

umiernie łatwo wybuchająca. Z amonjaku i jodu możemy otrzymać brunatne ciało, które w stanie mokrym można dotykać, atoli związek suchy już od dotknięcia piórem silnie wybuchą, rozkładając się na składniki.

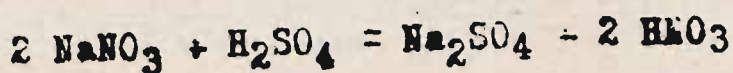
TLENKI I KWASY TLENOWE AZOTU

Kwas azotowy. Połączenia, zawierające wodór, tlen i azot, o wzorze HNO_3 . Najważniejszym materiałem wyjściowym do wyrobu tego kwasu jest azotan sodowy, albo saletra czylijska. Reakcja między saletrą a kwasem siarkowym przebiega według równania:



Kwas azotowy destyluje z retort żelaznych i zgęszcza się w kamiennych odbieralnikach, ochładzanych wodą. Ponieważ w wyższych temperaturach kwas azotowy ulega rozkładowi, więc aby destylacja mogła odbywać się w temperaturze możliwie niskiej, w wielu fabrykach prowadzi się ją pod zmniejszonym ciśnieniem. W tych warunkach rozkład kwasu azotowego jest bardzo nieznaczny. Mog-

libyśmy sobie postawić pytanie - dlaczego przy fabrykacji kwasu azotowego prowadzimy reakcje tak, że otrzymujemy kwaśny siarczan sodowy NaHSO_4 , a nie siarczan sodowy Na_2SO_4 ² Gdybyśmy otrzymali siarczan, to przecież kwasu siarkowego zużywalibyśmy o połowę mniej.



Kwas siarkowy może reagować z saletrą według powyższego równania, jednak w takich temperaturach, których już nie wytrzymuje kwas azotowy. Zapomocą umiejętnego skojarzenia dostatecznie niskiego ciśnienia z temperaturą prawdopodobnie uda się tę metodę udoskonalić na tyle, że w ostatecznym wyniku otrzymamy kwas azotowy i siarczan sodowy.

W ostatnich latach kwas azotowy wyrabia się w coraz większej ilości drogą łączenia azotu atmosferycznego z tlenem atmosferycznym. Jak dotychczas wyniki najświetniejsze pod względem wy-

wpływem tlenu powietrza utlenia się na dwutlenek - NO_2 , który z wodą daje kwas azotowy i azotawy. W Polsce mamy fabryki pracujące tą metodą /Jaworzno-Bory/.

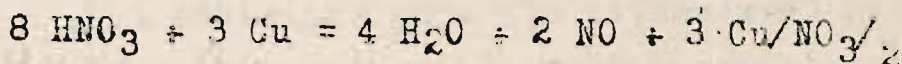
Kwas azotowy można również otrzymać przez utlenienie amoniaku. Przeprowadzając NH_3 z niewielkim nadmiarem powietrza w temp. 600° ponad odpowiednim katalizatorem można otrzymać 95 % teoretycznie obliczanej ilości tlenków azotu, które dalej są przerabiane w sposób zupełnie identyczny z opisanym powyżej.

Własności fizyczne kw. azotowego. Jest to ciecz bezbarwna, ruchliwa, wrząca w 86° i zestajająca się w temp. $-41,3^\circ$. Kwas rozcieńczony przy ogrzewaniu traci najpierw wodę, dopóki zawartość kwasu nie będzie wynosiła 68 %. Kwas 68 % nazywa się stężonym kw. azotowym handlowym. Handlowy czysty kwas zawiera 99,7% HNO_3 , którego ciężar właściwy w temp. 15° równy jest 1,52 temp. wrzenia 86° , zestala się on w -45° .

Własności chemiczne. Kwas azotowy czysty przy dłuższym stanie rozkłada się na dwutlenek azotu, wodę i tlen, przyozem brunatny dwutlenek azotu barwi kwas na brunatno; najtrwalszy jest

w mieszaniu z wodą. Roztwory wodne są silnie zjonizowane, silny kwas jednozasadowy, sole tego kwasu - azotany. Kwas azotowy wykazuje nie tylko własności wspólne wszystkim kwasom, wykazuje on jeszcze własności ciał utleniających, jest on silnym środkiem utleniającym. Z tlenkami i wodorotlenkami tworzy azotany. Działanie kwasu azotowego na metale jest inne niż działanie np. H_2SO_4 na Zn , przy którym otrzymujemy wolny wodór i siarczan cynku. Gdy na szereg metali magnez, cynę, miedź, rtęć i t.p. podziałamy kwasem azotowym, to zobaczymy, że reakcja między metalem a kwasem przebiega, jednak tworzy się przytem nie wodór, lecz jakieś inne ciało gazowe. Tłumaczymy to tym, że kwas w zetknięciu z metalem wykazuje przede wszystkim własności utleniające; metal utlenia się kosztem tlenu kwasu, kwas redukuje się przytem do tlenków azotu. Nie wszystkie jednak cząsteczki kwasu azotowego ulegają tej redukcji, obok zredukowanych istnieją i nienaruszone cząsteczki kwasu, które atakują utworzony tlenek metalu, reagując z nim w sposób zupełnie normalny t.j. dają wodę i odpowiedni azotan.

Reakcję działania kwasu azotowego na miedź w ostatecznym wyniku możemy wyrazić zapomocą równania:

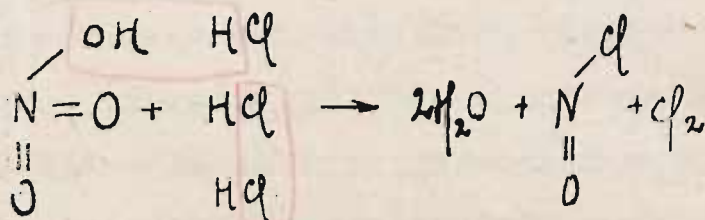


Wytwory redukcji kwasu azotowego przez metal bywają rozmaite i zależą od stężenia kwasu i od natury chemicznej metalu. Redukcja kwasu azotowego w niektórych wypadkach może dojść do wolnego azotu, a nawet i dalej, bo do amonjaku. Kwas azotowy utlenia również pierwiastki niemetaliczne. Siarkę i fosfor utlenia stężony kwas azotowy do granic najdalszych, - do kwasu siarkowego i fosforowego. Rozżarzony węgiel wrzucony do stężonego kwasu azotowego - żarzy się w dalszym ciągu, spala się w kwasie azotowym. Niektóre substancje bogate w węgiel spalają się w stęż. kw. azotowym bardzo gwałtownie. Kilka kropli terpentyny, wlaanych do stęż. kwasu azotowego, zmieszanych z niewielką ilością w. siarkowego zapalają się momentalnie.

Z utleniających własności kw. azotowego korzysta się przy fabrykacji kw. siarkowego metodą ko-

morową - dwutlenek siarki utleniamy na trójtlenek.

Mieszanina stężonego kw. azotowego i stężonego solnego rozpuszcza nawet złoto i platynę. Mieszanina taka nazywa się wodą królewską /złoto - król metali/. Kwas azotowy utlenia kwas solny w tej mieszaninie według równania:

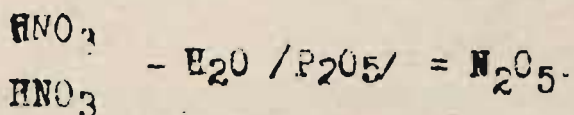


Prócz tej reakcji zachodzą jeszcze i inne ONCl - chlorek nitrozyłu. Wolny chlor, uwalniający się wskutek utlenienia kwasu solnego, odznacza się szczególną zdolnością reagowania. Ten właśnie chlor w chwili wytworzenia się działa na złoto i przeprowadza je w chlorek.

Wykrywanie wolnego kwasu azotowego i azotanów oparte jest na utleniającej własności tego kwasu. Siarczan żelazowy FeSO_4 utlenia się za pomocą kw. azotowego na siarczan żelazowy $\text{Fe}_2\text{SO}_4/3$, przy czym kw. azotowy przechodzi w NO który wobec nadmiar FeSO_4 łączy się z nim na FeSO_4 n NO . Ten no-

wy związek /n zależy w nim od temperatury/ nie
zlimno jest zabarwiony na kolor ciemno-brunatny,
w temperaturze wyższej rozkłada się na sól żelazawą i tlenek azotu i zabarwienie znika. Ciepło
badane na kwas azotowy, rozpuszcza się w próbce
w jaknajmniejszej ilości wody, dodaje na-
syconego roztworu siarczanu żelazawego, miesza
i nachyliwszy próbkę po ścianie jej ostrożnie
dolewa stężonego kwasu siarkowego w ten sposób,
żeby utworzył on na dnie osobną warstwę. W obec-
ności kwasu azotowego w miejscu zetknięcia się
obu cieczy występuje wyraźnie brunatne zabarwie-
nie

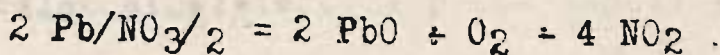
Bezwodnik azotowy - N_2O_5 . Kwas siarkowy po-
traktowany środkiem silnie odwadniającym oddaje
wodę i przechodzi w bezwodnik azotowy N_2O_5 . Ja-
ko taki środek odwadniający może być użyty pie-
ciotlenek fosforu:



N_2O_5 w stosunku do kwasu azotowego jest tem,
czem jest SO_3 w stosunku do H_2SO_4 . Bezwodnik
azotowy jest to białe ciało stałe, łatwo się to-
piące; przechowywać się nie daje, gdyż rozkłada

się na dwutlenek azotu i tlen.

Dwutlenek azotowy - NO_2 . Tlenek ten możemy
otrzywać przez prażenie azotanów metali ciężkich.



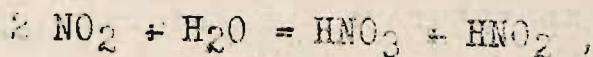
Bardzo ciekawą własnością tego związku jest zachowanie się jego wobec różnych temperatur. NO_2 otrzymany przez prażenie azotanu i zebrany w naczyniu szklanym jest barwy brunatno-czerwonej; gdy naczynie z tym tlenkiem zanurzymy do gorącej wody barwa gazu ciemnieje, gdy zaś do wody z lodem - barwa jaśnieje, przy dalszym oziębianiu można otrzymać jasno-żółtą ciecz, a zestalony NO_2 jest bezbarwny. Badania fizykochemiczne wykazały, że cząsteczka bezbarwnego dwutlenku azotu jest dwa razy cięższa od cząsteczki brunatnego dwutlenku azotu, wobec czego skład cząsteczki dwutlenku azotu w temperaturze niskiej musimy przyjąć równy N_2O_4 , a w temp. wyższej $/135^\circ/$ NO_2 . W temperaturze zwykłej mamy mieszaninę NO_2 dwadzieścia kilka % / i N_2O_4 .



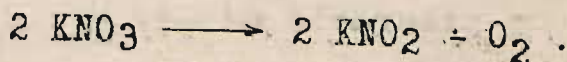
Obniżania temperatury mieszaniny NO_2 i N_2O_4

prowadzi do łączenia się NO_2 na N_2O_4 , czyli prowadzi do asocjacji, podwyższanie temperatury tej mieszaniny prowadzi do rozpadu N_2O_4 na NO_2 , czyli do dysocjacji.

Dwutlenek azotu jest silnym środkiem utleniającym; w wodzie rozpuszcza się obficie; rezultatem chemicznego współdziałania jego z wodą są dwa kwasy azotowy i azotawy i dlatego też jest on bezwodnikiem azotawo-azotowym.



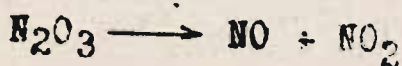
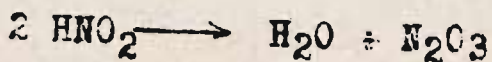
Kwas azotawy HNO_2 . Kwas ten, podobnie jak kwas siarkawy H_2SO_3 nie może istnieć w stanie wolnym; istnieje on w roztworach. Azotyny, sole tego kwasu, mogą istnieć w stanie zupełnie czystym. Azotyny otrzymują się przez ogrzanie azotanów:



gdy na azotyn podziałamy np. kwasem solnym, to powinniśmy otrzymać kwas azotawy i reakcja winna przebiegać według równania:



Jednak dostrzedz możemy, że pod wpływem kwasu solnego z azotynu wyzwalają się brunatne gazy, które są rezultatem rozkładu powstającego na chwilę kwasu azotawego:

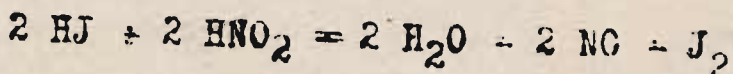


N_2O_3 - bezwodnik kwasu azotawego.

Roztwory kwasu azotawego dają się stężyć w niskich temperaturach, przybierając niebieskawe zabarwienie.

Kwas azotawy w pewnych warunkach wykazuje własności utleniające, w innych redukujące.

Jodowódór utlenia się od kwasu azotawego: wydziela się jod:



Reakcję tę przerobić możemy w sposób następujący: do cylindra wlewamy roztworu jodku potasowego KJ dodajemy pewną ilość kwasu siarkowego i azotynu sodowego NaNO_2 kwasu siarkowego dodajemy dlate, aby przeprowadzić azotyn w wolny kwas azotawy. Po zamieszaniu patyczką zawartość cylindra barwi się czarno-brunatno.

krachmalu stwierdzamy obecność wolnego jodu
Kwas azotowy utlenia również indygo, roztwór
którego, potraktowany uprzednio kwasem siarko-
wym, a potem roztworem azotynu zmienia barwę
niebieską na żółtawą /prawie bezbarwny/.

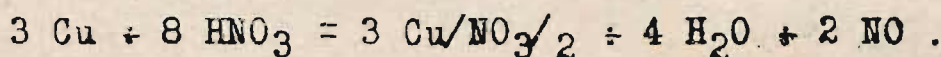
Przejdziemy obecnie do wykazania redukujących
własności kwasu azotawego. Nadmanganian potasowy
redukuje się za pomocą kwasu azotawego. Do cyli-
dra wlewamy fioletowego roztworu nadmanganianu
Klino₄, dodajemy kwasu siarkowego i roztworu azo-
tynu sodowego; po zamieszaniu ciecz odbarwia się.
Nadmanganian oddał część swego tlenu kwasowi azo-
tawemu /utlenił kwas azotawy na azotowy/, a sam
pod wpływem kw. siarkowego przeszedł w siarczan
manganu $MnSO_4$.

Przy wykrywaniu kwasu azotawego lub azotynów
posiłkować się możemy własnościami utleniającymi
tego kwasu. Sole żelazawe $FeSO_4$ utleniają się
pod wpływem HNO_2 na żelazowe $Fe_2(SO_4)_3$, przy czem
wywiązują się tlenek azotu, który rozpuszcza się
w nadmiarze zimnej soli żelazawej i tworzy cienio-
brunatny związek o składzie $FeSO_4 \cdot n \cdot NO$. Celem
przebiegu reakcji przyrządza się stężony roztwór
siarczanu żelazowego, zakwasza nieco kwasem siar-

kowym i ostrożnie wlewa się roztwór badany na azotyn tak, żeby warstwą ułożył się nad poprzednim; w miejscu zetknięcia się obydwóch płynów zjawia się ciemno-brunatna obrączka. Kwas azotowy daje analogiczną obrączkę, jednak dopiero przy użyciu stężonego kwasu siarkowego.

Bezwodnik azotawy - N_2O_3 . W zwykłych warunkach jest ciałem nietrwałym; w niskiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem może istnieć jako ciecz o granatowym zabarwieniu.

Tlenek azotu - NO. Wiemy już, że przy działaniu kwasu azotowego na miedź powstaje bezbarwny gaz, tlenek azotu:

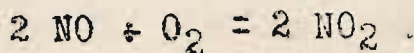


Tlenek ten można również bezpośrednio otrzymać z N_2 i O_2 powietrza.

Własności fizyczne NO. Jest gazem bezbarwnym, przezroczystym, słabo w wodzie rozpuszczalnym. Skrapla się na ciecz bezbarwną. Temperatura krytyczna - $93,5^\circ$, ciśnienie krytyczne 71,2 atm., temp. topnienia - $153,6$.

Własności chemiczne NO. Wybitną własnością tlenku azotu jest jego zdolność natychmiastowego

łączenia się z tlenem na czerwono-brunatny dwutlenek azotu:



Ta własność tlenku azotu ma ogromne znaczenie praktyczne.

Mieszanina NO i H_2 spala się na N_2 i H_2O , gdy spalanie odbywać się będzie w obecności czerni platynowej, to otrzymujemy wodę i amonjak. Węgiel i siarka nie palą się w NO . Zapalony fosfor płonie w nim. Mieszanina tlenku azotu i dwusiarczku węgla spala się oślepiającym płomieniem, bogatym w płomienie fioletowe i pozafioletowe, to jest te promienie, na które jest bardzo czuła płyta fotograficzna. Tlenek azotu łączy się z chlorem na chlorek nitrozyłu.

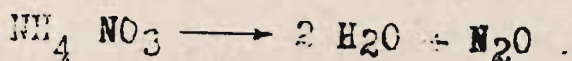


Związek ten otrzymywaliśmy już przy działaniu stężonego kw. solnego na azotowy /woda królewska/. Chlorek nitrozyłu z wodą daje kwas solny i kwas azotawy.

NO z wielu solami wytwarza związki. Przy omawianiu sposobu wykrycia HNO_3 i HNO_2 mówiliśmy

już o związku $\text{FeSO}_4 \cdot n \text{NO}$. Przepuszczając NO przez opłuczkę z roztworem siarczanu miedziowego CuSO_4 otrzymamy związek analogiczny do powyższego również na brunatno zabarwiony

Podtlenek azotu - N_2O . Przy prażeniu azotynu amonowego otrzymaliśmy wolny azot i wodę $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. Jeżeli azotyn amonowy zastąpimy azotanem amonowym t.j. związkiem bogatszym o jeden atom tlenu, to przy prażeniu otrzymamy wodę i miast azotu podtlenek azotu:



Własności fizyczne N_2O . Jest gazem bezbarwnym, pod ciśnieniem skrapla się na ciecz, temp krytyczna 35.4° , ciśnienie krytyczne 75 atmosfer, temperatura topnienia - 102.3° . Rozpuszczalność w wodzie tego tlenku zależy od temperatury wody. W 0° 100 objęt. H_2O rozpuszczają 130 objętość N_2O , w 25° tylko 60 objętości. Gaz ten wdychany przez ludzi w ilościach niewielkich wprowadza ich w dobry humor - stąd nazwa "gaz rozczepelający"; w większych ilościach jest dla organizmu szkodliwy.

Własności chemiczne N_2O . Zarzające się łączywo

wprowadzone do H_2O zapala się w nim, dowodzi to, że związek między tlenem i azotem w podtlenku azotu jest słaby i wystarcza zar tlejącego. Łączywa. by H_2O rozłożyć na azot i tlen. Przy poznawaniu własności tlenu stwierdziliśmy zupełnie to samo. Zarazem łącząco zapalało się w tlenie. Jak wobec tego w sposób możliwie prędki orzec na pewno czy mamy do czynienia z tlenem czy też z podtlenkiem azotu. Korzystamy tu z własności tlenku azotu, który z tlenem łączy się na brunatny NO_2 . Mamy cylinder A, napełniony H_2O i cylinder B napełniony O_2 , na te cylindry ustawiamy otworami do siebie po jednym cylinder z tlenkiem azotu. Gaz w cylindrze A i górnym pozostaje bezbarwny, gaz w cylindrze B i górnym brunatnieje.

Podtlenek azotu i tlenek azotu są tlenkami obojętnymi, gdy inne tlenki azotu mają charakter kwasny

F O S F O R P

* w przyrodzie nie znajdujemy fosforu w postaci wolnej lecz tylko związanej, jako fosforyty czyli sole kwasu *fosforowego* Fosforan *trójwapi*