

Cz. XIV Charakterystyka azotowców

Wolny azot (N_2) stanowi około 79% objętościowych powietrza. Do najważniejszych minerałów zawierających azot należą saletry (azotany): chilijska $NaNO_3$, indyjska KNO_3 i wapniowa $Ca(NO_3)_2$. Azot jest również składnikiem substancji organicznych (białek, aminokwasów itp.).

Fosfor nie występuje w stanie wolnym, lecz w związkach (fosforytach i apatytach), zawierających ortofosforan(V) wapnia $Ca_3(PO_4)_2$ jako główny składnik.

Arsen, antymon i bizmut to pierwiastki mało rozpowszechnione; występują w minimalnych ilościach w stanie wolnym oraz w postaci tlenków i siarczków. Wraz ze wzrostem liczby atomowej maleje elektroujemny (niemetaliczny) charakter azotowców, a równocześnie wzrasta charakter metaliczny.

Azot i fosfor są niemetalami, **arsen i antymon** - półmetalami, natomiast **bizmut** jest już typowym metalem.

Atomy wszystkich azotowców mają **pięć elektronów** w ostatniej powłoce (s^2p^3). Duże co do wartości bezwzględnej energii jonizacji i powinowactwa elektronowe utrudniają tworzenie prostych kationów bądź anionów.

Wiązania chemiczne azotowców mają więc charakter kowalencyjny. Azotowce występują na stopniu utlenienia -III w związkach z wodorem i metalami oraz na stopniach +III i +V w związkach z niemetalami. W przypadku azotu możliwe są wszystkie stopnie utlenienia, od -III do +V

Otrzymywanie azotowców

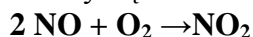
- rozkład termiczny azotanu(III) amonu:
$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$$

(w praktyce ogrzewa się roztwór dowolnego azotanu(III) z solą amonową:
$$NH_4Cl + NaNO_3 \rightarrow N_2 + NaCl + 2 H_2O$$
)
- z fosforanów wapnia przez stapianie ich z piaskiem (SiO_2) i węglem:
$$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + 5 C \rightarrow 3 CaSiO_3 + 5 CO + 2 P$$

Reaktywność azotowców

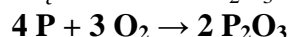
- azot i fosfor reagują bezpośrednio **z metalami**, najczęściej po ogrzaniu, i dają odpowiednio azotki bądź fosforki, na przykład:
$$Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$$
- z tlenem** azot łączy się bardzo opornie. Spośród sześciu znanych tlenków: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 (dimer NO_2), N_2O_5 , tylko tlenek azotu NO można otrzymać przez bezpośrednią syntezę w temperaturze łuku elektrycznego ($2000^\circ C$)
$$N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$$

Inne tlenki azotu otrzymuje się metodą pośrednią. Na przykład dwutlenek NO_2 tworzy się z tlenku NO w zetknięciu z tlenem lub powietrzem:

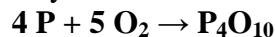


Jest to brunatny gaz o ostrej, drażniącej woni. W zwykłej temperaturze dwie cząsteczki NO_2 łączą się w dimer N_2O_4 , który rozpada się przy słabym ogrzaniu. Wyższe tlenki otrzymuje się utleniając niższe.

Znacznie łatwiej od azotu łączy się z tlenem fosfor. Spalany w ograniczonej ilości powietrza tworzy P_4O_6 zwany tradycyjnie trójtlenkiem i zapisywany często wzorem P_2O_3 :



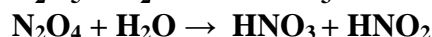
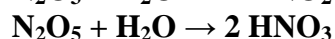
a spalany w czystym tlenie tworzy P_4O_{10} , zwany pięciotlenkiem i zapisywany zwykle wzorem P_2O_5 :



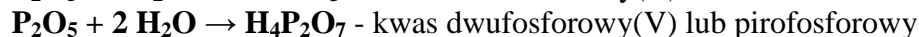
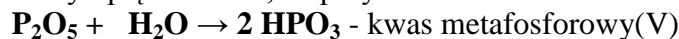
- e. otrzymywanie **kwasów tlenowych** azotowców:

Trójtlenek N_2O_3 jest bezwodnikiem nietrwałego kwasu azotowego(III)

(azotawego), a pięciotlenek N_2O_5 - kwasu azotowego(V), N_2O_4 (dimer NO_2) w reakcji z wodą ulega dysproporcjonowaniu



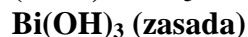
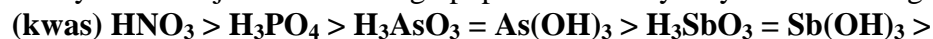
Z pięciotlenku fosforu można otrzymać wiele kwasów, w zależności od warunków przeprowadzenia reakcji oraz od stosunku stechiometrycznego wody i pięciotlenku, na przykład:



Trójtlenek P_2O_3 reaguje z wodą w sposób złożony; daje szereg kwasów, a końcowym produktem reakcji jest kwas fosfonowy H_3PO_3 (poprawniej H_2PHO_3 z uwagi na połączenie jednego atomu wodoru bezpośrednio z atomem fosforu), zwany dawniej kwasem ortofosforawym, a potocznie fosforawym.

Znanych jest kilkanaście kwasów tlenowych fosforu.

Charakter chemiczny związków typu E-O-H, w których azotowiec (E) występuje na stopniu utlenienia +III, zmienia się stopniowo - w miarę wzrostu liczby atomowej - od kwasowego poprzez amfoteryczny do zasadowego:

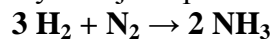


Analogiczne związki na stopniu utlenienia +V wykazują cechy kwasowe. Moc kwasów maleje w szeregu:



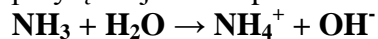
- f. **wodorki azotowców:**

Wszystkie azotowce tworzą wodorki EH_3 . Synteza amoniaku NH_3 zachodzi w wysokiej temperaturze i w obecności katalizatora:



W miarę wzrostu liczby atomowej azotowca syntezy wodorków stają się coraz trudniejsze.

W odróżnieniu od wodorków fluorowców i tlenowców, wodorki azotowców nie wykazują cech kwasowych. Amoniak ma charakter zasadowy, pozostałe wodorki zachowują się obojętnie względem wody. Wodny roztwór PH_3 wykazuje bardzo słaby odczyn zasadowy. Amoniak wprowadzony do wody przyłącza jon H^+ i przechodzi w kation amonowy:



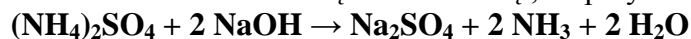
Wydajność tej przemiany jest niewielka. W stanie równowagi tylko około 1% rozpuszczonego amoniaku przekształca się w jon NH_4^+

Ważniejsze związki

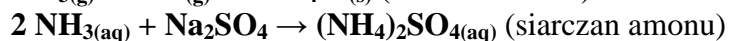
HNO₃ - kwas azotowy(V) (kwas azotowy), bezbarwna ciecz, z której - po otwarciu butelki - wydobywają się obłoki brązowej mgły (stąd często stosowane określenie dymiący kwas azotowy). Czysty kwas azotowy jest nietrwały i dlatego produkty handlowe to wodne roztwory: 68-procentowy, zwany stężonym kwasem azotowym, i ok. 95-procentowy, zwany dymiącym kwasem azotowym. Kwas azotowy jest żrący, parzy skórę zostawiając żółte plamy. Roztwarza wszystkie metale z wyjątkiem złota i platyny. Niektóre metale, jak glin, pasywują się w zimnym, stężonym kwasie azotowym, ale na gorąco warstwa pasywna przestaje być skuteczna.

Przemysł chemiczny zużywa duże ilości kwasu azotowego do produkcji nawozów sztucznych, materiałów wybuchowych i innych. Kwas azotowy otrzymuje się z trzech, powszechnie dostępnych surowców: azotu i tlenu, czerpanych z atmosfery, oraz wody.

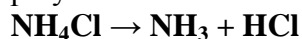
NH₃ - amoniak (wodorek azotu), gaz o niezwykle ostrej, duszącej woni, drażni błony śluzowe, w dużym stężeniu trujący, bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. W laboratorium można otrzymać amoniak w wyniku działania wodnym roztworem wodorotlenku na dowolną sól amonową, na przykład:



Wodny roztwór amoniaku ma odczyn zasadowy. Amoniak reaguje z kwasami dając sole amonowe, na przykład:



Sole amonowe ulegają łatwo rozkładowi termicznemu na amoniak i inne produkty, na przykład:



W przyrodzie amoniak pojawia się przejściowo jako produkt gnicia substancji białkowych. W handlu, oprócz butli (żółtych) z gazowym amoniakiem, znajduje się 25-procentowy roztwór wodny NH₃, zwany stężonym amoniakiem lub wodą amoniakalną. Amoniak używa się do produkcji kwasu azotowego, nawozów sztucznych zawierających kation amonowy i wielu innych substancji.