

# Gruppe IX.

Taf. IX.

23. **Stickstoff.**  $N = 14,01$ . Farbloses geruchloses Gas, spec. Gew. 0,9713, wenig löslich in  $H_2O$ , unterhält die Verbrennung nicht und ist nicht brennbar, geht mit wenigen Elementen direct Verbindung ein. — Vorkommen: In der atmosphärischen Luft (79 Vol.-%); in Form salpetriger saurer und salpetersaurer Salze (s. B. Chilisalpeter,  $NO_3Na$ ) in organischen Körpern.

24. **Phosphor.**  $P = 30,96$ . Kommt in verschiedenen Modificationen vor: 1) *Gemahlener Phosphor*, schwach gelbes durchsichtige Masse, bei niedriger Temperatur spröde, bei 15° weich, spec. Gew. 1,8; schmilzt bei 44°, siedet bei 290°, schon bei gewöhnl. Temperatur flüchtig, leuchtet an der Luft (indem er sich oxydirt), riecht eckhaltig, ist giftig, sehr entzündlich, verbrennt an der Luft zu  $P_2O_5$ , oder (bei unzureichendem  $O$ ) zu  $P_2O_4$ ; kann löslich in  $H_2O$ , wenig in Aether u. in Alkohol, leicht löslich in  $CS_2$  (1 Th.  $CS_2$  löst 18 Th.  $P_4$  kristallisiert daraus in Octaedern.  $P$  vereinigt sich direct mit  $Cl$ ,  $Br$ ,  $J$ ,  $S$ ; von  $NO_2H$  wird er zu  $PO_4H_3$  oxydirt, mit  $KOH$  gekocht liefert er  $PH_3$ ; auf 240° erhitzt geht er in rothen  $P$  über. 2) *Rother Phosphor*, Rothbraune Masse, spec. Gew. 2,106; geruch- u. geschmacklos, nicht leuchtend, nicht giftig, unlöslich in  $CS_2$ , nicht selbstentzündlich, verwandelt sich über 260° in gewöhnlichen Phosphor. 3) *Metallischer (rhomboidischer) Phosphor*. Glänzende Kristallblätter, spec. Gew. 2,34, verwandelt sich bei 360° in gewöhnl.  $P$ . — Vorkommen: Vervulvet. Im Ackerboden, in Pflanzen, in thierischen Organen (in den Knochen als Calciumphosphat). Als Mineral im Phosphorit; Apatit ( $3P_2O_5Ca + CaCl_2$  oder  $+ CaF_2$ ); Pyromorphit ( $3P_2O_5Pb + PbCl_2$ ) u. a.

25. **Bor.**  $Bo = 11$ . Existirt in zwei Modificationen: 1) *amorphes Bor*. Dunkelgrünes Pulver, bei Weissgluth nicht schmelzbar, verbrennt beim Erhitzen auf hohe Temperatur zu  $Bo_2O_3$ . Verbindet sich mit  $Cl$  zu  $BoCl_3$ , mit  $N$  in Weissgluth zu  $BoN$ ; wird durch  $NO_2H$  in Borsäure übergeführt. 2) *Kristallisiertes Bor*. Bisher nur Aluminiumhaltig bekannt, von Diamant-Glanz u. Härte, spec. Gew. 2,68, wird von  $NO_2H$  nicht angegriffen, glüht beim Glühen mit calet ( $Bo_2O_3Ca + 6ag$ ); Boronatrocalcit.

Die Verbindungen des  $N$  und  $P$  zeigen manche Aehnlichkeit mit denen des  $As$  und  $Sb$  und sind mit diesen zu vergleichen.

## Verbindungen des Stickstoff.

$NH_3$ , Ammoniak, s. o. Gruppe I, 4. Durch Einw. von  $Cl$  auf  $NH_4Cl$  bildet sich  $NCl_3$ , Chlornstickstoff, mit furchtbarer Heftigkeit explosivendes Oel; durch Einw. von  $J$  auf  $NH_4OH$  entsteht  $NJ_3$ , schwarzes, in trockenem Zustand äusserst explosives Pulver.

$N_2O$ , Stickoxyd, farbloses schwach riechendes, stöslich schmeckendes Gas, bei -88° (unter 30 Atm. Dr. bei 0°) flüssig. spec. Gew. 1,52, etwas löslich in  $H_2O$  (1,3 Vol. in 1 Vol.  $H_2O$  bei 0°); unterhält die Verbrennung wie  $O$ ; bewirkt b. Einathmen Rausch (Lustgas).

$NOH$ , Unterphosphite od. Nitrophenole, nur in Salzen bekannt,  $NO_2Ag$  gelb, unlöslich in  $H_2O$ .  $NO$ , Stickoxyd, farbloses Gas, spec. Gew. 1,039, bei -110° (od. b. 50 Atm. Dr.) flüssig, giftig, unlöslich in  $H_2O$ , mit tieferer Farbe löst in  $SO_2Fe$ , verbindet sich direct mit dem  $O$  der Luft zu rothbraunem  $N_2O_3$  oder  $N_2O_4$ .  $Cl$  giebt damit  $NOCl$ , Nitrosylchlorid, gelbes Gas, bei -8° gelbrothes Flüssigkeit.

$N_2O_5$ , Salpetersäure-Anhydrid, braunrothes Gas, bei -20° tief blaue Flüssigkeit, giftig, in  $H_2O$  blau od. grün löslich, zerfällt damit leicht zu  $2NO_2H + NO$ , macht  $J$  aus  $JK$  frei.

$NO_2H$ , Salpetersäure, nur in Lsg. u. Salzen bekannt. Diese (Nitrite) sind starke Reducionsmittel (gehen in Nitrate über, indem sie z. B.  $Li$ ,  $S$ ,  $v$ ,  $MnO_2K$  entfärben, Chromsäure in  $Cr_2O_3$  überführen); verpuffen b. Erhitzen auf Kohle; entw. Säuren übergeben, roth Dampf; d. angesäuerte Lösung wirkt  $J$  aus  $JK$  frei, färbt  $SO_2Fe$ -Lsg. dunkelbraun. — Die meisten Salze sind löslich in  $H_2O$ ;  $NO_2Ag$  gelblich, schwerlöslich.

$N_2O_3$ , Unterphosphite (Stickstoffoxyd), bei -9° zu Kristallen erstarrende farblose Flüssigkeit, bei 15° orange wird, bei 22° siedet u. rothbraun, b. Erhitzen dunkler werdende Dämpfe bildet. Zerfällt bei etwa 150° in 2 Mol.  $NO_2$ ; zerfällt sich mit  $H_2O$  zu  $NO_2H$  und  $NO$ , oder zu  $NO$  u.  $NO_2H$ .

$N_2O_4$ , Salpetersäure-Anhydrid, farblose, bei +90° schmelzende Kristalle, explodirt beim Aufbewahren, löst sich in  $H_2O$  zu  $NO_2H$ .

$NO_2H$ , Salpetersäure, farblose (bei Gegenw. von  $N_2O_4$  rothgelb), an d. Luft rauchende, hygroskopische Flüssigkeit, zerfällt in Glühhitze (zu  $N_2O_4$ ,  $H_2O$ ,  $O$ ) wirkt ätzend u. färbt organ. Substanzen gelb. Mischbar mit  $H_2O$  (Scheidewasser). Energiereiches Oxydationsmittel; greift d. meisten Metalle unter  $NO$ -Entwicklung an, b. Gegenw. v. conc.  $SO_2H_2$  wirkt sie auf  $Li$ ,  $v$ ,  $FeSO_4$  gleichfalls unter  $NO$ -Entw. (das  $NO$  löst sich dabei im Eisen als braunroth, s. o.) oxydierend; mit  $HCl$  erwärmt, entblodet sie Chlor; Indigolös. wird b. Erwärmen gelb gefärbt. Brauen wird durch  $NO_2H$  roth gefärbt.

Die neutr. Salze d.  $NO_2H$  (Nitrate) sind alle löslich in  $H_2O$ , b. Erhitzen auf Kohle verpuffen sie, werden b. Glühen zersetzt (Oxydationsmittel); liefern m. Kali u.  $Zn$  (od.  $Al$ ) Ammoniak,  $NH_3$ ; d.  $SO_2H_2$  u.  $Zn$  werden sie zu Nitriten reducirt.

Bemerkung: N-haltige organische Substanzen geben beim Glühen mit conc. Salzsäure  $CXNa$  (Schwefel u.  $C$ , Tab.) beim Erhitzen mit Salzsäure  $NH_3$ .

## Verbindungen des Phosphor.

$PH_3$ , Phosphorencarbid, farbloses, höchst widerwärtig riechendes, sehr giftiges Gas, leicht entzündl., b. Gegenw. sehr kleiner Mengen  $P_2H_4$  (flüssiger Phosphorencarbid, selbstentzündlich. Selbst sehr geringe Mengen enthalten d. inneren Kegel einer H-Flamme eine smaragdgrüne Färbung. Giebt m.  $Ag$ ,  $Pb$ ,  $Cu$ -Lsg. schwarzen, m.  $HgCl_2$  gelben Niederschlag. Verbindet sich mit  $HJ$  zu schön kristallisirendem Jodphosphonium,  $PH_4J$ .

$PCl_3$ , Phosphortrichlorid, flüssig, zerfällt mit  $H_2O$  in  $PO_4H_3$  u.  $HCl$ .  $POCl_3$ , Phosphorylchlorid, fest, gelb, zerfällt mit Wasser in  $PO_4H_3$  (Phosphorsäure) und  $HCl$ .  $PO_4H_3$ , Unterphosphorsäure, zerfällt b. Erhitzen in  $PO_4H_3$  u.  $PH_3$ .

Die wässr. Lsg. fällt aus  $As$  u.  $As$ -Salzen d. Metalle, a.  $SO_4Ca$  b. 60° rothbraunes  $N$ ; färbt  $SO_4H_2$  b. Erh. in  $SO_4H_2$ , diese in  $S$  über. Die Hypophosphite sind alle in  $H_2O$  löslich, haben stark redoc. Eigenschaften, gehen bei Luftzutritt schnell in Phosphate über.

$P_2O_5$ , Phosphorsäure-Anhydrid, weisse Flocken, verbrennt zu  $P_2O_5$ .  $P_2O_5H_3$ , Phosphorsäure, bei 70° schmelz. Kristalle, hygroskopisch, zerfällt b. Erhitzen in  $PO_4H_3$  u.  $PH_3$ ; d. wässr. Lsg. absorb.  $O$  u. giebt  $PO_4H_3$ , färbt b. Erw.  $HgCl_2$  in  $HgCl$  über (ist ein kräftiges Reducionsmittel), m.  $Zn$  u.  $SO_2H_2$  liefert sie  $PH_3$ . Die Phosphate d. Alkalien sind l. löslich, die d. übrige Met. schw. löslich od. unlöslich in  $H_2O$ .

$P_2O_5$ , Phosphorsäure-Anhydrid, weisses, flockiges, sehr hygroskopisches Pulver, löst sich in  $H_2O$  zu  $PO_4H_3$ .

$PO_4H_3$ , Ortho-Phosphorsäure, kristallin. Masse, Schmp. 39°, geht b. Glühen in  $P_2O_5H_3$ , dann in  $PO_4H_3$  über, coagulirt Eiswein nicht. Von d. Phosphaten sind nur d. Alkalien in  $H_2O$  löslich, d. übrigen lösen sich in  $HCl$  od.  $NO_2H$ ; d. Salze d. Formel  $PO_4M_3$  bleiben b. Glühen unverändert (vorausgesetzt, dass d. Base feuerbeständig ist), die der Formel  $PO_4M_2H$  liefern dabei Pyrophosphate, die der Formel  $PO_4MH_2$  Metaphosphate. Aus neutr. Salzen d.  $PO_4H_3$  fällt einigs. Urals in  $H_2O$  u. Essigsäure unlöslich,  $N$  — Aus salpeters. Lsg. fällt molybdäus. Ammon. b. schwachem Erw. gelbes  $N$ . [ $PO_4(NH_4)_3 + 20 MoO_3$ ], unlöslich in  $H_2O$  u. Säuren, löslich in Alkalien.

$P_2O_5H_3$ , Pyrophosphorsäure, glasartige Masse, wässrige Lösungen coaguliren Eiswein nicht, verwandeln sich beim Kochen mit Säuren in  $PO_4H_3$ . Die Alkalien allein sind in  $H_2O$  (mit alkal. Reaction) löslich. Ammoniumpolyphosphat wird nicht gefällt.

$PO_4H_3$ , Metaphosphorsäure, seifenähnliche Masse, coagulirt Eiswein (i. d. Salzen auf Zus. v. Essigsäure), liefert b. Kochen m. Wasser  $PO_4H_3$ .

Verhalten neutraler Salzlösungen von

| gegen            | Phosphoriger Säure                              | Ortho-Phosphorsäure                                                                                       | Pyrophosphorsäure                                             | Metaphosphorsäure                             |
|------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Baryumchlorid    | weiss, $PO_4BaH$ , löslich in Essigsäure.       | weiss, löslich in Säuren.                                                                                 | weiss, löslich in $HCl$ .                                     | weiss, in über-schüssiger Meta-säure löslich. |
| Magnesiumchlorid | —                                               | weiss ( $PO_4MgH_2 + 7H_2O$ ), nach Zus. v. $NH_4Cl$ u. $NH_4OH$ kristallinisch ( $PO_4MgNH_4 + 6H_2O$ ). | weiss, löslich in überschüss. Pyrosalze, beim Kochen gefüllt. | —                                             |
| Silbernitrat     | weiss, b. Erwärmen schwarz (Aldehyd von $Ag$ ). | gelb, löslich in $NO_2H$ u. in $NH_4OH$ .                                                                 | weiss, löslich in $NH_4OH$ u. in $NO_2H$ .                    | weiss, löslich in $NH_4OH$ u. in $NO_2H$ .    |
| Mercurinitrat    | weiss, d. Erhitzen grau ( $Hg$ ).               | weiss, löslich in $NO_2H$ .                                                                               | weiss, in überschüssigem Pyrosalze löslich.                   | weiss, in Meta-säure löslich.                 |
| Mercurichlorid   | b. Erwärmen weiss, kristallin. ( $HgCl$ ).      | —                                                                                                         | nach einiger Zeit rother $N$ . (Oxychlorid).                  | —                                             |
| Bleiacetat       | weiss, unlöslich in Essigsäure.                 | weiss, unlöslich in $NH_4OH$ u. in Essigsäure, löslich in $NO_2H$ u. in $KOH$ .                           | weiss, gallertartig, in überschüss. Pyrosalze löslich.        | weiss, in über-schüss. Meta-säure löslich.    |
| Ferrichlorid     | —                                               | weiss, löslich in $HCl$ u. in $FeCl_3$ .                                                                  | weiss, leicht löslich, aber d. $KOH$ färbbar.                 | weiss.                                        |

Bemerkung: Die nicht flüchtigen P-Verb. gehen b. Glühen mit conc.  $H_2$  Phosphor-Säure, das beim Aufsteigen Geruch nach  $PO_3$  entwickelt.

Die Salze der Borsäure leiten sich meist von der Pyrophosphorsäure ab. Die Alkalien sind leicht löslich in  $H_2O$ , reagiren stets alkalisch und bläuen sich beim Erhitzen (unter  $H_2O$  Verlust) auf, lösen in d. Glühhitze leicht Metalloxyde (Leitrohrreagenz). Die Salze der andern Metalle sind schwer löslich in  $H_2O$ , keine unlöslich.

## Verbindungen des Bor.

$BoCl_3$ , Chlorbor, an der Luft rauchende Flüssigkeit, zerfällt sich m.  $H_2O$  in  $HCu$  u. Borsäure.  $BoF_3$ , Fluorbor, erstreckend riechendes Gas.

$Bo_2O_3$ , Borsäure-Anhydrid, ätzend, glasartige, hygroskopische Masse.

$Bo(OH)_3$ , Ortho-Borsäure, durchscheinende, festig ansehend, Kristallblättchen, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem  $H_2O$ , die Lösung färbt Cerium-Papier (auch bei geringe v.  $HCl$ ) rothbraun; löslich in Alkohol, die Lösung breunt mit grüner Flamme. Beim Erhitzen u. 100° geht d.  $Bo(OH)_3$  in  $Bo_2O_3H$  Metakere. (ein weisses Pulver) über; bei 140° entsteht  $Bo_2O_3H$ , Pyrophosphorsäure, spröde, glasartige Masse.