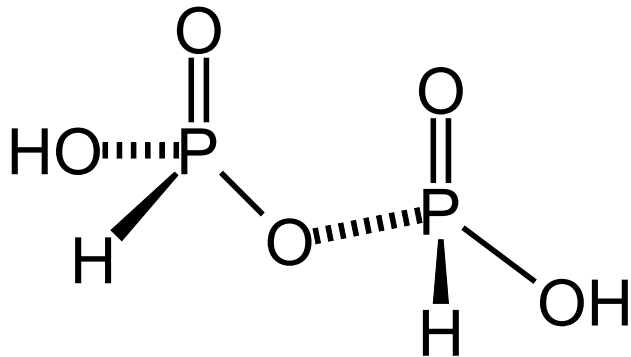
**Phosphinsäure**



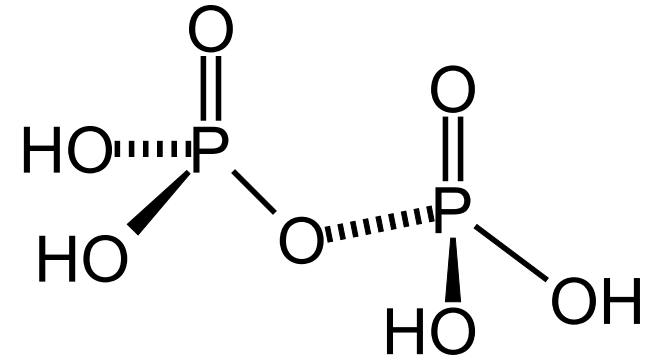
**Phosphonsäure**



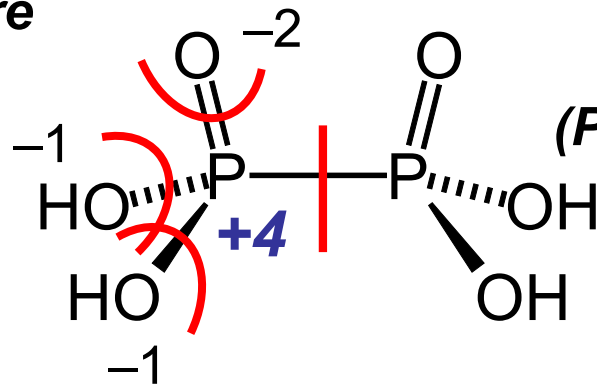
**(Ortho)Phosphorsäure**



**Diphosphonsäure**



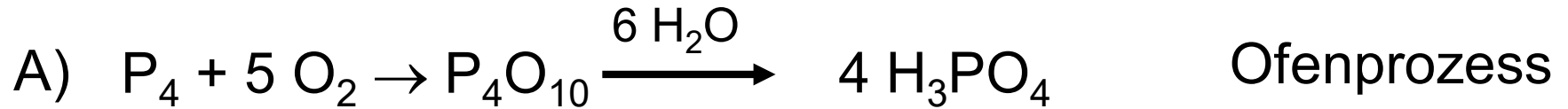
**Diphosphorsäure  
(Pyrophosphorsäure)**



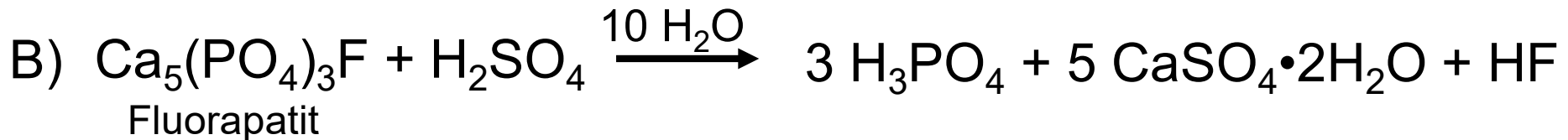
**Hypophosphorsäure**

H kann durch Alkyl  
oder Arylgruppen ersetzt  
werden

# Phosphorsäure:



Konzentrierte reine Säure für medizinische Zwecke und Lebensmittel

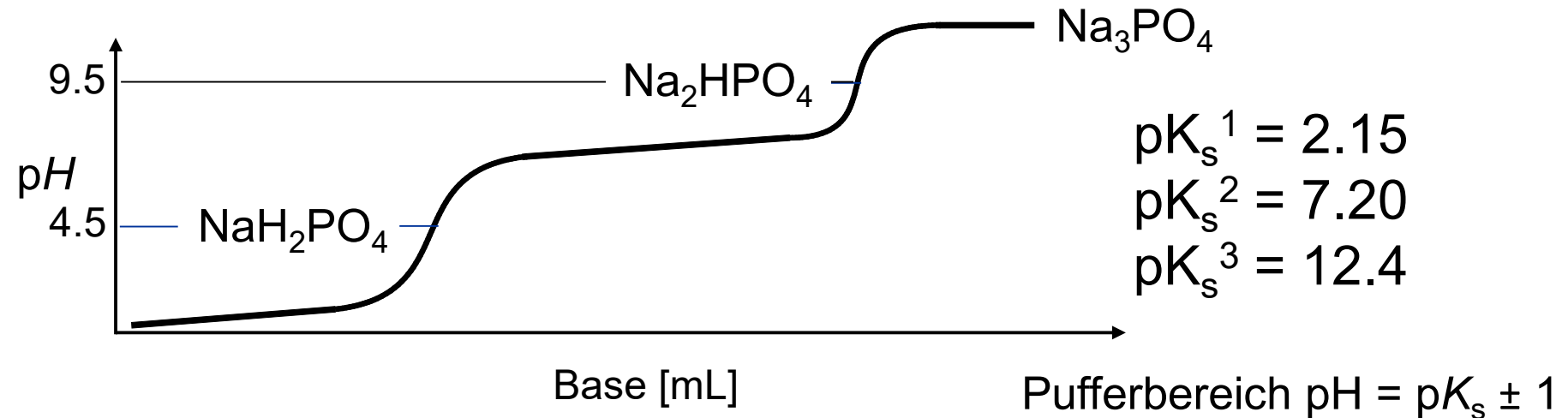


Nassprozess

30 – 70% Säure für technische Zwecke (Dünger, Metallverarbeitung)

- Wasserfreie Phosphorsäure bildet farblose hygroskopische Kristalle.
- Die handelsübliche konzentrierte Phosphorsäure ist eine 85%-ige Lösung.
- Der menschliche Körper enthält Phosphorsäure bzw. deren Derivate (ADP, ATP, ...).

# Phosphorsauerstoffverbindungen



0.03043 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ /0.008695 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wird für Humanblutserum verwendet ( $\text{pH}^{25^\circ\text{C}} = 7.413$ )

Dihydrogenphosphate sind allgemein gut wasserlöslich. Die Konzentration von  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  ist bei  $\text{pH} = 4.7$  maximal.

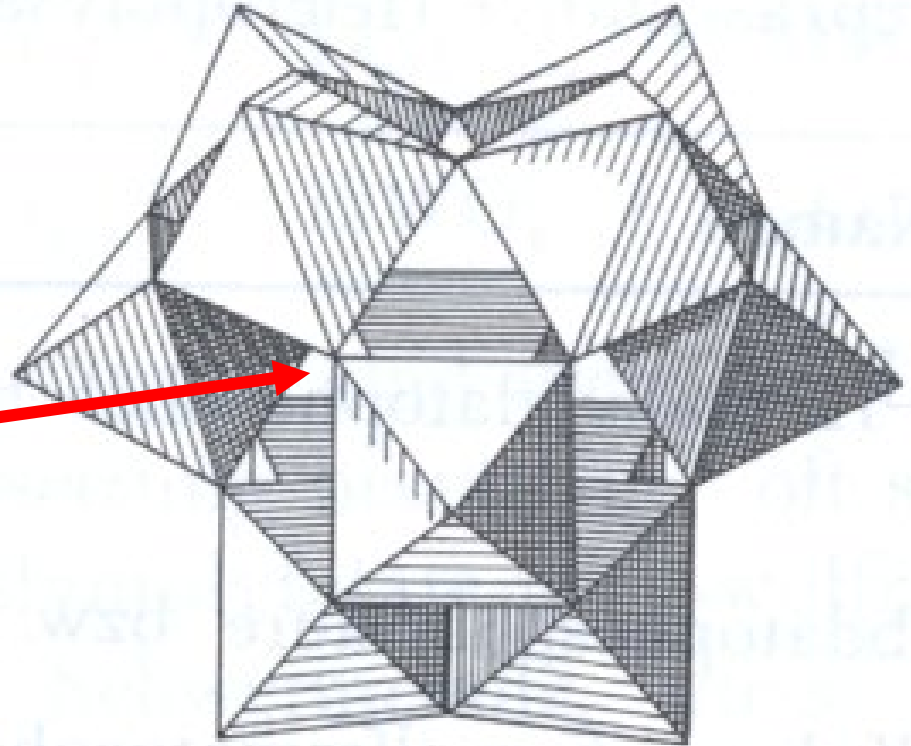
Hydrogenphosphate  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  (maximale Konzentration bei  $\text{pH} = 9.75$ ) und Phosphate  $[\text{PO}_4]^{3-}$  (merkliche Konzentrationen bei  $\text{pH} > 12$ ) sind in der Regel schwer löslich (Ausnahme Alkalimetallsalze).

In verdünnten Mineralsäuren lösen sich viele Hydrogenphosphate und Phosphate, da sie zu Dihydrogenphosphaten protoniert werden.

## Phosphato - Molybdat



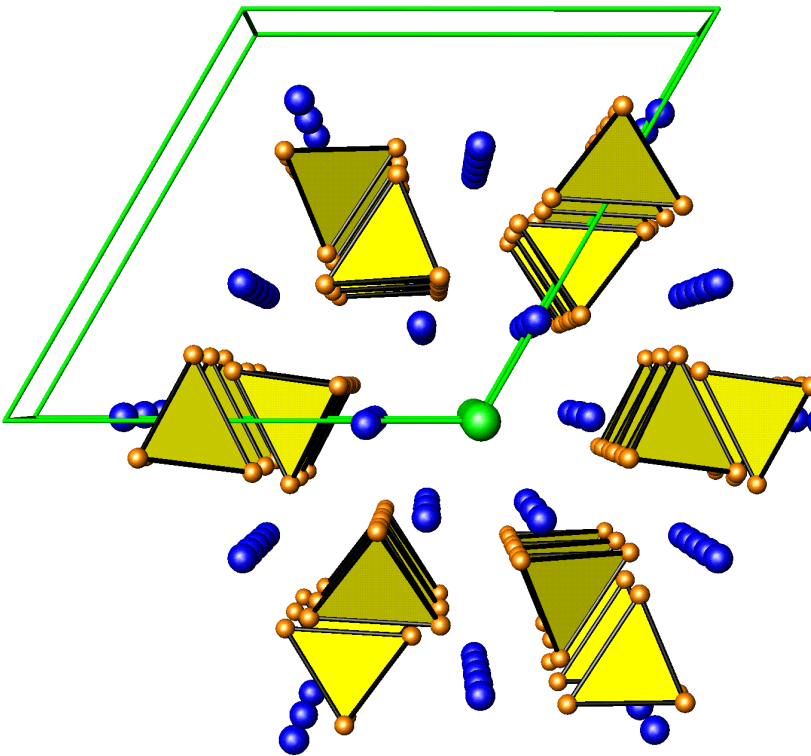
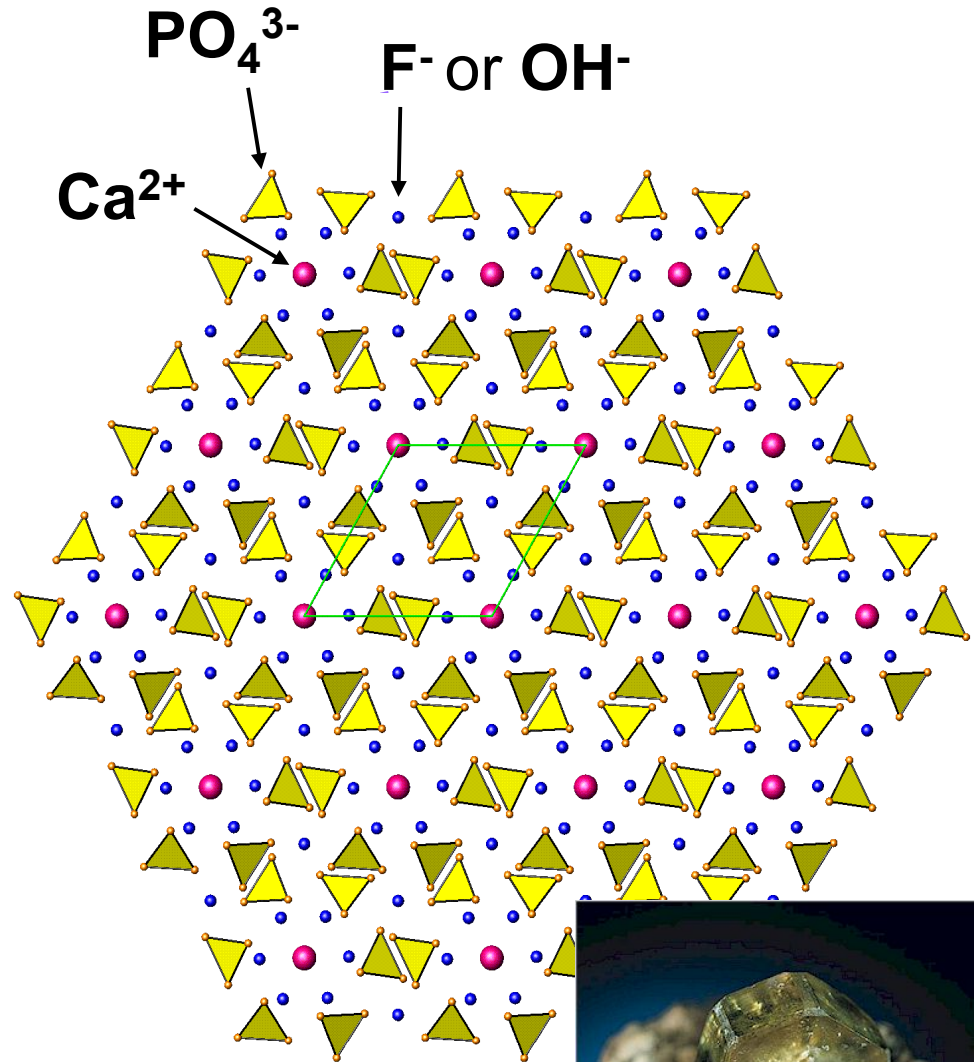
$\text{PO}_4^{3-}$   
Tetraeder  
als  
Templat



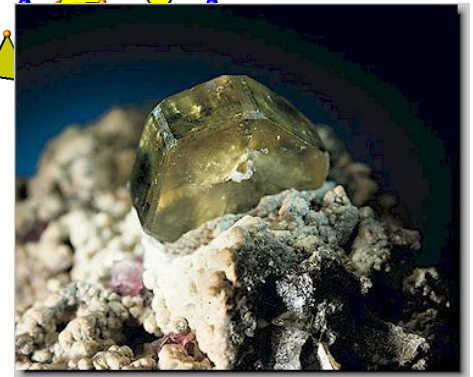
**Qualitativer Nachweis von  
Phosphat**

Kanariengelber Niederschlag der Komplexverbindung  
Triammoniumdodekamolybdatophosphat-6hydrat.

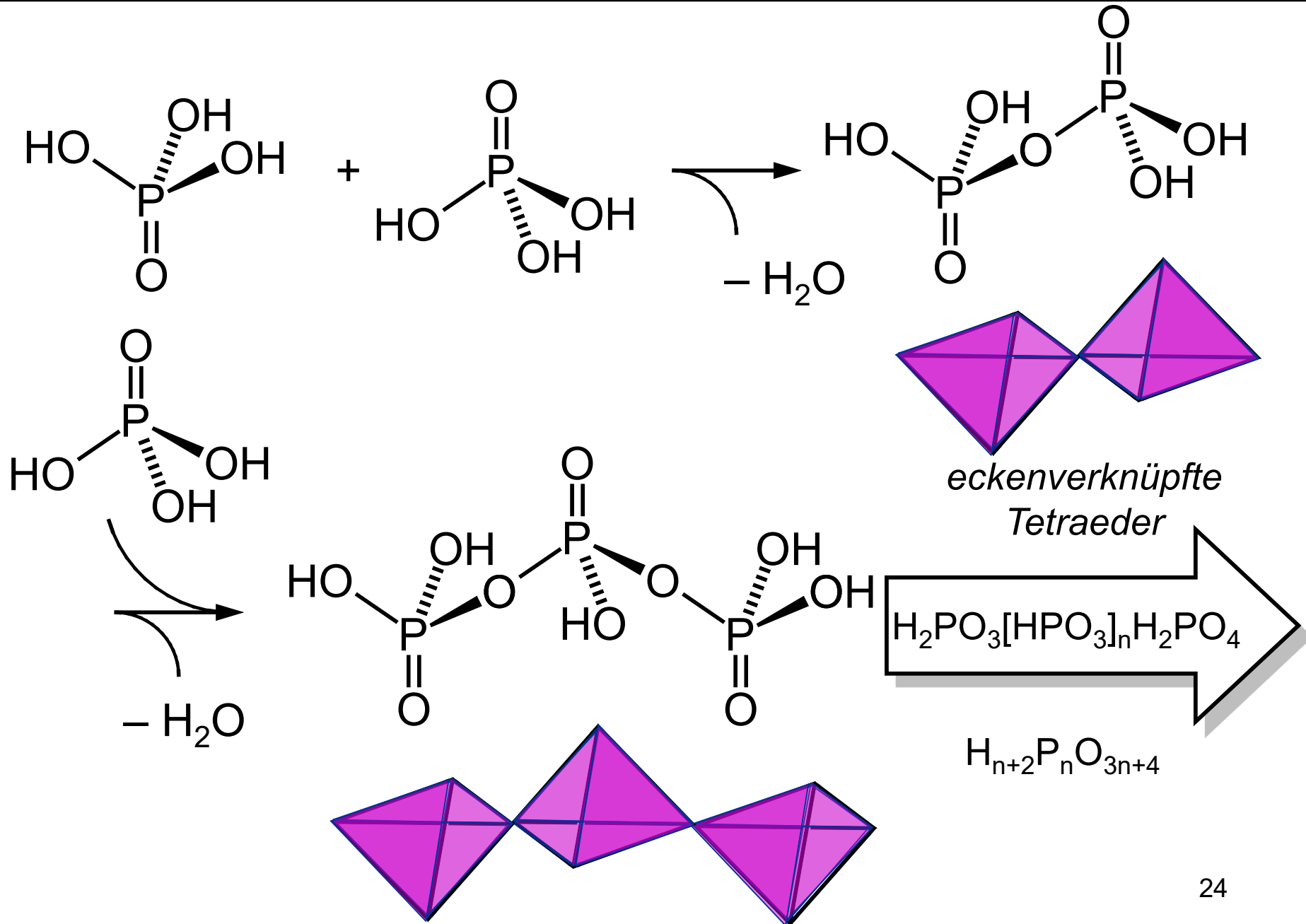
# Apatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$



Gerüstmineral (Knochen, Zähne)



# Kondensation zu Polyphosphorsäuren

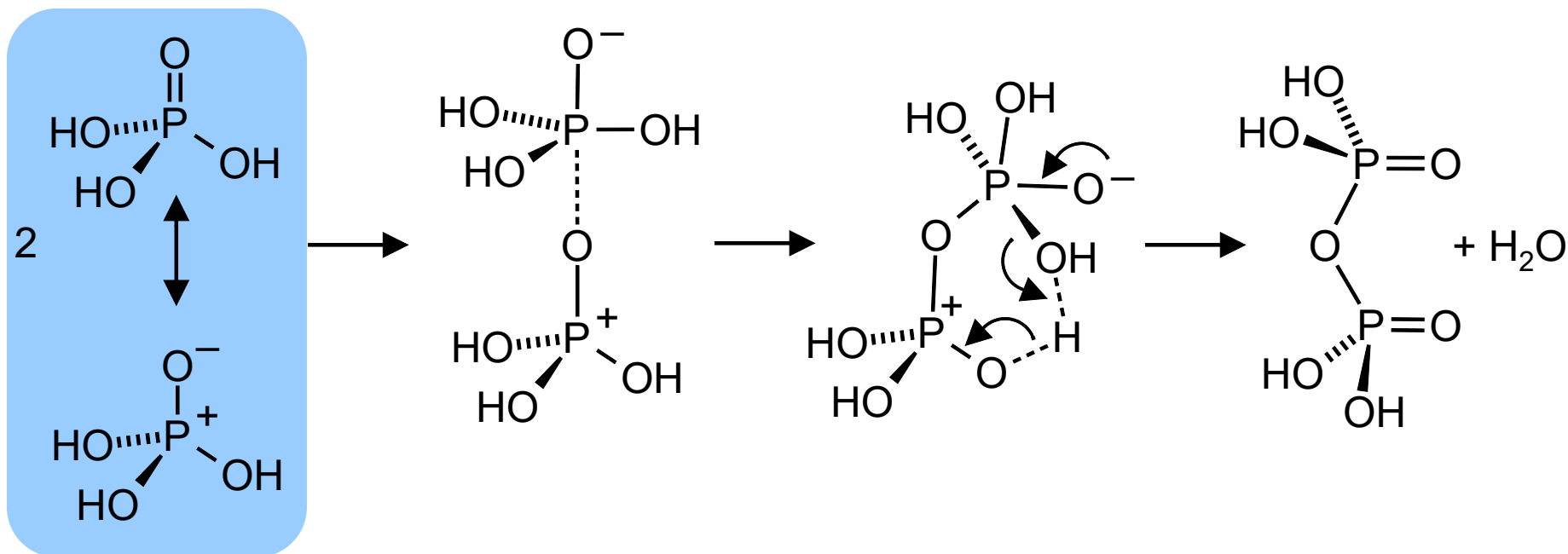




# Kondensation zu Polyphosphorsäuren. Ein möglicher Mechanismus

Möglicher Mechanismus für Kondensationsreaktionen mit pentakoordinierten Intermediaten (Silikate, Polyoxo(hydroxo)metallate, etc....).

Die Umkehrreaktion entspricht der Hydrolyse  
(oft durch  $M^{n+}$  katalysiert; z.B.  $ATP \rightarrow ADP + P_i$ )



**Stark polare  
P<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> Bindung  
Nucleophil**

**Addukt mit  
10-P-5**

**Berry-Rotation  
Austrittsgruppe  
in  
axialer  
Position**

**Diphosphat  
+  
Wasser**

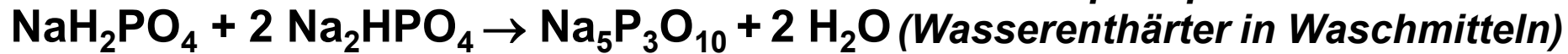
# Phosphorchemie



*Diphosphate (Pyrophosphate)  
(Lebensmittel, Gele)*



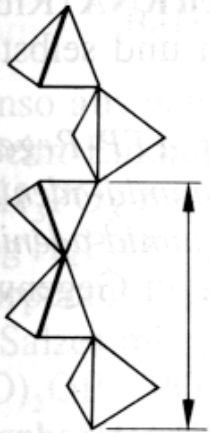
*Natriumtriphosphat*



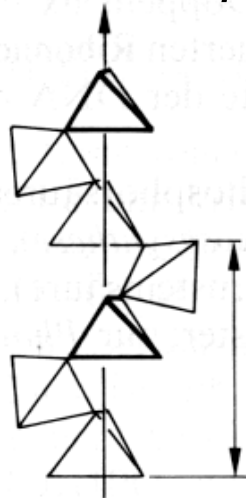
*Kettenpolyphosphate  
lineare Metaphosphate*



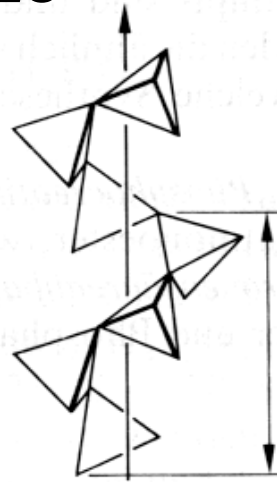
## HELICES



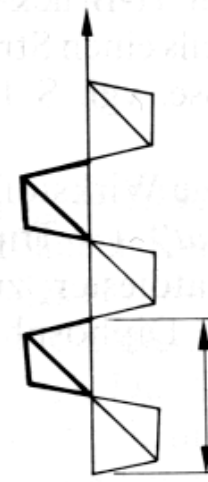
Natriumpolyphosphat  
(a) (Maddrell)



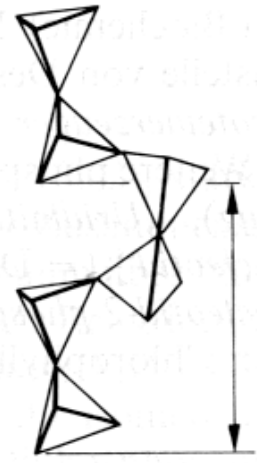
Natriumpolyphosphat  
(b) (Kurrol A)



Natriumpolyphosphat  
(c) (Kurrol B)



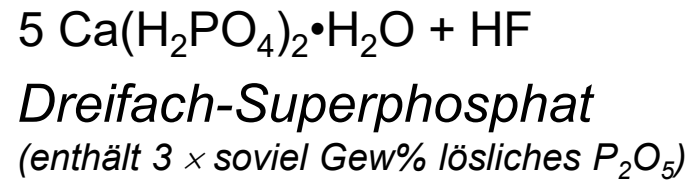
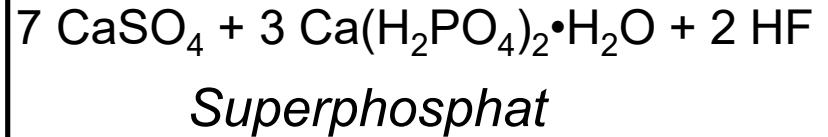
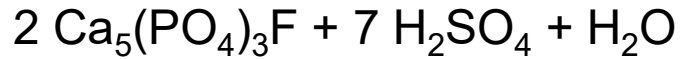
Kaliumpolyphosphat  
(d)



Calciumpolyphosphat  
(e)<sup>26</sup>

# Verwendung von Phosphaten

Düngemittel (>80% der abgebauten natürlichen Ca-Phosphate):



$(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)$  wird als leicht löslicher, stickstoffhaltiger Pflanzendünger verwendet

*Konservierungsmittel (E338):*

*1 L Coca Cola enthält etwa 0.5 g reine Phosphorsäure.*

*Zahnpasta, Wasseraufbereitung, Metallbearbeitung,*

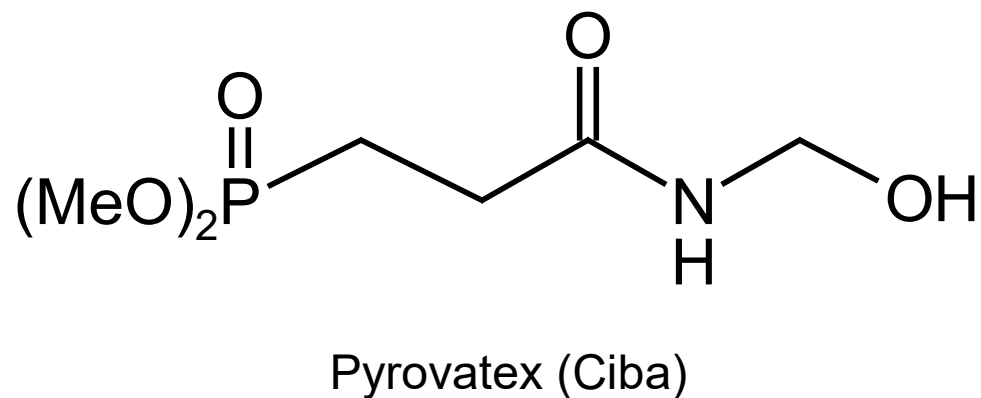
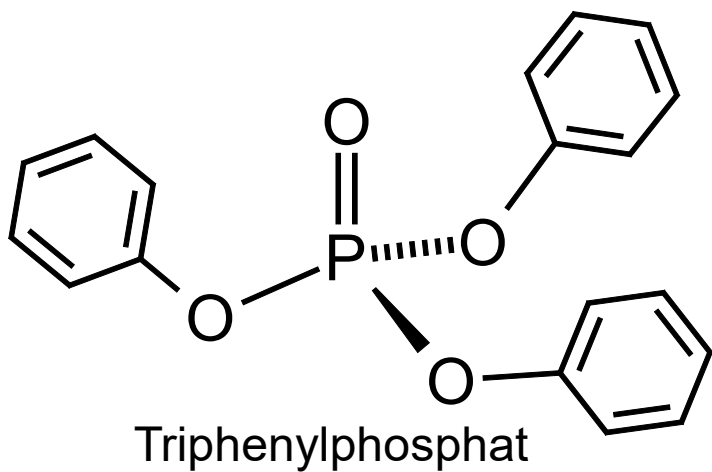
*Flockungsmittel, Schmiermittel, Flotationsmittel,.....*



H, C, N, O, **P**

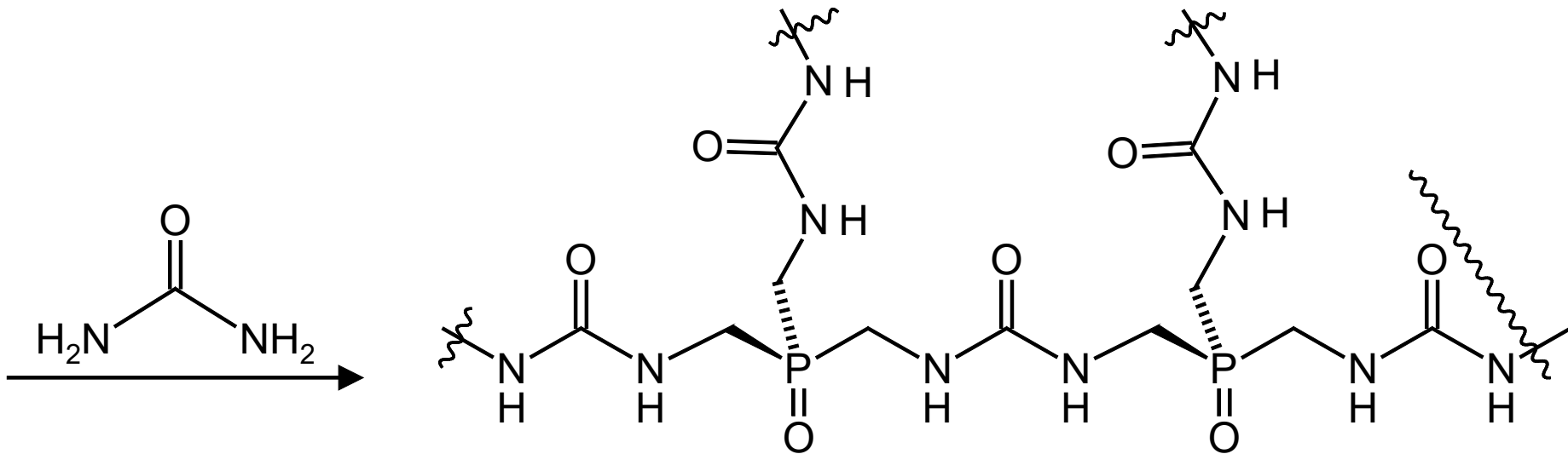
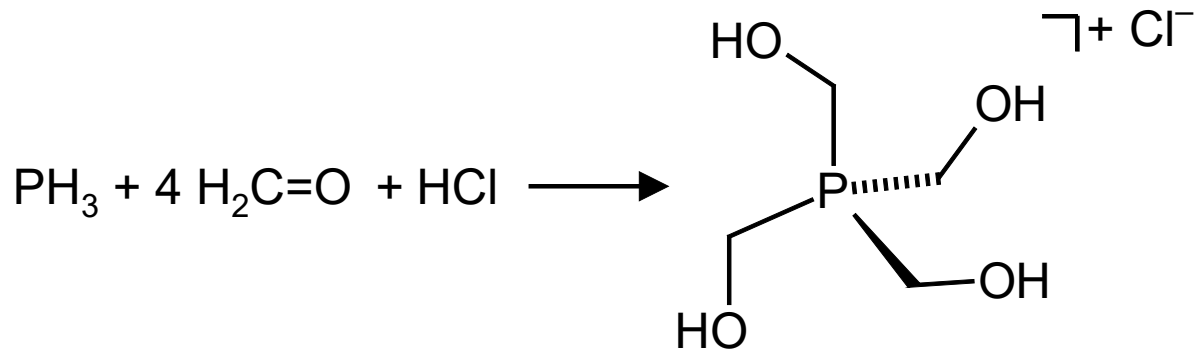
- essentiell für Leben (RNA, DNA, ATP, Phospholipide)
- Düngemittel, Pestizide, Detergentien
- Polymer & Lebensmittel Additive
- Spezialchemikalien (Flammschutzmittel, Liganden Extraktionsreagenzien, Photoinitiatoren)

# Flammschutzmittel

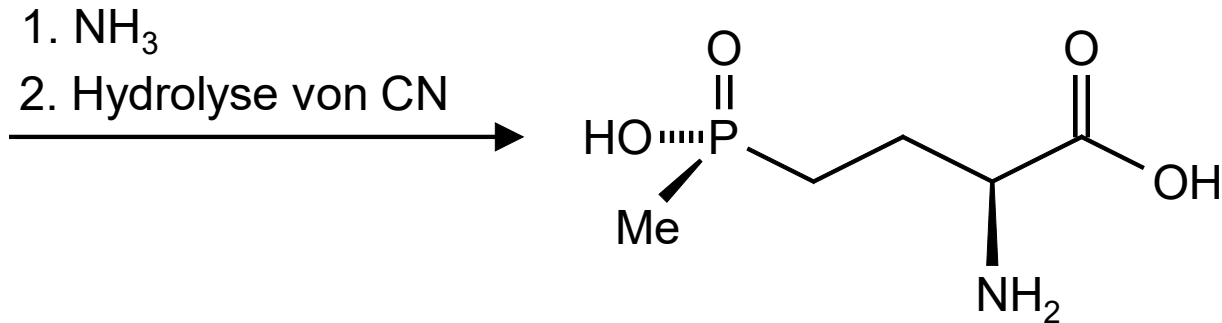
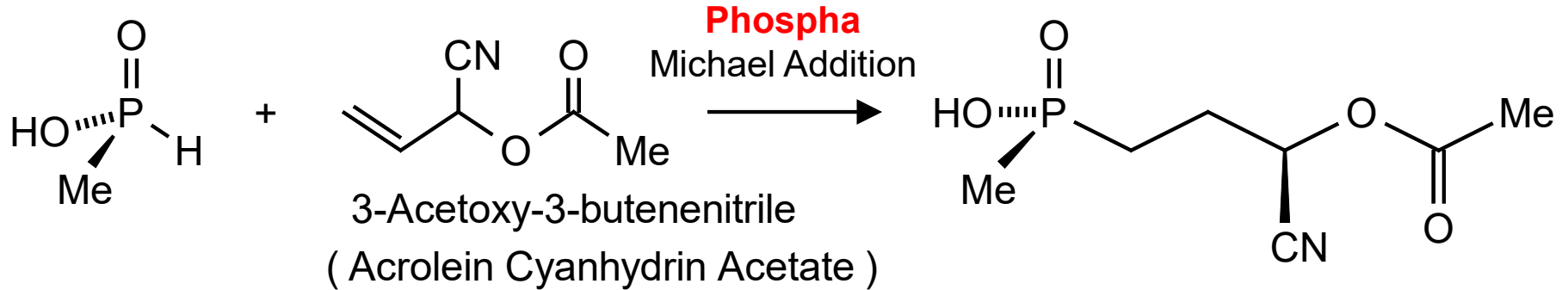


# Flammschutzmittel

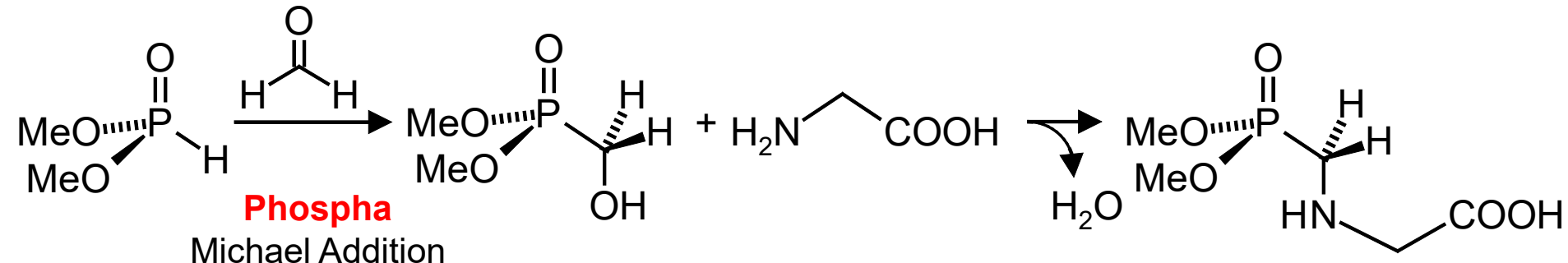
## Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium chloride (THPC)



Besonders geeignet für Baumwolle



## Glufosinat «Basta»



## Glyphosphat «Round Up»