

Istotnie, oprócz wziętych w nawias jednotlenków tlenowców oraz jednotlenków Br i J, wszystkie pozostałe związki są znane, a atomowy ich skład wyraża się przytoczonymi wzorami.

Przykłady powyższe wystarczą na razie, aby zrozumieć olbrzymią doniosłość praktyczną pojęcia wartościowości. Nie wystarczają one jednak dla zdania sobie sprawy z istoty i treści tego pojęcia. W tym celu trzeba sięgnąć do wyobraźni twórczej.

Podobnie jak odkrycie prawa stosunków stałych oraz prawa stosunków wielokrotnych doprowadziło Daltona do teorii atomowej, tak samo zjawiska elektrolizy soli, kwasów i zasad doprowadziły Berzeliusa na początku XIX-go stulecia do ogłoszenia poglądu o biegunowości atomów chemicznych, o występowaniu na ich powierzchni pewnych charakterystycznych punktów, dodatnich względnie ujemnych biegunów elektrycznych, stanowiących niejako ośrodki działania sił chemicznych.

Tą biegunowością atomów chemicznych tłumaczymy obecnie zjawiska wartościowości, czyli prawidłowości składu atomowego połączeń wodorowych. Odkładając na później bardziej szczegółowe omówienie współczesnej teorii wartościowości, przeistaniemy narazie na zaznaczeniu, że chemicy przypisują poszczególnym atomom rozmaitych pierwiastków różną biegunowość, t.j. występowanie na ich powierzchni różnej ilości biegunów, czyli ośrodków, wywierających przyciągające działanie na inne atomy. Pierwiastki jednowartościowe, jak np. wodór, chlorowce oraz potasowce — wykazują istnienie tylko jednego takiego bieguna, oznaczanego poglądowo zapomocą kreski, dodawanej do symbolu danego pierwiastka —H, —Cl, —K. Pierwiastki dwuwartościowe, jak np. tlenowce i wapniowce są dwubiegunowe, a symbole ich wyrażają się wzorami: —O—, —S—, —Ca— i t.d. Dalej pierwiastki trójwartościowe, jak np. azotowce i glinowce są trójbiegunowe =N—, =P—, =Al—, a czterowartościowe węglowce są czterobiegunowe =C=, =Si=.

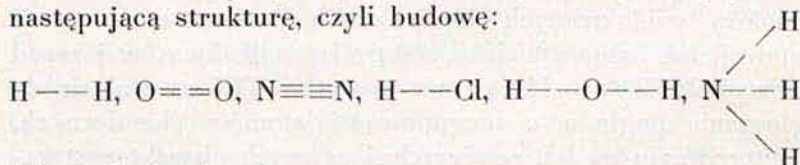


BUDOWA WEWNĘTRZNA DROBÍN.

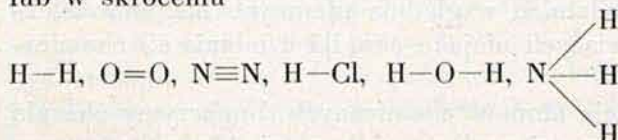
W myśl tych wyobrażeń o wartościowości poszczególnych atomów przyjmuje się w chemji przeszło od pół wieku, że

drobiny pierwiastków oraz związków chemicznych powstają przez wzajemne łączenie się pojedynczych atomów, i że atomy jednego pierwiastka wywierają w kierunku swych wartościowości (biegunów) działanie przyciągające na odpowiednie wartościowości (bieguny) innych atomów, przyczem wartościowości te powinny całkowicie się kompensować, czyli zobojętniać, tak, aby dana cząsteczka nie wykazywała wolnych, nieskompensowanych wartościowości.

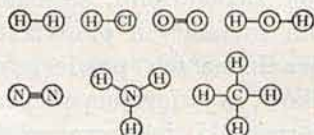
A więc drobiny H_2 , O_2 , N_2 , HCl , H_2O , NH_3 winny posiadać następującą strukturę, czyli budowę:



lub w skróceniu



Ten sposób wzajemnego łączenia się atomów w drobinach uwiadcza nam najlepiej konkretne modele mechaniczne, jak np.



Pojęcie wartościowości pozwala nam wnikać głębiej w wewnętrzną budowę drobin chemicznych i stwarzać sobie pogładowe obrazy tej budowy czyli struktury. Aczkolwiek są to tylko obrazy schematyczne, dalekie od wiernego odtworzenia rzeczywistego układu atomów w drobinach, niemniej jednak zarówno pojęcie wartościowości, jak i zbudowane z jego pomocą schematy wewnętrznej budowy drobin, oddają i oddają chemii nieocenione usługi, umożliwiając przeprowadzenie racjonalnej systematyki związków chemicznych i przewidywanie istnienia całych dziesiątków tysięcy nowych nieznanych nam połączeń oraz sposobów ich otrzymywania, ich charakteru chemicznego oraz ważniejszych własności fizycznych.

Dlatego też teoria budowy chemicznej jest jedną z najdonioślejszych, najpłodniejszych idei przewod-

nich chemii współczesnej, stanowiąc nieocenioną hipotezę roboczą, bez której dziś niepodobna się obyć.

W myśl tej teorii budowy chemicznej, struktura wewnętrzna drobin rozpatrywanych dotychczas związków chemicznych wy-

razi się następującymi wzorami: wody $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, ozonu $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$,

dwutlenku wodoru $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, amoniaku $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$, hydrazyny

$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$, kwasu azotowodorowego $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{N}-\text{H} \end{array}$.

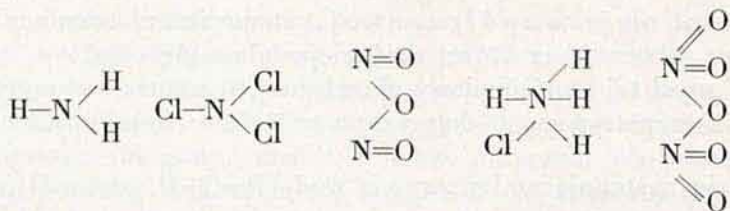
⊗ Pojęcie wartościowości oraz teoria budowy związków chemicznych znakomicie ułatwia nam zapamiętanie składu chemicznego rozmaitych połączeń i ich wzorów i uwalnia pamięć naszą od zbytecznego balastu poszczególnych faktów. Na zasadzie teorii budowy możemy bowiem rozumowo wyprowadzić wzory empiryczne mnóstwa związków chemicznych, pamiętając tylko o wartościowości ich pierwiastków. Z tego względu z teorią tą należy gruntownie się zapoznać, ponieważ w dalszym ciągu stosować ją będziemy na każdym niemal kroku. *

ZMIENNOŚĆ WARTOŚCIOWOŚCI.

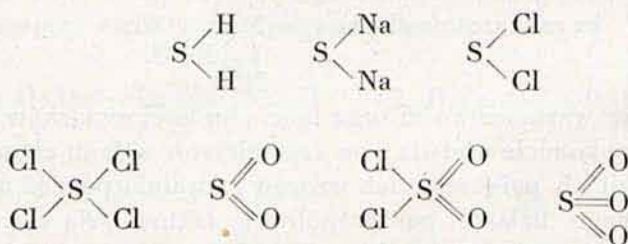
Pojęcie wartościowości okazywałoby pod względem dydaktycznym większe jeszcze usługi, gdyby wartościowość atomów poszczególnych pierwiastków była tak stała i niezmienna, jak stałe i niezmiennie są ciężary względne atomów tych pierwiastków, czyli ich ciężary atomowe.

W rzeczywistości sprawa ta przedstawia się nieco bardziej zawiłe, ponieważ atomy tych samych pierwiastków mogą wykazywać dosyć różną wartościowość, zależnie od okoliczności, a w szczególności zależnie od tego, z atomami jakich pierwiastków wchodzi one w połączenia.

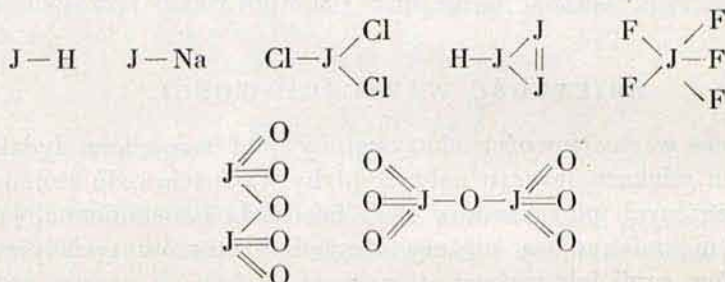
Wprawdzie wartościowość atomów przeważnej liczby pierwiastków względem atomów wodoru jest zawsze stała i niezmienna, ale już względem atomów chlorowców lub tlenowców, może ona być bardzo różna. Tak np. atomy azotu występują w pewnych połączeniach jako trójwartościowe, w innych natomiast jako pięciowartościowe.



Atomy siarki bywają dwuwartościowe, czterowartościowe oraz sześciowartościowe, jak np.:



Wreszcie atomy jodu mogą występować jako jedno-, trój-, pięcio- oraz siedmiowartościowe, jak to widać z następujących wzorów strukturalnych



Ta zmienność wartościowości atomów większości pierwiastków chemicznych komplikuje nieco sprawę budowy ich związków chemicznych, ma jednak swe głębsze źródło w tem, że wraz ze zmianą wartościowości atomów tego samego pierwiastka, zmienia się jednocześnie i charakter chemiczny jego atomów, przede wszystkim zaś zasób ich energii chemicznej. Tak np. jednowartościowe atomy jodu J' są indywiduami najzupełniej różnemi od trój-, pięcio- oraz siedmiowartościowych atomów tego samego pierwiastka J''' , J'''' , J'''''' , indywiduami posiadającymi inne zasoby wewnętrznej energii chemicznej. Są one zatem jakby odmianami alotropowymi jodu.

5. TLENKI AZOTU. KWAS AZOTOWY.

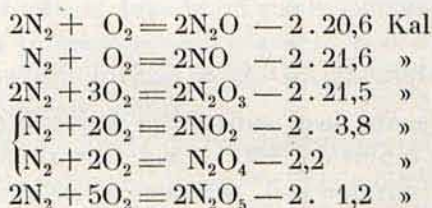
Azot tworzy z tlenem aż pięć różnych tlenków, których skład atomowy daje się wyrazić zapomocą następujących wzorów schematycznych:

podtlenek azotu	. .	N_2O
tlenek	» . . .	NO
trójtlenek	» . . .	N_2O_3
dwutlenek	» . . .	$(N_2O_4) \rightleftharpoons 2NO_2$
(czterotlenek)		
pięciotlenek	» . . .	N_2O_5

Trzy pierwsze związki są w zwykłej temperaturze substancjami gazowymi, czwarty jest cieczą zabarwioną, ostatni zaś substancją stałą, krystaliczną.

Tlenki azotu przedstawiają jedną z najpiękniejszych ilustracji prawa stosunków wielokrotnych, ponieważ występujące w nich ilości tlenu, związane z tą samą ilością wagową azotu, mają się do siebie jak arytmetyczny szereg liczb prostych, a mianowicie jak 1:2:3:4:5. Na zasadzie tego przykładu Dalton po raz pierwszy wygłosił swe prawo »stosunków wielokrotnych«.

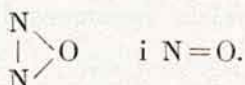
Wszystkie wymienione tu tlenki posiadają charakter związków endotermicznych, jak to wynika z następujących danych termochemicznych, podających ciepło ich powstawania:



Tlenki te mogą przeto powstawać tylko w wysokich temperaturach i wymagają nakładu energii. Bezpośrednio ze składowych pierwiastków powstaje w temperaturach powyżej 3000° jeden tylko tlenek azotu NO, związek najbardziej endotermiczny ze wszystkich tlenków, a zatem najbardziej stały w wysokiej temperaturze; z tego zaś tlenku powstają wszystkie inne tlenki azotu drogą procesów egzotermicznych.

W celu wytłumaczenia budowy chemicznej tych pięciu związków tlenowych azotu, przyjmujemy, że w podtlenku i tlenku

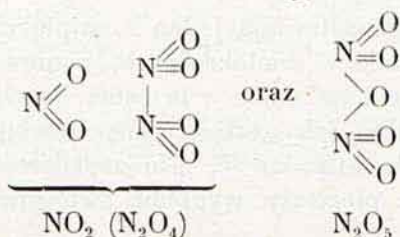
azot występuje jako pierwiastek dwuwartościowy i że struktura tych związków wyrazi się wzorami:



W trójtlenku (i być może w podtlenku) azot występuje jako pierwiastek trójwartościowy



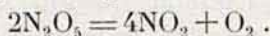
a w dwóch pozostałych tlenkach, jako pierwiastek pięciowartościowy (względnie czterowartościowy)



Szczegółowe omawianie tlenków azotu rozpoczniemy od pięciotlenku N_2O_5 , ze względu na wielką doniosłość praktyczną jego połączenia z wodą, zwanego kwasem azotowym.

PIĘCIOTLENEK AZOTU N_2O_5 .

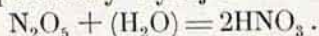
Pięciotlenek azotu jest substancją krystaliczną, bezbarwną, o temperaturze topnienia $+30^\circ$, temperaturze wrzenia $45\text{--}50^\circ$, (w której ulega rozkładowi), substancją bardzo nietrwałą, rozkładającą się już w zwykłej temperaturze, zwłaszcza pod wpływem światła, na NO_2 oraz O_2



Pięciotlenek azotu otrzymujemy zazwyczaj drogą pośrednią przez odjęcie wody kwasowi azotowemu (HNO_3). Uskutecznia się to działaniem pięciotlenku fosforu (P_2O_5) na bezwodny kwas azotowy oraz destylacją mieszaniny tych związków. Zachodzi przy tem reakcja wyrażająca się równaniem:



Odwrotnie, pięciotlenek azotu łączy się bardzo pożądlwie z wodą tworząc wspomniany wyżej kwas azotowy:



Związek ten zwie się zazwyczaj bezwodnikiem kwasu azotowego, lub w skróceniu bezwodnikiem azotowym, czyli kwasem azotowym pozbawionym składników wody.

K W A S A Z O T O W Y HNO_3 .

Kwas azotowy znany był już w drugiej połowie VIII-go stulecia alchemikowi arabskiemu Geberowi (Dscharfar), który otrzymywał go zapomocą destylacji saletry z witryolem, czyli siarczanem miedzi oraz alunem. Skład chemiczny oraz naturę tego związku wyjaśnił jednak dopiero Lavoisier w r. 1786.

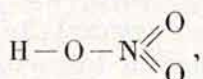
W stanie wolnym kwas azotowy występuje w bardzo małych ilościach w powietrzu atmosferycznym, w którym tworzy się z azotu, tlenu oraz pary wodnej, pod wpływem wyładowań elektrycznych. Według obliczeń Arrheniusa powstaje w ten sposób corocznie około 400 milionów tonn kwasu azotowego, splókiwanego opadami atmosferycznymi do górnych warstw gleby.

Własności fizyczne. Czysty kwas azotowy jest cieczą bezbarwną, półtora razy cięższą od wody ($d=1,542$), wrzącą w temperaturze $t_w=86^\circ$ i krzepnącą w temperaturze $t_k=-41,3^\circ$. W stanie bezwodnym jest to związek nietrwały, rozkładający się w wyższej temperaturze, zwłaszcza pod wpływem światła, na wolny tlen oraz niższe tlenki azotu, które go zabarwiają na kolor czerwono-brunatny.

W wodzie kwas azotowy rozpuszcza się w każdym dowolnym stosunku wagowym, dając roztwory nieporównanie trwalsze od kwasu bezwodnego. W tej też postaci znajduje się w handlu. Roztwory zawierające poniżej 30% kwasu azotowego nazywają zwykle rozcieńczonym kwasem azotowym, a roztwory zawierające ponad 30% — stężonym kwasem azotowym. Ponadto znajduje się jeszcze w handlu t. zw. dymiący kwas azotowy, zabarwiony na kolor czerwono-brunatny wskutek obecności dwutlenku azotu.

Budowa oraz zachowanie chemiczne. Wobec tego, że w pięciotlenku azotu azot występuje jako pierwiastek pięciowartościowy, przeto i w kwasie azotowym, pochodzącym od niego

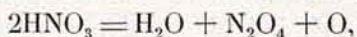
mamy do czynienia z pięciowartościowym atomem azotu. Stosownie do tego, budowa kwasu azotowego wyraża się wzorem strukturalnym:



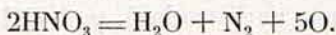
z którego wynika, że wodór nie jest połączony z azotem wprost, lecz za pośrednictwem tlenu.

Chemiczne zachowanie się kwasu azotowego jest przede wszystkim warunkowane nietrwałością tego związku.

Zaznaczyliśmy, że bezwodny kwas azotowy rozkłada się pod wpływem światła już w zwykłej temperaturze według równania:

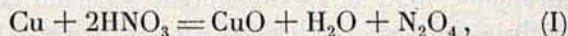


a podczas silnego ogrzewania według równania:

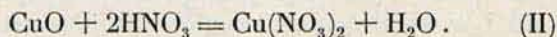


Powstający podczas tego rozkładu tlen wydziela się w postaci atomowej, działa przeto silniej utleniająco, aniżeli zwykły tlen drobinowy. Wobec tego kwas azotowy jest związkiem silnie utleniającym, i to stanowi główną jego cechę charakterystyczną.

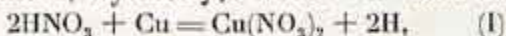
Działa on utleniająco na wszystkie niemal metale, z wyjątkiem najszlachetniejszych (platyny i złota), jak również utlenia wszystkie metaloidy. Jeśli np. zanurzyć w stężonym roztworze kwasu azotowego kawałek blaszki miedzianej, to zauważymy przede wszystkim wydzielanie się czerwono-brązowych par, a następnie powstawanie zielonkawo-niebieskiego roztworu. Dwa te zjawiska odpowiadają dwu następującym procesom chemicznym: 1) kwas azotowy utlenia miedź na tlenek miedzi, sam zaś redukuje się do dwutlenku azotu N_2O_4 , którego czerwono-brunatne pary wydzielają się:



2) a następnie dalsze ilości kwasu azotowego działają na powstały tlenek miedzi, zamieniając go na zielonkawo-niebieski azotan miedziowy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rozpuszczający się w wodzie:



⊗ Możemy też przypuścić, że kwas azotowy najpierw rozpuszcza miedź, wydzielając wodór «in statu nascendi»

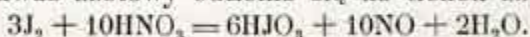


następnie zaś wodór odtlenia kwas azotowy



Oczywiście oba sposoby rozpatrywania danej reakcji prowadzą do tego samego wyniku. ⊗

W analogiczny sposób działa kwas azotowy na metaloidy, np. na jod. Jeśli będziemy ogrzewali jod z kwasem azotowym, to zacznie on znikać, zamieniając się na kwas jodowy, a jednocześnie kwas azotowy odtlenia się na tlenek azotu



Działanie utleniające kwasu azotowego jest tak silne, że substancje palne spalają się w stężonym kwasie azotowym niemal tak energicznie, jak w powietrzu. Tak np. rozżarzony węgiel drzewny spala się energicznie na powierzchni stężonego kwasu azotowego, terpentyna zaś wkrapłana do stężonego kwasu azotowego (zadanego stężonym kwasem siarkowym) sama się zapala.

Na wiele substancyj organicznych kwas azotowy działa nie tylko utleniająco, lecz również nitrująco, t.j. wchodzi z nimi w połączenia trwałe, zazwyczaj zabarwione na kolor żółty lub czerwony. W ten sposób działa on np. na benzen, glicerynę, celulozę czyli błonnik i t.p., dlatego też np. białe wstążki wełniane, pogrążone w stężonym kwasie azotowym barwią się na kolor żółty, nie dający się usunąć.

Otrzymywanie kwasu azotowego. Kwas azotowy jest produktem bardzo ważnym w technice, nieocenionym zwłaszcza jako środek silnie utleniający, w wielu razach niedający się zastąpić żadnym innym. Niemniej doniosłe jest jego działanie nitrujące i esteryfikujące na różne związki organiczne. Powstający wskutek tego działania t.zw. nitropochodne i estry zawierają tak wielkie ilości tlenu chemicznie związanego z azotem, iż z łatwością ulegają procesom wewnętrznego spalania, przebiegającym w sposób gwałtowny, wybuchowy. Dzięki temu, z pośród owych połączeń kwasu azotowego ze związkami



Rys. 76.

Samozapalenie się terpentyny w mieszaninie stężonego kwasu azotowego z kwasem siarkowym.

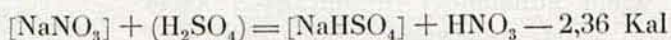
organicznymi rekrutują się najważniejsze pod względem technicznym materje wybuchowe, jak np. nitrogliceryna (dynamit), bawełna strzelnicza, kwas pikrynowy, trotyl i t.p. Inne nitrozwiazki organiczne stanowią substancje macierzyste barwników syntetycznych. Kwas azotowy bywa nadto stosowany do wyrobu sztucznego jedwabiu i szeregu środków leczniczych.

Sole kwasu azotowego, zwane azotanami, a w mowie potocznej saletrami, stanowią bardzo ważne pożywienie roślin i dlatego też bywają stosowane na wielką skalę, jako t. zw. mineralne nawozy azotowe.

Wobec powyższego, sposoby technicznego otrzymywania kwasu azotowego posiadają wielkie znaczenie, zarówno dla rozwoju przemysłu chemicznego, jak i dla postępu kultury ludzkiej.

Do końca ubiegłego stulecia prawie jedynym wydatnem źródłem kwasu azotowego była saletra chilijska, czyli t. zw. azotan sodowy.

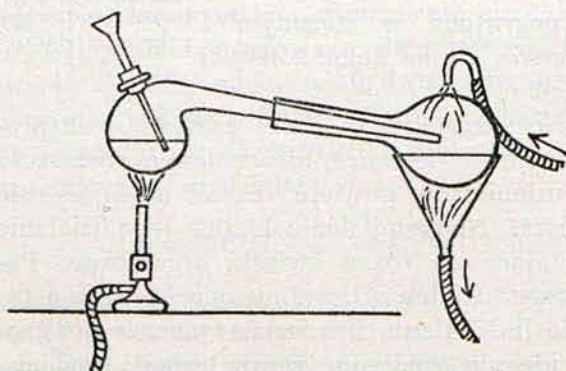
Z soli tej otrzymywano wolny kwas azotowy przez działanie na nią w podwyższonej temperaturze stężonym kwasem siarkowym. Istota tego procesu wyraża się następującem równaniem:



$$85 \text{ gr} + 98 \text{ gr} = 120 \text{ gr} + 63 \text{ gr.}$$

z którego wynika, że z 98 gr stężonego kwasu siarkowego otrzymać można w ten sposób conajwyżej 63 gr kwasu azotowego.

Proces ten polega na tem, że kwas siarkowy odbiera metal azotanowi sodowemu, uwalniając kwas azotowy, który jako



Rys. 77.

Otrzymywanie kwasu azotowego z kwasu siarkowego i saletry (pokaz).

znacznie lotniejszy od kwasu siarkowego (t_w kwasu azotowego 86° , t_w -siarkowego 330°) usuwa się z obrębu działania i skrapla w odpowiednich naczyniach.

Ten sposób otrzymywania kwasu azotowe-

go, aczkolwiek bardzo prosty i dogodny jest jednak dosyć kosztowny, wymaga bowiem dowozu saletry aż z Chili, a nadto zużywa znaczne ilości kwasu siarkowego oraz paliwa. Z tego też względu, zwłaszcza wobec wzrastającej z rokiem każdym konsumpcji kwasu azotowego, poczęto opracowywać inne metody jego fabrykacji, posilkując się dostępniejszymi materiałami surowymi, w szczególności zaś wolnym azotem powietrza.

Już w r. 1788 Cavendish stwierdził, że podczas przechodzenia iskier elektrycznych przez powietrze atmosferyczne, niewielkie ilości azotu ulegają utlenieniu na tlenek azotu NO, a następnie na dwutlenek azotu NO₂. W 100 lat później inny chemik angielski William Crookes (1892) próbował wyzyskać tę reakcję w celu otrzymywania kwasu azotowego wprost z powietrza atmosferycznego. Zadanie to rozwiązali technicznie dopiero w r. 1902 dwaj norwescy uczeni Birkeland i Eyde, a niezależnie od nich w 1903 późniejszy Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej prof. I. Mościcki.

Punktem wyjścia tych sposobów technicznego otrzymywania kwasu azotowego z azotu powietrza był fakt, że reakcja utleniania azotu na tlenek azotu jest procesem wysoce endotermicznym

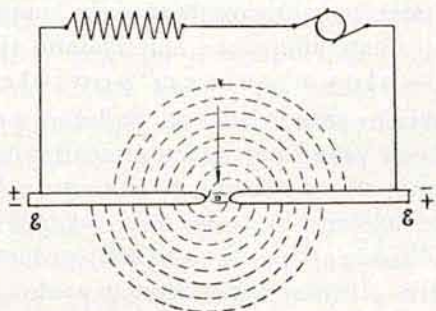


procesem wymagającym dużego nakładu energii i mogącym przebiegać tylko w wysokich temperaturach. Pomiary doświadczalne stwierdziły, że im wyższa jest temperatura, tem proces ten przebiega szybciej i tem więcej tlenu azotu tworzy się w powietrzu. Znalezione mianowicie następujące ilości tlenu azotu w równowadze z mieszaniną tlenu i azotu:

temperatura	1540°	1760°	1920°	2400°	3000°
% NO	0,37	0,64	0,97	2,23	5,7

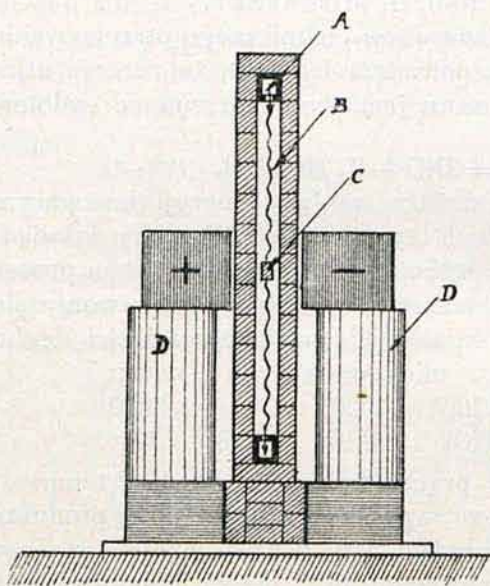
Należy więc prowadzić proces w bardzo wysokiej temperaturze ze względu na jego wydajność i następnie produkty reakcji bardzo szybko ochłodzić, a to w tym celu, aby w nieco niższych temperaturach (powyżej 1500°) nie zachodziła reakcja odwrotna, rozkład powstałego tlenu azotu na pierwiastki. Dzięki szybkiemu ochłodzeniu do niskich temperatur osiąga się to, że szybkość reakcji rozkładu tlenu azotu praktycznie równa się zeru, a przez to niejako utrwała się taki skład mieszaniny gazowej, jaki istniał w owych bardzo wysokich temperaturach, w których odbywała się reakcja utlenienia.

W celu osiągnięcia możliwie wysokiej temperatury oraz pozostawiania powietrza przez bardzo krótki przeciąg czasu w tej temperaturze, Birkeland i Eyde rozciągali płomień elektryczny, wytwarzany pomiędzy dwiema elektrodami, w wielką



Rys. 78.

Schematyczne przedstawienie działania pola magnetycznego na łuk Volty.



Rys. 79.

Schematyczny rysunek pieca Birkelanda i Eyde'a. *A* wlot powietrza, *B* tarcza płomienna, *C* elektroda, *D* elektromagnes.

tarczę płomienną o średnicy, dochodzącej do dwóch metrów i przez tę tarczę płomienną przedmuchiwali bardzo szybko duże ilości powietrza. Rozciągnięcia płomienia elektrycznego w tarczę dokonali za pomocą silnych elektromagnesów. Wiadomo bowiem z fizyki, że jeśli wprowadzić w pole magnetyczne prostopadle do kierunku tego pola przewodnik, po którym przebiega prąd elektryczny, pole to będzie wywierało na przewodnik siłę elektrodynamiczną, skierowaną prostopadle do kierunku prądu oraz do kierunku pola. Otóż płomień elektryczny jest to w istocie strumień elektronów, czyli prąd elektryczny. Jeśli przeto w kierunku prostopadłym do tego płomienia wytworzyć silne pole

magnetyczne, to pod wpływem tego pola, płomień będzie odpychany w kierunku prostopadłym do łuku i do kierunku pola

magnetycznego, czyli innemi słowy będzie rozciągany. Jeśli do wytworzenia płomienia w łuku Volty zostanie użyty prąd zmienny o dostatecznej częstotliwości, to rozciągnięcie łuku będzie się odbywało naprzemiennie to w jedną to w drugą stronę, przez co wytworzy się płaska tarcza płomienna, jako forma wyładowań elektrycznych.

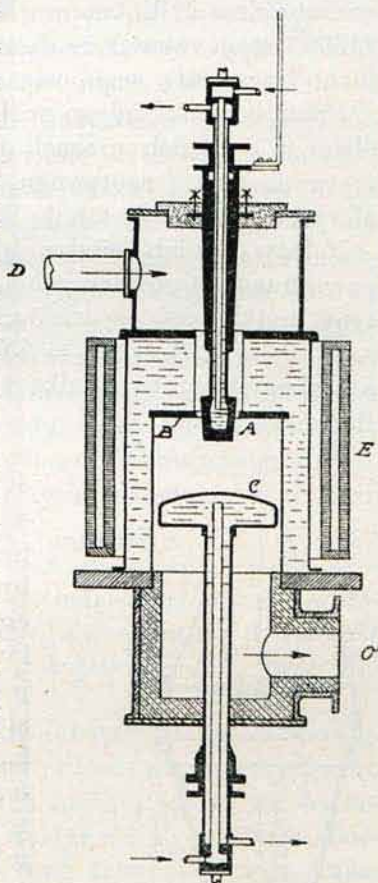
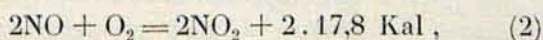
Załączone rysunki 78 i 79 ilustrują w sposób schematyczny istotę technicznego otrzymywania kwasu azotowego z powietrza sposobem Birkelanda i Eyde'a.

W metodzie Mościckiego (rys. 80) łuk elektryczny powstaje pomiędzy dwiema koncentrycznymi elektrodami *A* i *B*, chłodzonymi wodą. Łuk ten, wytwarzający się w najwęższym miejscu pomiędzy owymi elektrodami, obsuwa się wirując ku dołowi pod wpływem działania pola magnetycznego, wytwarzanego przez elektromagnes *E* oraz wskutek szybkiego przepływu powietrza w kierunku prostopadłym do niego. Powietrze wchodzące do pieca w *D*, po przejściu przez tarczę płomienną łuku, szybko ochładza się, dzięki grzybkowi chłodzącemu *C* i przechodzi przez *O* do urządzeń absorbcyjnych, zawierając przeciętnie około 2,5% tlenku azotu.

We wszystkich tych sposobach, azot powietrza spala się w wysokiej temperaturze 2500 — 3500° naprzód na tlenek



a powstający początkowo tlenek azotu utlenia się w temperaturach poniżej 600° (około 200°) samorzutnie na dwutlenek

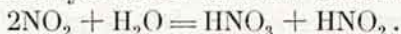


Rys. 80.

Schematyczny rysunek
pieca Mościckiego
do spalania azotu.

który to proces jako egzotermiczny nie wymaga już nakładu pracy, lecz przebiega samorzutnie.

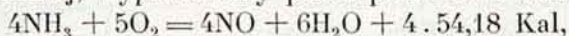
Dwutlenek azotu NO_2 , pobierając wodę, tworzy z nią wreszcie mieszaninę jednakowych ilości kwasów azotowego i azotowego:



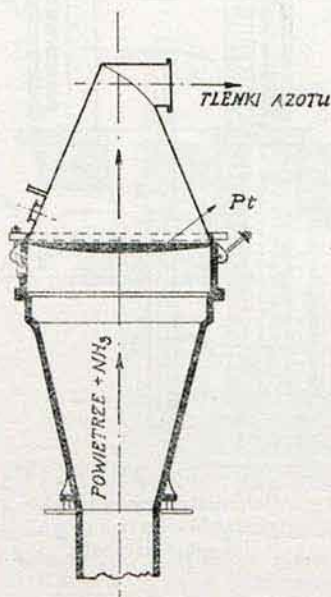
Sposobem Birkelanda i Eyde'a otrzymywano w r. 1913 w Notodden i Rinkan w Norwegji z azotu powietrza około 115000 tonn syntetycznego kwasu azotowego, który przerabiano na saletrę wapniową.

Prócz bezpośredniego spalania azotu atmosferycznego, obmyślano w ostatnich czasach inne sposoby technicznego otrzymywania kwasu azotowego, wyzyskujące również azot atmosferyczny jako substancję wyjściową.

Należy do nich między innemi sposób utleniania amonjaku powietrzem atmosferycznym, pod katalitycznym wpływem platyny metalicznej, wypracowany przez prof. Ostwald'a:



a wykonywany na wielką skalę w Niemczech przez Fabrykę Badeńską i inne.



Rys. 81.

Aparat Franka i Caro, stosowany w technice do utleniania amonjaku.

✱ Utlenianie amonjaku w obecności platyny na kwas azotowy (i azotawy) łatwo można pokazać zapomocą następującego doświadczenia: do kolby dwulitrowej nalewa się około 10 cm^3 stężonego roztworu amonjaku i wstrząsa się kolbę z płynem w ciągu jednej minuty, aby amonjak zmieszał się z powietrzem. Następnie do środka kolby wprowadza się rozżarzoną blaszkę platynową. Łatwo zauważyć, że platyna nie przestaje się żarzyć w mieszaninie amonjaku z powietrzem (wskutek ciepła spalania amonjaku). Wewnątrz kolby powstają białe obłoki, zawierające rozpylony azotan (i azotyn) amonowy (które wytworzyły się wskutek wtórnej reakcji kwasu azotowego i azotowego z nadmiarem amonjaku). Obecność tych soli możemy wykryć po rozpuszczeniu się

obłoków i zakwaszeniu roztworu kwasem siarkowym, zapomocą dwufenyloaminy (zabarwienie niebieskie) albo roztworu jodku potasu (wydzielenie jodu stanowi reakcję na kwas azotawy). ☒

Do tego samego celu prowadzi sposób Franka i Caro, polegający na wiązaniu wolnego azotu przez karbid (węglik wapnia) CaC_2 , wskutek czego powstaje naprzód t. zw. cyjanamid wapniowy CaCN_2 , z którego pod działaniem wody można otrzymać amonjak, a ten ostatni utlenić na kwas azotowy.

Nie wchodząc w szczegóły tych wszystkich procesów, zaznamy tylko ogólnie, iż świadczą one wymownie o dążności techniki europejskiej do stworzenia własnych źródeł azotu związanego, a tem samem do uniezależnienia Europy od dowozu amerykańskiego. Że uniezależnienie to zostało już w znacznej mierze osiągnięte, tego najlepszym dowodem jest fakt, że ostatnia wojna światowa mogła trwać przeszło cztery lata. Gdyby nie kwas azotowy z powietrza, państwa centralne nie mogłyby prowadzić tej wojny dłużej nad kilka miesięcy, zabrakłoby im bowiem amunicji, zarówno jak i sztucznych nawozów azotowych, podnoszących urodzaj ziemiopłodów, niezbędnych do wyżywienia wojska i ludności państw tych, odciętych od dowozu z Ameryki.

Sole kwasu azotowego. Sole kwasu azotowego, zwane azotanami, powstają pod działaniem rozcieńczonego kwasu azotowego na metale, ich tlenki lub węglany. Kwas azotowy działa dość energicznie na wszystkie metale, z wyjątkiem złota oraz platynowców.

Azotany wszystkich metali są to substancje dobrze krystalizujące, bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie. Wobec tego nie posiadamy żadnych reakcyj jonowych osadowych, ani też barwnych, mogących służyć do wykrywania obecności kwasu azotowego, albo jego soli. Jako odczynniki, wskazujące na obecność kwasu azotowego w roztworach, są używane pewne związki organiczne, jak np. alkaloid brucyna, dająca z kwasem azotowym intensywne czerwone zabarwienie, względnie dwufenyloamina, dająca zabarwienie intensywno-niebieskie, ale te same zabarwienia wywołują prócz kwasu azotowego, również i inne środki utleniające, jak np. dwutlenek wodoru, chlor, kwas chlorowy i t. p.

Wszystkie azotany ulegają w wyższej temperaturze samo-

rzutnemu rozkładowi na tlenki metali, tlenki azotu NO i NO_2 oraz na wolny tlen. Wobec tego wszystkie one działają w wyższych temperaturach silnie utleniająco, podobnie jak i wolny kwas azotowy. Substancje palne takie, jak np. węgiel lub siarka, zapalone i rzucone na stopioną saletrę sodową spalają się na jej powierzchni znacznie energiczniej, aniżeli w powietrzu atmosferycznym.

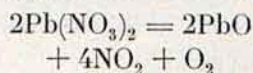
Najważniejsze azotany to azotan potasu KNO_3 , czyli saletra potasowa, NaNO_3 — saletra chilijska, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — saletra wapniowa, AgNO_3 — azotan srebra zwany lapisem oraz $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — azotan ołowiu. Obszerniej pomówimy o nich przy odpowiednich metalach.

DWUTLENEK AZOTU NO_2 .

Następny z tlenków azotu, zwany dwutlenkiem, którego skład chemiczny wyraża się wzorem NO_2 , jest substancją gazową, barwy brunatno-czerwonej, o ostrym, przenikliwym zapachu. Gaz ten skrapla się w temperaturze 22° na ciecz koloru słomkowo-żółtego, krzepnącą w temperaturze $-10,5^\circ$ w postaci bezbarwnych kryształów.

Związek ten w laboratorium otrzymuje się najłatwiej przez ogrzewanie bezwodnego azotanu ołowiu, który w wyższych tem-

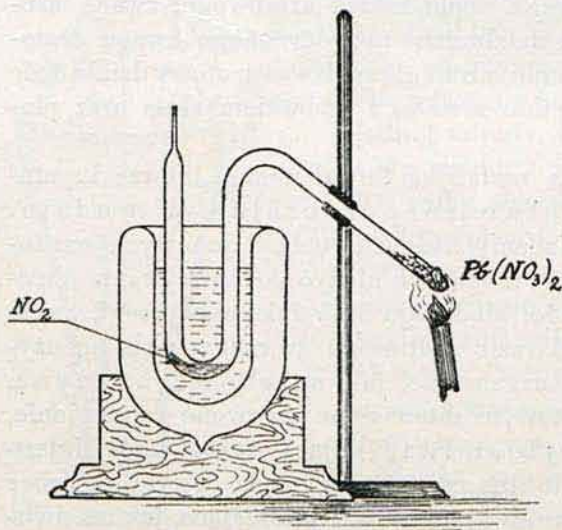
peraturach rozpada się w myśl równania:



na tlenek ołowiu, dwutlenek azotu i tlen.

Jeśli będziemy ochładzać wydzielający się w tym procesie dwutlenek azotu mieszaniną lodu z solą, to gaz ten skropli się (rys. 82).

Dwutlenek azotu jest to związek che-



Rys. 82.

Otrzymywanie i skraplanie dwutlenku azotu.

miczny bardzo zajmujący pod wieloma względami, w szczególności z następującego powodu. Jeśli ogrzewać go w zamkniętym naczyniu do temperatury coraz to wyższej, to barwa jego staje się coraz ciemniejsza, a przy ponownym ochłodzeniu znów jaśnieje, znikając prawie zupełnie w temperaturach poniżej 0° . Jednocześnie z tą zmianą zabarwienia zmienia się również i gęstość pary tego związku, a co za tem idzie i jego ciężar drobinowy. W temperaturach powyżej 100° , gęstość pary tego gazu odpowiada ciężarowi drobinowemu około 46, czyli prawie dokładnie wzorowi NO_2 , w temperaturze zaś około 0° , ciężar drobinowy zbliża się do 92, czyli odpowiada wzorowi podwójnemu N_2O_4 . W miarę wzrostu temperatury od 0° do 100° gęstość dwutlenku azotu, a także jego ciężar drobinowy, maleje w sposób ciągły od 92 do 46.

Fakty te, stwierdzone dokładnymi danymi pomiarowymi, wykazują iż w przypadku dwutlenku azotu mamy właściwie do czynienia z dwoma różnymi związkami chemicznymi. W niskich temperaturach istnieje związek, odpowiadający wzorowi N_2O_4 , a w temperaturach wysokich związek, wyrażający się wzorem NO_2 . W temperaturach pośrednich pomiędzy 0° a 100° , mamy do czynienia z mieszaniną obu tych związków, zamieniających się w sposób odwracalny, ciągły (a nie skokowy) jeden w drugi, co wyrażamy równaniem:



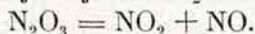
Wraz ze wzrostem temperatury czterotlenek rozpada się na dwutlenek, z obniżeniem zaś temperatury drobin dwutlenku łączą się ze sobą, tworząc zpowrotem czterotlenek. Dla każdej pośredniej temperatury stosunek drobin $\text{NO}_2:\text{N}_2\text{O}_4$ jest pewną wielkością stałą.

Stany trwałe, wytwarzane przez dwa przeciwne sobie procesy, zwiemy w fizyce stanami równowagi. W przypadku, gdy procesy te są natury chemicznej, będziemy przeto mieli do czynienia ze stanami równowagi chemicznej. O dwutlenku azotu NO_2 możemy przeto powiedzieć, iż znajduje się on w stanie dynamicznej równowagi chemicznej z czterotlenkiem azotu N_2O_4 . Do tego wypadku powrócimy raz jeszcze później, w związku z ogólną teorią równowagi chemicznej.

TRÓJTLENEK AZOTU. KWAS AZOTAWY I JEGO SOLE.

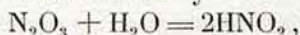
Trójtlenek azotu, zwany bezwodnikiem kwasu azotawego N_2O_3 , jest to gaz, skraplający się w temperaturze -2° na ciecz barwy

ciemno-błękitnej, krzepnącą w temperaturze -102° . Jest to związek bardzo nietrwały, rozkładający się w temperaturze nieco wyższej od pokojowej na NO_2 oraz NO ,

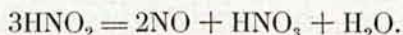


Tak jak i dwutlenek azotu jest on w stanie gazowym mieszaniną dwóch związków: N_2O_3 i N_4O_6 .

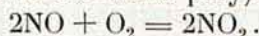
Z wodą tworzy on kwas azotawy



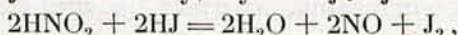
który w stanie wolnym jest również związkiem nietrwałym, rozkładającym się samorzutnie na kwas azotowy oraz tlenek azotu



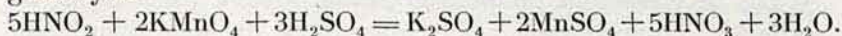
Wskutek tego roztwory wolnego kwasu azotawego wydzielają stale tlenek azotu, utleniający się w powietrzu na dwutlenek azotu (brązowo-czerwone pary).



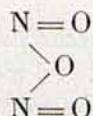
Kwas azotawy zachowuje się zarówno jako czynnik utleniający, jak i odtleniający, ponieważ zajmuje stopień pośredni w szeregu produktów utleniania azotu. A więc utlenia on kwas jodowodorowy, wydzielając jod:



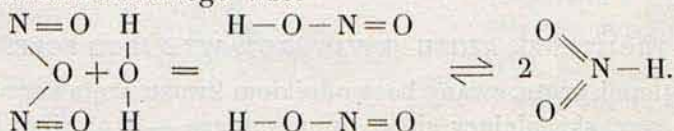
a z drugiej strony odtlenia nadmanganiany do soli manganowych:



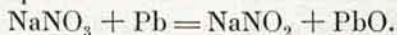
W trójtlenku azotu mamy do czynienia prawdopodobnie z azotem trójwartościowym, budowa tego związku wyraża się bowiem wzorem



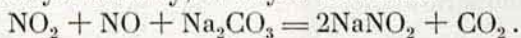
Jednak zachowanie się niektórych azotynów (w szczególności azotynu srebrowego) względem związków organicznych wskazuje na możliwość istnienia izomeru kwasu azotawego, zawierającego azot pięciwartościowy. Stąd otrzymujemy na budowę kwasu azotawego wzór



Z soli kwasu azotawego najważniejszą jest azotyn sodowy NaNO_2 , otrzymywany przez nagrzewanie saletry chilijskiej z ołowiem w temperaturze 420°



Obecnie sól tę otrzymują technicznie w znacznych ilościach metodą Mościckiego, polegającą na tem, że mieszaninę tlenków azotu (powstającą podczas spalania azotu, opisanego na str. 217) pochłania się roztworem sody. Wówczas tworzy się azotyn sodowy, w myśl równania



Azotyny, podobnie jak i azotany, są substancjami krystalicznymi, naogół dosyć łatwo rozpuszczalnymi w wodzie. Trudno stosunkowo rozpuszcza się w wodzie tylko azotyn srebrowy AgNO_2 i ołowiowy $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ (1 gr azotynu srebrowego rozpuszcza się w 300 gr wody).

Woda deszczowa zawiera stale ślady azotynu amonowego; wody studienne, a w szczególności ściekowe, zawierają nieco więcej azotynów, tworzących się pod wpływem bakterij nitryfikacyjnych z amonjaku, powstającego podczas gnicia materij organicznych. Dlatego też wody przeznaczone do picia nie powinny dawać wyraźnej reakcji na azotyny.

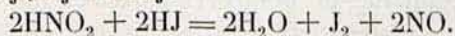
TLENEK AZOTU NO .

Związek ten jest gazem bezbarwnym, pozbawionym wszelkiego zapachu. Jego temperatura krytyczna wynosi -93° , temperatura wrzenia $-150,2^\circ$, temperatura topnienia $-160,6^\circ$.

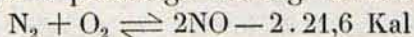
Laboratoryjnie otrzymuje się działaniem niektórych metali na kwas azotowy, np. działaniem miedzi:



W stanie czystszy otrzymuje się tlenek azotu przez powolne wkraplanie 50%-go kwasu siarkowego do rozcieńczonego roztworu mieszaniny azotynu potasowego z jodkiem potasowym, według następującej reakcji



Technicznie otrzymujemy go na wielką skalę przez spalanie azotu atmosferycznego w łuku Volty, jak o tem wspominaliśmy podczas omawiania fabrykacji kwasu azotowego z powietrza. Reakcja ta przebiega według równania

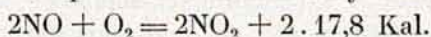


jest przeto reakcją wybitnie endotermiczną, zachodzącą tylko w temperaturach bardzo wysokich, leżących powyżej 3000°. W temperaturach niższych, powyżej 1000° zachodzi proces odwrotny, rozkład tlenku azotu na azot i tlen.

Szybkość rozkładu tlenku azotu w różnych temperaturach została zbadana przez Nernsta, który otrzymał wyniki następujące:

Rozkład NO dobiega do połowy:				
w temperaturze	2900°	w ciągu	3,4.10 ⁻⁵	sekund
»	»	2100°	»	» 5,06 »
»	»	1900°	»	» 2,08 minut
»	»	1500°	»	» 1,26 dni
»	»	1000°	»	» 81 lat

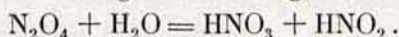
Najbardziej charakterystyczną własność tlenku azotu stanowi jego zdolność łączenia się z tlenem już w zwykłej temperaturze. Proces ten posiada charakter wybitnie egzotermiczny



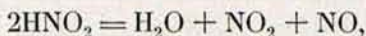
Dlatego też, jeśli otworzyć cylinder napełniony tlenkiem azotu, to w zetknięciu z powietrzem tworzą się natychmiast czerwono-bronzone dymy dwutlenku azotu NO₂, który w niskich temperaturach częściowo polimeryzuje się podług wzoru



Woda pochłania czterotlenek azotu zamieniając go na mieszaninę kwasów azotowego i azotawego:



Wolny kwas azotawy rozkłada się dosyć szybko na tlenek i dwutlenek azotu



powstający zaś tlenek azotu łączy się z tlenem powietrza na dwutlenek. W ten sposób pod wpływem tlenu powietrza oraz wody, można tlenek azotu zamienić całkowicie na kwas azotowy. Przemiana ta stanowi podstawę fabrykacji kwasu azotowego z tlenku azotu, otrzymanego zapomocą utleniania azotu powietrza.

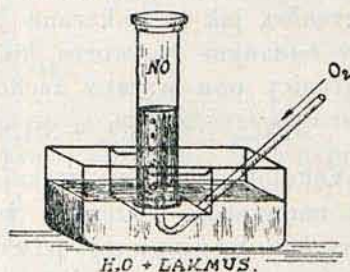
Przemianę tę można zademonstrować, wprowadzając czysty tlen do cylindra, zawierającego tlenek azotu NO, znajdujący się nad wodą (rys. 83). Jeśli będziemy doprowadzanie tlenu do tlenku azotu uskutecznieli stopniowo, to cała ilość gazu zostanie po-

chlonięta przez wodę. Jeżeli woda była zabarwiona początkowo lakmusem na niebiesko, to zmieni ona swoje zabarwienie na czerwone, wskazując tem samem na obecność kwasu.

Drugą charakterystyczną cechą tlenku azotu stanowi to, że w temperaturach powyżej 1000° rozkłada się samorzutnie na tlen i azot. Dzięki temu, niektóre substancje palne, jak np. fosfor, zapalone w powietrzu, palą się w dalszym ciągu w atmosferze tlenku azotu. Inne natomiast trudniej palne substancje, jak np. węgiel lub siarka, wprowadzone do tlenku azotu, gasną niebawem, ponieważ wytwarzające się podczas ich spalania ciepło nie wystarcza do podniesienia temperatury tlenku azotu powyżej 1500° , w której to temperaturze rozkłada się on dostatecznie szybko.

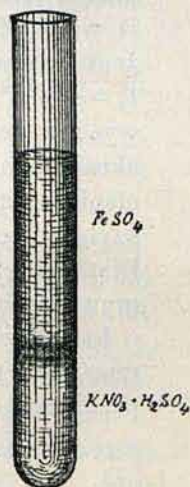
Tlenek azotu rozpuszcza się w wodzie w ilościach bardzo małych, obficie rozpuszczają go natomiast wodne roztwory siarczanu żelazawego FeSO_4 , barwiące się przytem na kolor brązowo-fioletowy. Reakcja ta stanowi dosyć charakterystyczny odczynnik na tlenek azotu. Powstające przytem luźne połączenie $3\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{NO}$ rozkłada się podczas ogrzewania, wydzielając zpowrotem wolny tlenek azotu. Na tej własności siarczanu żelazawego polega sposób wydzielania czystego tlenku azotu z mieszaniny różnych tlenków azotu.

☒ Ponieważ jednocześnie siarczan żelazawy, jako środek odtleniający, może redukować również kwas azotowy do tlenku azotu, przeto reakcja powyższa jest zarazem charakterystyczna zarówno dla kwasu azotowego, jak i dla jego soli czyli azotanów. Reakcję tę wykonuje się w ten sposób, że do badanego roztworu dodaje się nasyconego roztworu siarczanu żelazawego FeSO_4 , a następnie nachylając nieco próbkówkę dolewa się kilka cm^3 stężo-



Rys. 83.

Utlennienie tlenku azotu tlenem.



Rys. 84.

Reakcja kwasu azotowego i azotanów z siarczanem żelazawym i kwasem siarkowym.

nego kwasu siarkowego, który posiada większy ciężar właściwy niż badany roztwór i dlatego zbiera się na dnie próbówki, tworząc warstwę oddzieloną od badanego roztworu wyraźną granicą, jak to wskazane jest na rys. 84. W razie obecności w badanym roztworze kwasu azotowego albo azotanów, na granicy obu warstw zachodzi następująca reakcja:

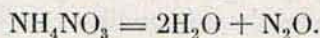


Wskutek powyższej reakcji powstaje więc tlenek azotu, który z nadmiarem siarczanu żelazawego tworzy na granicy obu warstw brązowy pierścień. ☒

PODTLENEK AZOTU N_2O .

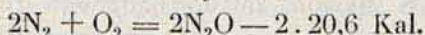
Podtlenek azotu jest gazem bezbarwnym o słodkawym zapachu. Od tlenku azotu różni się on tem przedewszystkiem, iż w zwykłej temperaturze nie utlenia się tlenem powietrza. Jego temperatura krytyczna $t_k = +36,5^\circ$, temperatura wrzenia $t_w = -89,8^\circ$, temperatura topnienia $t_t = -102,4^\circ$. Wobec dosyć wysoko leżącej temperatury krytycznej ($+36,5^\circ$), daje się on skraplać już w zwykłej temperaturze pod działaniem wysokich ciśnień (ciśnienie krytyczne $71,7$ atm), a skroplony, parując szybko pod ciśnieniem atmosferycznym, ochładza się do $-89,8^\circ$. Dlatego też podtlenek azotu był dawniej stosowany do otrzymywania niskich temperatur.

Laboratoryjnie podtlenek azotu otrzymuje się zapomocą termicznego rozkładu suchego azotanu amonowego. Proces ten przebiega dosyć szybko już w temperaturze 170° :



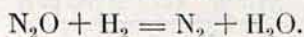
Należy jednak zachować przy tym rozkładzie pewne środki ostrożności, ponieważ w temperaturach nieco wyższych proces ten przebiega tak szybko, iż z łatwością prowadzi do niebezpiecznych wybuchów (jak to się zdarzyło w r. 1922 w Badeńskiej Fabryce Aniliny w Oppau).

Jako związek wybitnie endotermiczny podtlenek azotu rozkłada się z łatwością na wolny azot i tlen



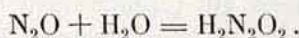
Dzięki temu palne substancje takie, jak fosfor, węgiel lub siarka

zapalone i wprowadzone do atmosfery podtlenu azotu, spalają się w nim bardzo energicznie. Zapalona mieszanina podtlenu azotu z wodorem wybucha prawie tak gwałtownie jak mieszanina piorunująca

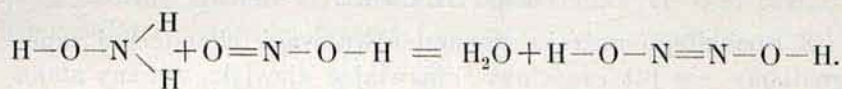


W wodzie podtlenek azotu rozpuszcza się niezbyt obficie.

Należałoby w tym wypadku oczekiwać powstania połączenia podtlenu azotu z wodą:



W rzeczywistości jednak związek $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, zwany kwasem podazotawym, nie powstaje bezpośrednio z podtlenu azotu i wody. Otrzymuje się go natomiast drogą pośrednią, mianowicie: 1^o) przez odtlenianie azotynów albo azotanów za pomocą amalgamatu sodu (czyli wodoru »in statu nascendi«), albo 2^o) przez działanie kwasu azotawego na hydroksyloaminę:



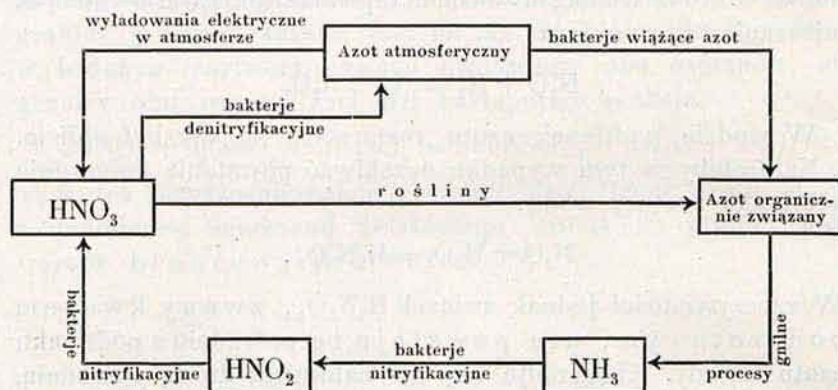
Z soli kwasu podazotawego trudno rozpuszczalna w wodzie jest sól srebrowa $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Sam kwas podazotawy jest substancją białą, krystaliczną, rozkładającą się w sposób wybuchowy. W wodzie rozpuszcza się on bardzo łatwo, wodne jednak jego roztwory ulegają rozkładowi, któremu towarzyszy wydzielanie podtlenu azotu N_2O .

Podazotyny są naogół dość łatwo rozpuszczalne w wodzie. Trudno rozpuszczalne są podazotyny miedzi, rtęci i ołowiu.

Podtlenek azotu, wdychany do płuc w znacznych ilościach, wywołuje przyjemne oszołomienie i dlatego Priestley, któremu zawdzięczamy odkrycie tego związku, nazwał go w r. 1776 gazem rozweselającym. Wdychany w większych ilościach wywołuje znieczulenie całego organizmu, które wyzyskiwano dawniej podczas wykonywania drobnych operacji chirurgicznych, w szczególności podczas usuwania zębów. Ponieważ jednak zdarzały się przytem niejednokrotnie poważne zatrucia, wycofano obecnie podtlenek azotu z użycia. Działanie fizjologiczne podtlenu azotu polega na tem, iż wchodzi on w luźne połączenie z czerwonym barwnikiem krwi.

Na zakończenie omawiania azotu i jego związków podajemy schemat ciągłego obiegu azotu w przyrodzie:



6. ZASADNICZE PRAWA RÓWNOWAGI CHEMICZNEJ.

REGUŁA FAZ.

Z rozmaitego rodzaju stanami równowagi chemicznej zapoznaliśmy się już częściowo, omawiając zjawiska zmiany stanu skupienia materij. Nie zastanawialiśmy się jednak nad nimi szczegółowo ze względu na brak dostatecznego materiału faktycznego. Zamierzamy uczynić to obecnie.

⊗ W tym celu rozpatrzmy naprzód zjawiska równowagi, występujące w układach, złożonych z jednej tylko substancji, w układach, które zwiemy jednoskładnikami. Jako przykład weźmiemy wodę, której stany równowagi poznaliśmy już w rozdziale II. Wiemy już, że woda ciekła, czy to gazowa (para), czy też zestalona (lód) istnieje może w rozmaitych temperaturach i pod rozmaitemi jednocześnie ciśnieniami, pod ciśnieniem np. 1 atmosfery lód sam przez się może istnieć w dowolnej temperaturze poniżej 0° , woda pomiędzy 0° i 100° , a para wodna w dowolnej temperaturze powyżej 100° . ⊗

⊗ Jeżeli taki układ (albo część układu) całkowicie jednorodny we wszystkich swych punktach nazwiemy fazą, a ilość czynników, które możemy zmieniać niezależnie od siebie (temperatura, ciśnienie) nazwiemy stopniem swobody badanego układu, to możemy twierdzić, że stopień swobody pojedynczej fazy w układzie jednoskładnikowym