

Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Chalkogene, Sauerstoff, Entstehung von O₂ in der Atmosphäre,
Luftverflüssigung, Ozon, Wasser,
Wasserstoffperoxid, Bombadierkäfer, Schwefel, Selen, Sulfide, Sulfate,
Schwefelwasserstoff

Thema heute: Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Silizium



Die Elemente der 5. Hauptgruppe – Pnictogene
Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismuth

13	14	15	16	17	18
				H	He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Kr
Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



Stickstoff, Nitrogenium, Azote, N

C. Scheele (1772): „verdorbene Luft“; H. Cavendish, J. Priestley, D. Rutherford, A. Lavoisier (griech. *azotikus* = das Leben nicht unterhaltend; *nitrum* = Salpeter (lat. *sal* = Salz; lat. *petra* = Fels), J.A.C. Chaptal 1790

Phosphor, P (griech. *phosphorus* = Lichtträger)
Hennig Brand, 1669

Arsen, As (pers. *az-zarnikh*, *zar* = Gold; griech. *arsenikon* = As_2S_3); Element: Albertus Magnus 1250

Antimon, Stibium, Sb (lat. *antimonium*, *stibium* = Sb_2S_3)
Basilus Valentinus 1492

Bismut, Wismut, Bi (*Mutung* = Ausbeutung in den Wiesen)
Agricola (1490-1555)



Stickstoff, N₂

Vorkommen: Hauptbestandteil der Luft 78,1 %
Chilesalpeter NaNO₃
in biologischem Material (hauptsächlich NH₃-Derivate)

Darstellung: Destillation flüssiger Luft (Linde-Verfahren)

Ammoniumnitrit $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{70^\circ\text{C}} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Zersetzung von

$\text{NaN}_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$ Zersetzung von Natriumazid

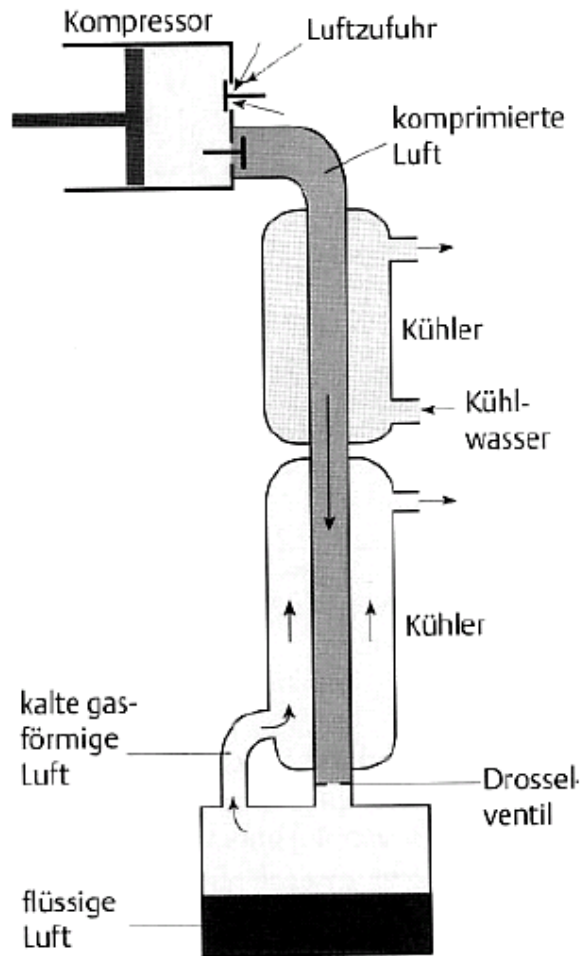
Eigenschaften: Fp. -210 °C

Kp. -196 °C

N₂ Distickstoff sehr stabil (Inertgas, Schutzgas)



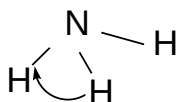
Gasverflüssigung nach Linde: Joule-Thomson-Effekt und Gegenstromprinzip





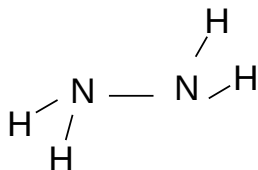
Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen

Ammoniak NH_3 kp. $-33\text{ }^\circ\text{C}$



HNH $107,3^\circ$

Hydrazin N_2H_4 Fp. $+1,4\text{ }^\circ\text{C}$ kp. $113,5\text{ }^\circ\text{C}$



Winkel HNH = 110°

Ammoniak – Eigenschaften

NH_3 : Kp. $-33\text{ }^\circ\text{C}$; Bindungswinkel $107,3^\circ$

VSEPR – Tetraeder, Inversionsbarriere: $H = 25\text{ KJ/mol}$

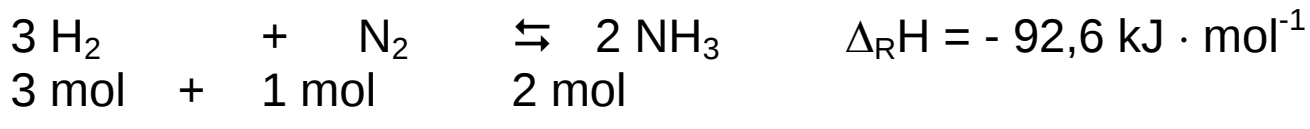
Eigendissoziation: $2\text{ NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Darstellung: $\text{NH}_4^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (Ammoniumsalz + starke Base)



Technik: Haber-Bosch-Verfahren

Ammoniak – Gleichgewicht

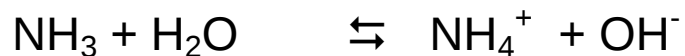


Ausbeute 17,6 % NH₃ bei 500°C und einem Druck von 193,6 bar

Löslichkeit von Ammoniak in Wasser

NH₃ löst sich sehr gut in Wasser;

1176 Raumteile in 1 RT Wasser



NH₃ pK_B = 4,75; NH₄⁺ pK_S = 9,25

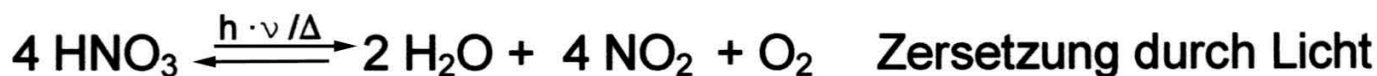
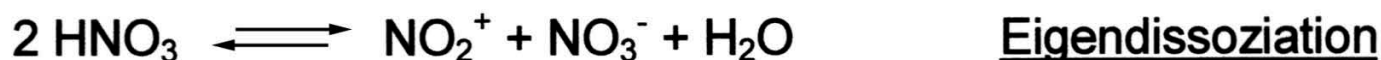
nach **Brönsted** sind NH₄⁺/ NH₃ ein **korrespondierendes** Säure-Base-Paar

nach **Lewis** ist NH₃ eine Lewis-Base, NH₄⁺ ist **weder** Säure **noch** Base



Salpetersäure HNO₃ – Nitrate

F. – 47°C; Kp. 86 °C farblos!



NO₂ gelöst: gelb-rote Färbung

HNO₃/Wasser Azeotrop: Kp. 121,8 °C; 69,2 % HNO₃; c = 15,4 mol/l;
entspricht der handelsüblichen konzentrierten HNO₃

Darstellung: 1) Nitrate + c. H₂SO₄ und anschließende Destillation

2) Ostwald – Verfahren

NH₃-Oxydation zu NO und weiter zu NO₂



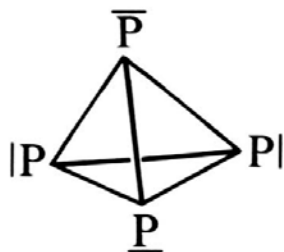
Phosphor

Vorkommen:	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 (\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$	Apatit
	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Vivianit
	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{F}, \text{OH})$	Wavellit
	$(\text{M(III)})\text{Th}(\text{PO}_4)$	Monazit

Darstellung: Durch Reduktion von Calciumphosphat mit Kohlenstoff

$$2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + 10 \text{C} \xrightarrow{1400^\circ \text{C}} 6 \text{CaSiO}_3 + 10 \text{CO} + \text{P}_4$$

Verwendung: 90% P_4 zur Herstellung von H_3PO_4 und Folgeprodukten bzw. Derivaten der Phosphorsäure, Düngemittel und Waschmittel



im Molekül kovalente Bindungen, Bindungswinkel 60°
im Gitter zwischen P_4 -Einheiten van der Waals-Kräfte
Eigenschaften, leichtflüchtig, löslich in org. LM

roter P: dreidimensional vernetzt, amorph

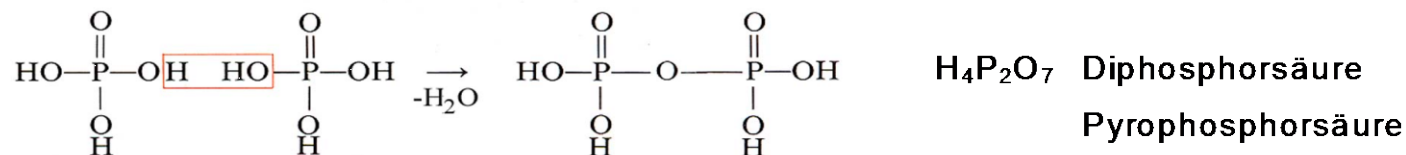
violetter P: Hittorf'scher P, Doppelschichten

schwarzer P: jedes P-Atom hat 3 Nachbaratome, metallisch



Polyphosphate – Metaphosphate

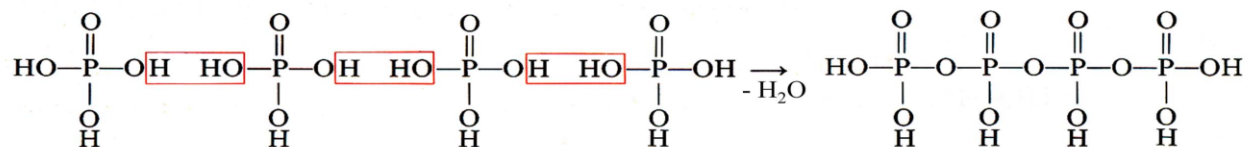
Darstellung: Werden durch Wasserabspaltung aus mehreren Molekülen Orthophosphorsäure bzw. aus Dihydrogenphosphaten gebildet.



Beim Erwärmen von H_3PO_4 auf Temperaturen über 300°C führt die Kondensation zu

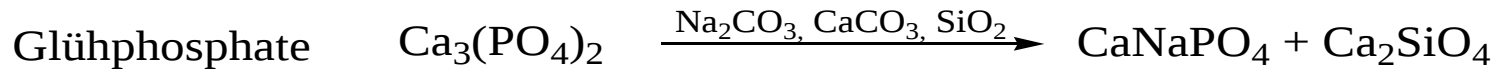
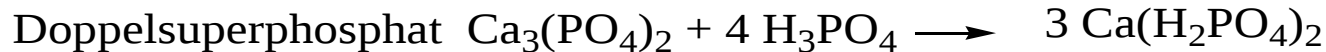
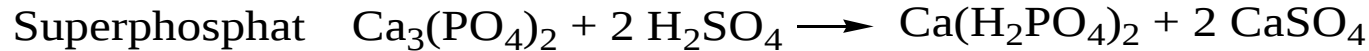
- a) Polyphosphorsäuren $\text{H}_{n+2} \text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ mit linearen Ketten,
- b) Ultraphosphorsäuren $\text{H}_{n+2} \text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ mit verzweigten Ketten,
- c) Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ mit ringförmigen Molekülen.

Beispiel a:





Düngemittel: Phosphate



wichtige Düngemittel:

Stickstoffdünger

Kalialpeter KNO_3

Natronalpeter NaNO_3

Ammonsalpeter NH_4NO_3

Ammonsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Kalkstickstoff $\text{CaCN}_2 + \text{C}$

Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Mischdünger

Kalkammonsalpeter $\text{CaCO}_3 ; \text{NH}_4\text{Cl}$

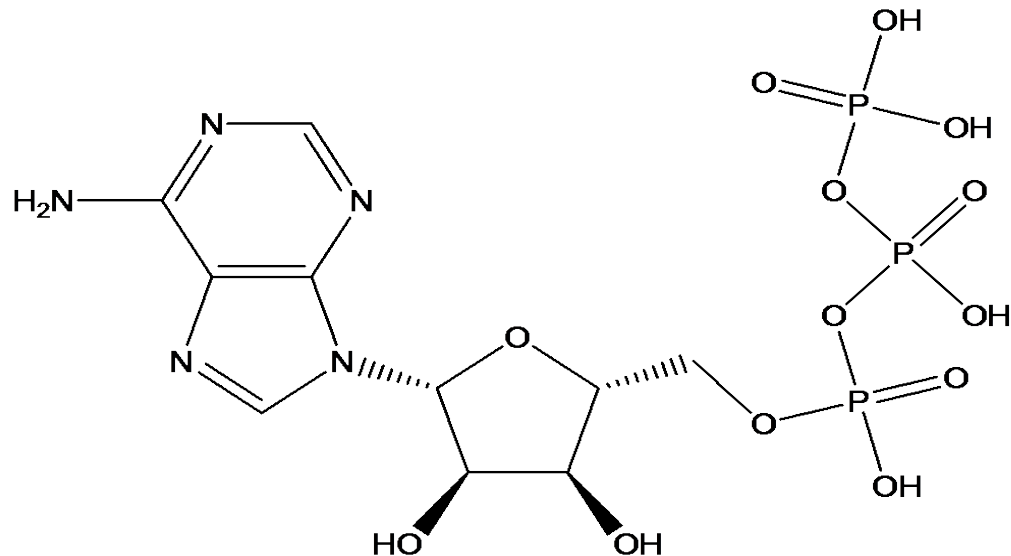
Nitrophoska $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4, \text{Cl}_2);$
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 ; \text{KNO}_3$

Hakaphos $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 ; \text{KNO}_3 ;$
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$



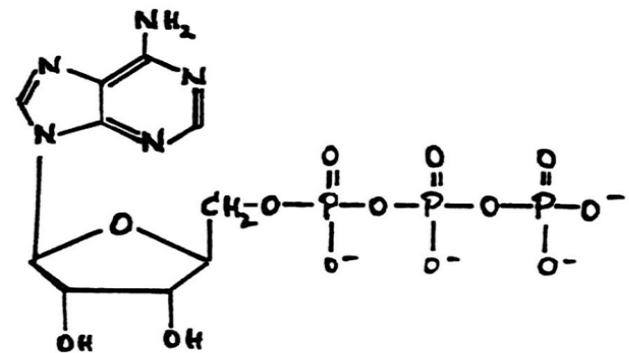
Phosphorsäure in biologischen Systemen

Energieübertragung in biologischen Reaktionen
über
Die Hydrolyse zum Adenosin-diphosphat



Adenosin-triphosphat

ATP in übersichtlicher
Darstellung

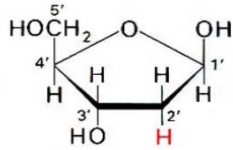


Adenosin-triphosphat

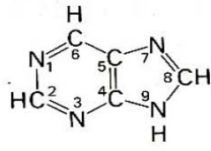


Bausteine der DNS bzw. RNS

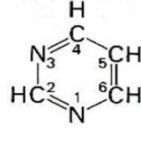
DNS-Struktur (kurzer Abschnitt)



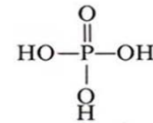
β -D-2-Desoxyribose



Purin

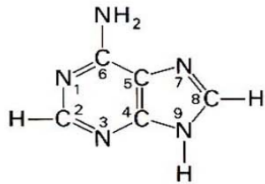


Pyrimidin

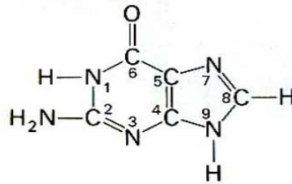


Phosphorsäure

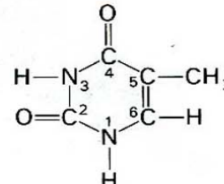
Als Purine kommen in der DNA *Adenin* (A) und *Guanin* (G), als Pyrimidine *Thymin* (T) und *Cytosin* (C) vor.



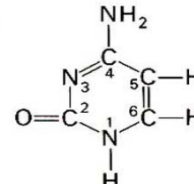
Adenin
(A)



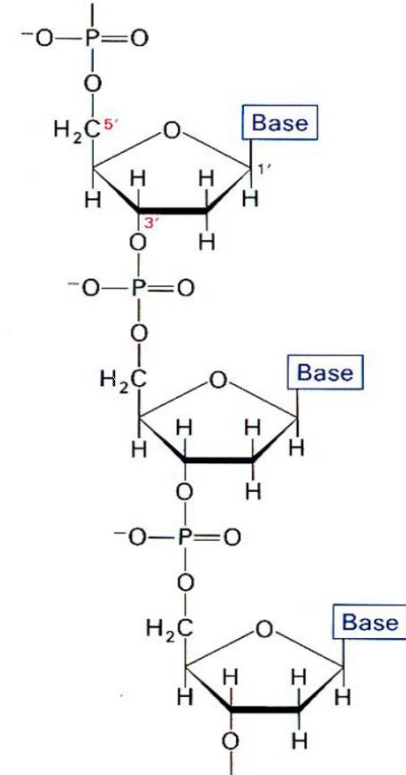
Guanin
(G)



Thymin
(T)



Cytosin
(C)



DNS und RNS sind Polyanionen von Phosphorsäurediestern der 2-Desoxy-D-Ribose bzw. der D-Ribose



Tetrele – Elemente der Gruppe 4

Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Blei

13	14	15	16	17	18
				H	He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Kr
Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



Die Elemente der 4. Hauptgruppe: Tetrele

Kohlenstoff, Carbonium, C

Kommt in der Natur elementar (Graphit, Diamant, Ruß, Kohle) und in vielen Verbindungen vor (Carbonate; Organische Chemie)

Silicium (lat. *silex* = Kiesel)

Berzelius, 1817

Germanium, Ge Mendelejeff 1871: Eka-Silicium;
Clemens Winkler (Freiberg): 1886

Zinn, Stannum, Sn

Blei, Plumbum, Pb Ägypten, 3400 v. Chr.

1) Kohlenstoff

Vorkommen: Graphit und Diamant

Carbonate (in der Lithosphäre): CaCO_3 Kalkstein, Marmor
 MgCO_3 Magnesit; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ Dolomit

CO_2 in der Atmosphäre 0,03% (Vol.%); in der Hydrosphäre 0,005% (Mass.%)

C in Verbindungen: Biosphäre, Kohle, Erdöl, Erdgas

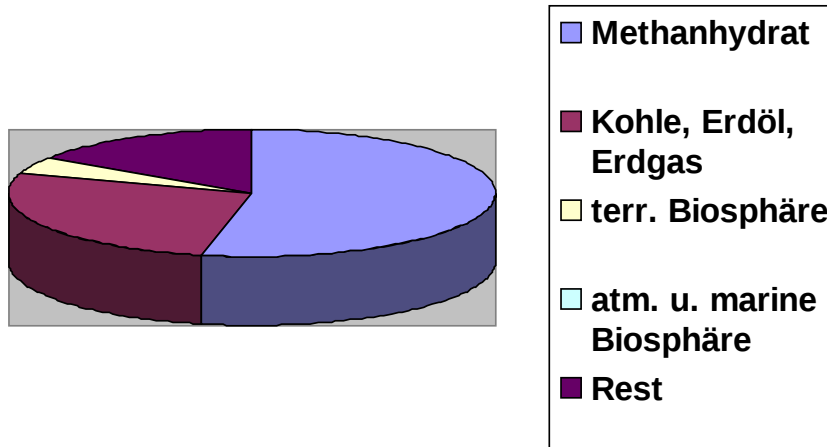
Neu ist die Erkenntnis, dass die größten Vorkommen an biogenen Kohlenstoffverbindungen in Form des Methanhydrats vorliegen.

Mengenverhältnis des Vorkommens in der

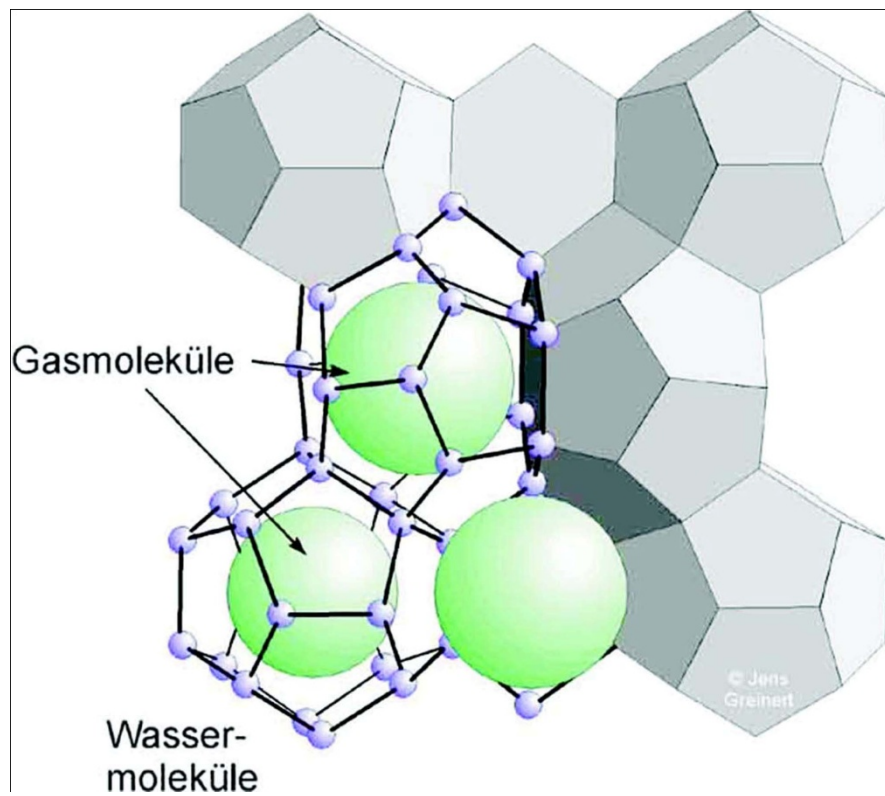
Biosphäre : Atmosphäre : Hydrosphäre : Lithosphäre
1 : 2 : 50 : 100000



Globale Verteilung des organisch gebundenen Kohlenstoffs



Gesch. Anteile:	Methanhydrat	10000 Mrd t
	Kohle, Erdöl, Erdgas	5000 Mrd t
	Terr. Biosphäre	830 Mrd t
	Torf	500 Mrd t
	Böden	1400 Mrd t
	Gelöste org. Substanz	980 Mrd t
	Atm. u. marine Biosphäre	6.6 Mrd t





Elementarer Kohlenstoff existiert in 3 Modifikationen

Graphit

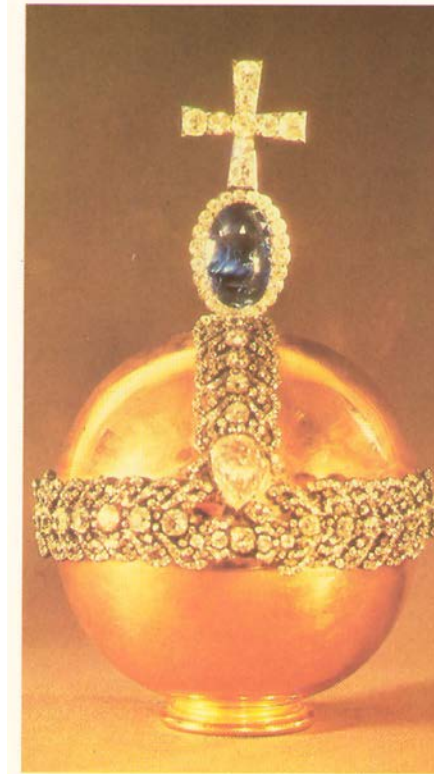


Diamant



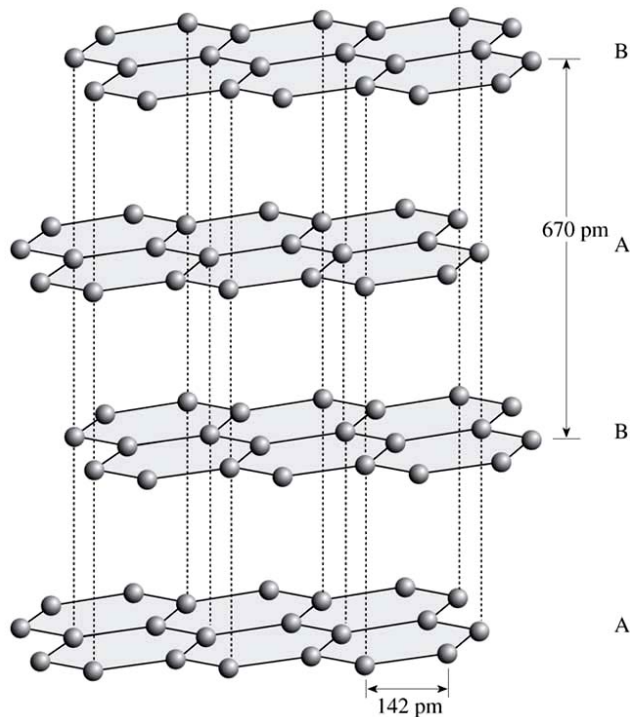


Der Shah (88,7 Karat) hat seine ursprüngliche Form behalten, nur die Kanten und Spitzen sind leicht angeschliffen. Deutlich erkennbar sind die eingravierten Schriftzüge.



Graphit: Struktur und Bindung

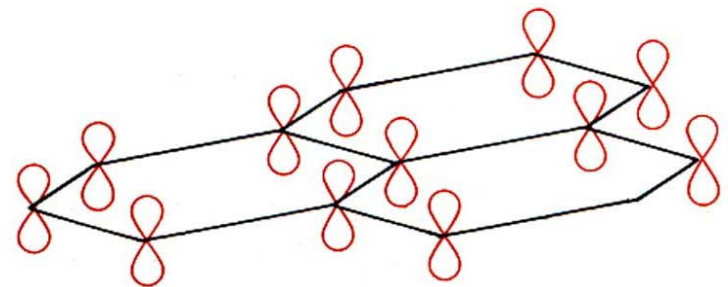
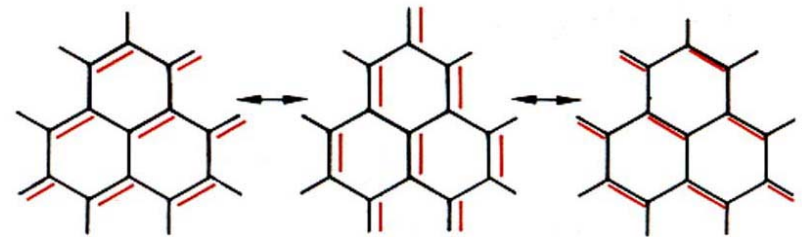
Schichtstruktur; Schichtabstand 335 pm



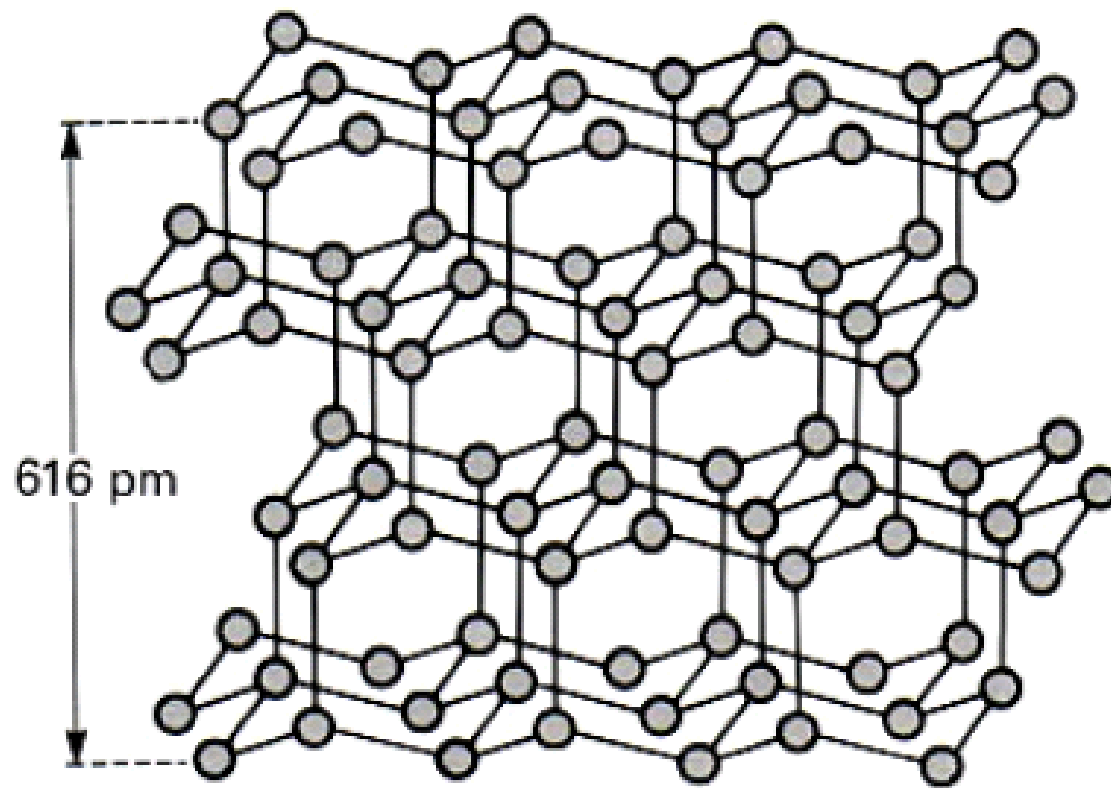
anisotrope Leitfähigkeit;

Leitfähigkeit: parallel zur Schicht: $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

senkrecht zur Schicht $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

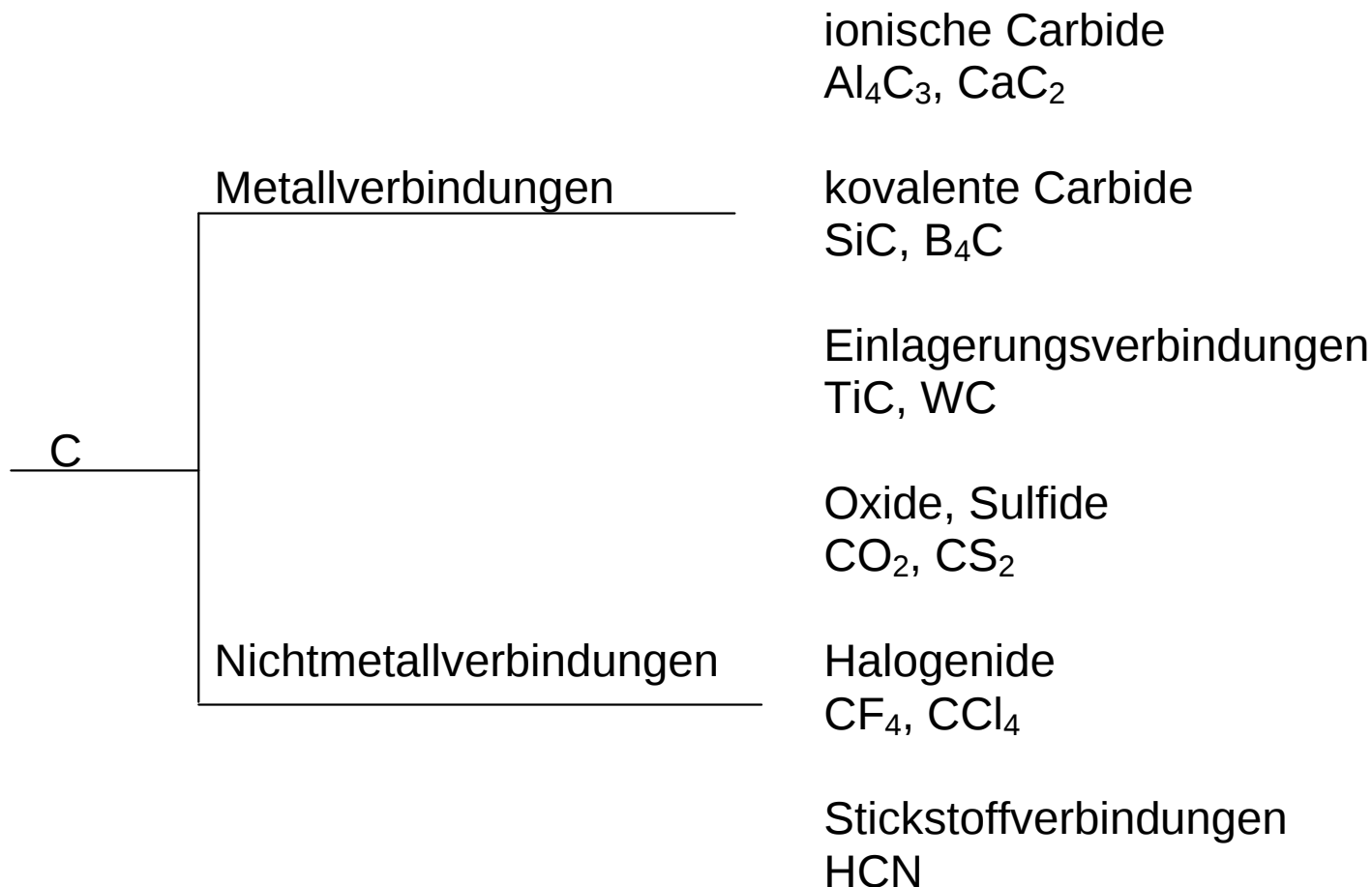


Diamant





Verbindungen des Kohlenstoffs



Die außerordentliche Vielfalt der organischen Kohlenstoffverbindungen ist bedingt durch:

- große Variabilität von C-C-Anordnungen (stabile σ - und π -Bindungen)
- kettenförmige Anordnungen in praktisch unbegrenzter Länge
- stabile ringförmige, gesättigte und ungesättigte, cyclische und heterocyclische (aromatische) Verbindungen
- stabile Bindungen zu den Elementen O, N, S, P bzw. zu funktionellen Gruppen, welche mit diesen Elementen gebildet werden.



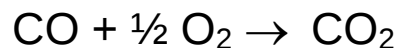
Kohlenmonoxid

Fp. $-204\text{ }^{\circ}\text{C}$;

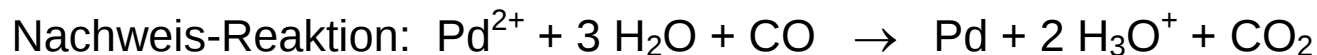
Kp. $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$



$\Delta H = -111\text{ kJ/mol}$



$\Delta H = -283\text{ kJ/mol}$



Anwendung: CO ist ein Reduktionsmittel in metallurgischen Prozessen

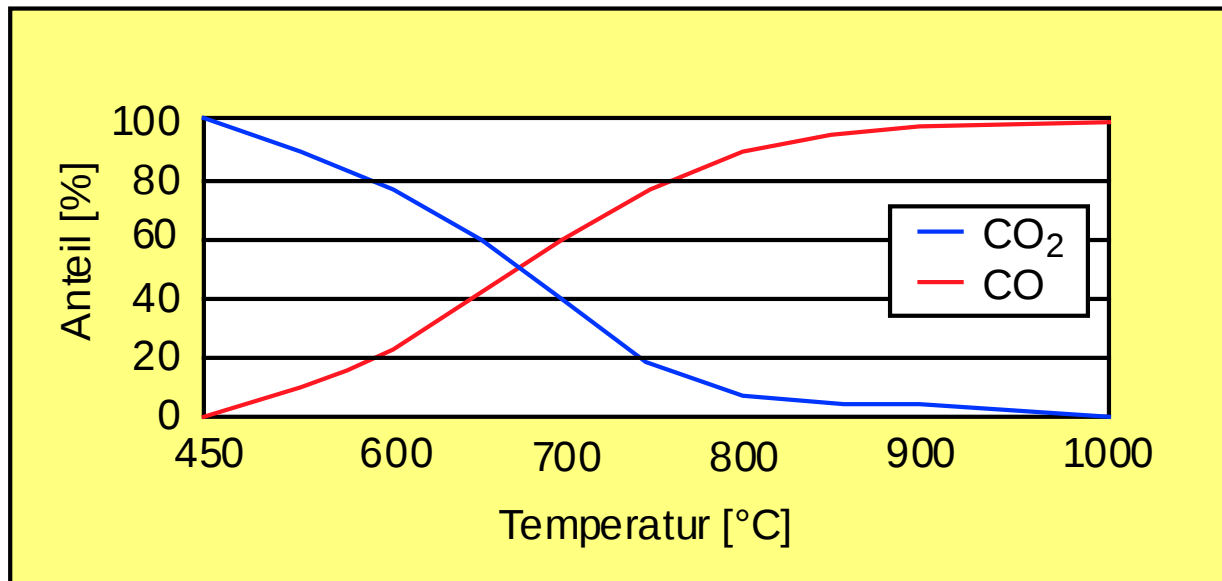
reduziert bei hohen Temperaturen Fe_2O_3 , CuO u.a. zu Metallen → Hochofenprozess zur Gewinnung von Stahl

CO₂ Kohlendioxid

Sublimationstemperatur bei Normaldruck - 78 °C festes CO₂; Trockeneis



Die Verbrennung bei hohen Temperaturen führt zum Boudouard–Gleichgewicht

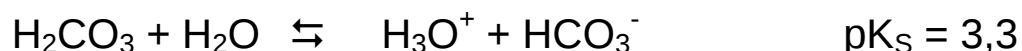
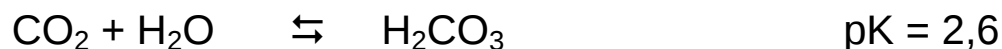
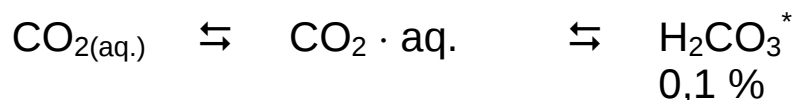




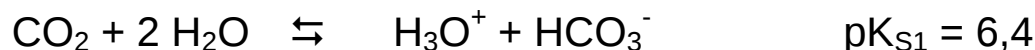
Kohlensäure

CO₂ ist das Anhydrid der Kohlensäure (nicht isolierbar!)

99,8% liegen in Wasser als physikalisch gelöste CO₂-Moleküle vor.



pK_S bezogen auf 0,1% vom gesamten CO₂
d. h. bezogen auf H₂CO₃^{*} (wahre Säurekonstante)

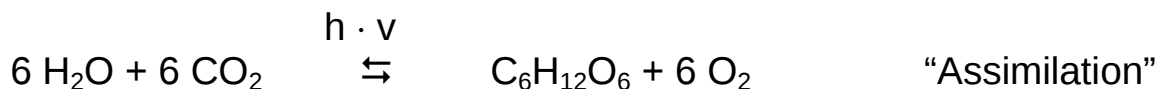
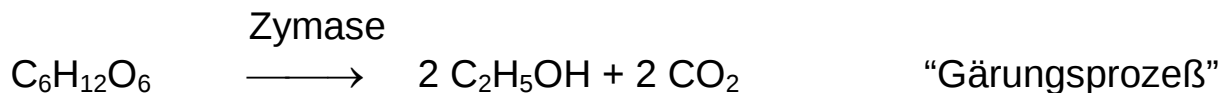
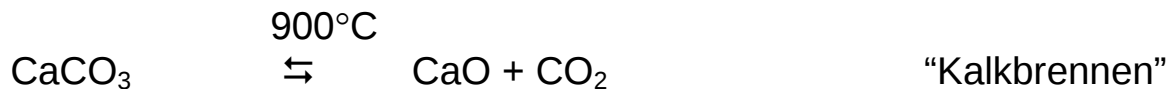
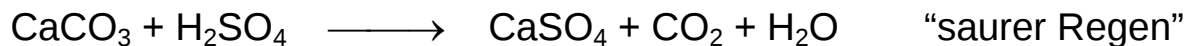


pK_{S1} bezogen auf das gesamte CO₂
(scheinbare Säurekonstante)

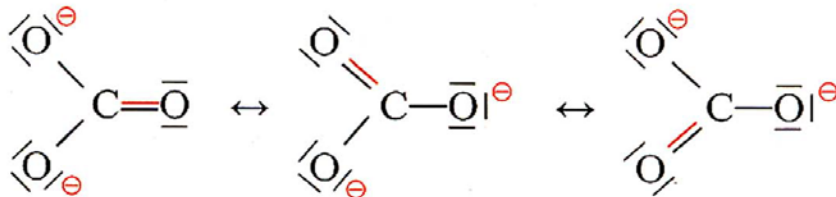




CO₂ – Quellen / Verbrauch und Darstellungsmethoden



Mesomere Grenzformeln des Carbonat-dianions





Silicium:

Vorkommen: Auf der Erde nicht als elementares Si sondern in Form von Silikaten und Quarz SiO_2

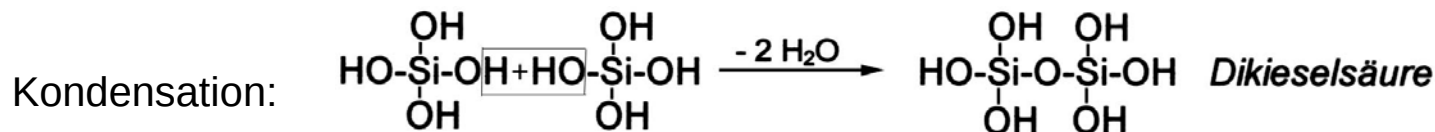
In der Natur ist SiO_2 weit verbreitet in zahlreichen kristallinen und amorphen Formen: Bergkristall, Amethyst (violett), Morion (schwarz), Citrin (gelb), Rosenquarz, Achat, Feuerstein, Granit, Sandstein, Quarzsand

Wichtiger Unterschied der Chemie des C und des Si: Doppelbindungsregel: Si vermeidet π -Bindungen!!!



Kieselsäure:

H_4SiO_4 $\text{Si}(\text{OH})_4$ Orthokieselsäure Löslichkeit: $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$



Durch Ersatz der aziden Protonen durch Metallkationen entstehen die Salze der Kieselsäure, die Silikate:, z.B.:

1. Inselsilicate (Nesosilicate) $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Zirkon $\text{Zr} [\text{SiO}_4]$

Granat $\text{Ca}_3\text{Al}_2 [\text{SiO}_4]_3$

2. Gruppensilicate (Sorosilicate) $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

Thortveitit $\text{Sc}_2 [\text{Si}_2\text{O}_7]$

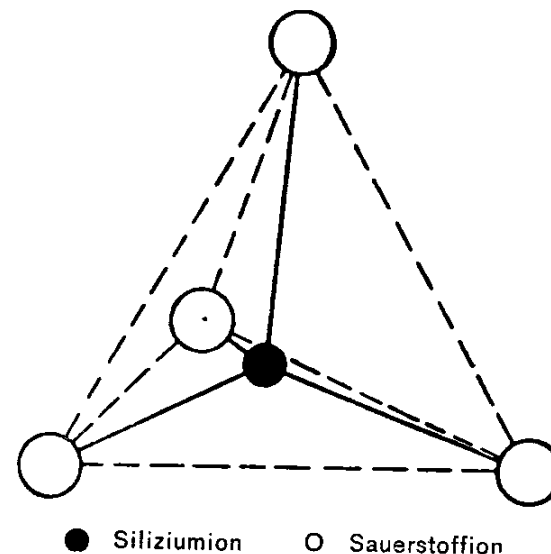
3. Cyclosilicate (Drei- und Sechsringe)

Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ Aquamarin, Smaragd

4. Schichtsilicate (Phyllosilicate) $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$

Talk $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$

Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$



Wichtige technische Silikate sind Gläser:

Gläser bestehen aus einem sog. Netzwerkbildner, SiO_2 , (oder auch B_2O_3 , oder P_2O_5 ,) neben Netzwerkwandlern, z.B. : Na_2O , K_2O , CaO , BaO u.a.

Z.b. Natron-Kalk-Gläser, Anwendung als Gebrauchsglas, Fenster- und Spiegelglas, Flaschen – Behältergläser, Glas als Isoliermaterial, „Glaswolle“ etc.

Gläser sind unterkühlte Schmelzen in denen die einzelnen SiO_4 -Tetraeder keine periodische Fernordnung aufweisen. Gläser sind amorph.