

Nitrogéncsoport I.

(25. fejezet)

A nitrogéncsoport a periódusos rendszer ötödik főcsoportja. Idetartozik a nitrogén (N), a foszfor (P), az arzén (As), az antimon (Sb) és a bizmut (Bi). Nemfémek közé csak a nitrogén és foszfor tartozik. Vegyértékelektron-szerkezetük általános képlettel ns^2np^3 , vagyis egy telített s alhéjból és egy félig telített p alhéjból tevődik össze. Ennek köszönhetően 3 párosítatlan elektronnal rendelkeznek (p^3 elektronok). A nemfémek az élet működésének szempontjából elengedhetetlenek. Jelen fejezetben velük lesz alkalmunk részletesebben megismerkedni.

A nitrogén és vegyületei. A nitrogén (N₂) jellemzése

Fizikai tulajdonságai és molekulászerkezete :

A nitrogén **színtelen, szagtalan, íztelen, a levegőnél picivel kisebb sűrűségű gáz**. Vegyértékelektron-szerkezete $2s^2 2p^3$ (3 párosítatlan elektron). A három párosítatlan elektron miatt atomos állapotban nem fordul elő, legegyszerűbb alakja a **kétagatomos molekula**.

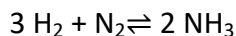
Molekulászerkezetében a nitrogénatomok **három kovalens kötéssel kapcsolódnak** egymáshoz (1 szigma és 2 pi kötés), emiatt a molekulája **igen stabil, nem reakcióképes**, standard körülmények között szinte semmivel nem reagál (inert gáz, vagyis nem reakcióképes gáz). A három kovalens kötés felszakításához nagyon nagy energia szükséges.

A természetben két izotópja ismert: 14-es és 15-ös tömegszámúak, melyek közül a 14-es tömegszámú izotóp van jelen túlnyomó mennyiségben. Molekulái apolárisak, ezért közöttük csak **gyenge diszperziós kölcsönhatás** alakul ki. Ennek köszönhetően olvadás- és forráspontja a moláris tömegéhez képest alacsony. **Vízben nem (pontosabban nagyon kis mértékben) oldódik**.

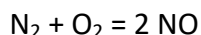
Kémiai tulajdonságai

A nitrogén stabil szerkezetének köszönhetően standard körülmények között szinte semmilyen anyaggal nem reagál. A körülmények megváltoztatásával azonban reakcióra készíthető.

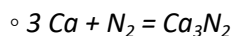
• **Hidrogénnel 400-500 °C-on**, nagy nyomás és **vaskatalizátor** mellett egyensúlyi reakcióban ammóniává egyesül:



• Levegő oxigénjével körülbelül 3000 °C-on egyesül:



• *Magas hőmérsékleten negatív standardpotenciálú fémekkel nitridekké egyesül. A nitridek sószerű (ionos) anyagok, bennük a negatív ion a N³⁻-nitridion.*



◦ $6 \text{Li} + \text{N}_2 = 2 \text{Li}_3\text{N}$ (lítium-nitrid, az egyetlen stabil alkálifém nitrid, vörös színű, magas olvadáspontú)

A nitrogén vegyületeiben változatos oxidációs állapotban fordulhat elő. Oxidációs száma -3 (NH₃) és +5 között változik (HNO₃).

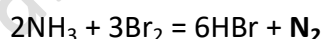
Előállítása :

Laboratóriumban több módszer is ismert az előállítására:

• Ammónium-nitrit hevítésével:



• Ammónia bróm általi oxidációjával:



Az iparban a levegő cseppfolyósításával állítják elő, csakúgy, mint az oxigént. A cseppfolyós levegőből először a nitrogén párolog el, majd az oxigén. Az így előállított nitrogén szennyezőként kis mennyiségben a levegőben lévő nemesgázokat tartalmazza.

Előfordulása, jelentősége

A nitrogén molekuláris formában a levegőben fordul elő legnagyobb arányban. **A levegőnek körülbelül 78%-a (V/V és n/n%) nitrogén.** Emellett előfordul vegyületeiben is, melyek nagy része nitrátok formájában van jelen, de természetesen kisebb mennyiségben található ammóniumsók és nitrilek is.

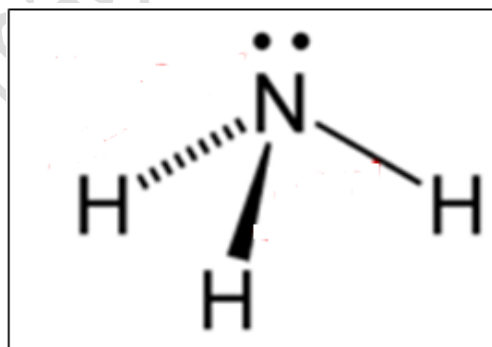
A nitrogénnek kiemelkedő biológiai fontossága van. **A fehérjék és nukleinsavak fontos alkotórésze,** melyek nélkül az élet elképzelhetetlen lenne. Egy-két vegyületének éltető funkciója mellett sajnos rossz tulajdonsági is vannak, például a levegőben lévő **nitrogén-oxidok káros hatásúak,** ezek ugyanis a katalitikus **ózonbontó folyamatok** meghatározó képviselői. A nitrogén-oxidok elsődlegesen antropogén (gépjármű) forrásból kerülnek a levegőbe, amely főleg forgalmas nagyvárosok esetén veszélyes.

A nitrogén fontosabb vegyületei

Az ammónia (NH₃)

Fizikai tulajdonságai, molekulaszervezete

Színtelen, szúrós szagú, köhögésre ingerlő, könnyen cseppfolyósítható, levegőnél kisebb sűrűségű gáz.



Molekulaszervezetében a központi nitrogénatomhoz három hidrogén kapcsolódik egyszeres kovalens kötéssel, miközben a nitrogénen egy nemkötő elektronpár is van.

A N-H kötések polárisak, és molekula is poláris, ugyanis szerkezete nem szimmetrikus. A nitrogénatomon lévő nemkötő elektronpár térigényének és torzító hatásának köszönhetően a három ligandumos szimmetrikus 120°-os kötésszögű **síkháromszög alaktól eltér** a szerkezete. A három ligandum kötő elektronpárjai és a nemkötő elektronpár térben a legtávolabb próbálnak elhelyezkedni, amit egy tetraéderhez hasonló formával érhetnek el, azonban a nemkötő elektron nagyobb térigénye miatt a tetraéder 109,5°-os kötésszöge nem valósul meg. Emiatt a N-H kötések 107°-ot zárnak be egy-mással, így lesz **a molekula piramis alakú.**

Halmazában **a molekulái között hidrogénkötések alakulnak ki,** emiatt **könnyen cseppfolyósítható.** Cseppfolyósítva is színtelen és **nagy a párolgáshője.** Olvadás- és forráspontja moláris tömegéhez képest magas. **Vízben való oldhatósága kiváló.** A víz

Írta: Lénárt Gergely okl. vegyészmérnök, kémia magánoktató

Honlapcím: <https://www.emeltkemiaerettsegi.hu/>

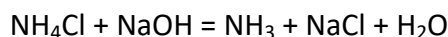
25. fejezet: Nitrogéncsoport I.

térfogatának több **százszorosát** képes feloldani az ammónia gázból. Vizes oldata lúgos kémhatású.

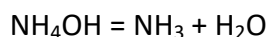
Előállítása :

Laboratóriumban ammóniasókból állítható elő az ammóniánál erősebb lúgokkal (erősebb lúg a gyengébbet kiszabadítja a sójából) vagy szalmiákszesz hevítésével:

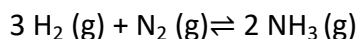
- Ammónium-klorid és nátrium-hidroxid reakciójával:



- Szalmiákszesz (NH_4OH) hevítésével:



Iparban direkt szintézissel (ammóniaszintézis). A reakció alapja a következő:



Jól látható, hogy a reakció egyensúlyi. Megfelelő körülményeket kell biztosítani ahhoz, hogy a reakció végbemenjen, és viszonylag jó hatásfokkal legyen eltolva a termék képződésének irányába. A kénsavgyártásnál megismert kén-trioxid előállítással analóg körülményeket kell biztosítani mivel ez a reakció is exoterm, és a bal oldalon több térfogategységű gáz van. A szintézis főbb lépései a következők:

- nitrogén és hidrogén előállítása;
- előállított gázok tisztítása;
- megfelelő körülmények biztosítása mellett a szintézis megvalósítása.

Nitrogént levegő cseppfolyósításával, hidrogént pedig a korábban megismert módokon állítanak elő (pl. metán+ vízgőz). A gázokat ezután külön-külön egy gáztisztító berendezésen vezetik át a szintézis szempontjából zavaró szennyezők eltávolítása végett. A megtisztított gázokat egy nagy reaktorba vezetik, ahol a szintézist előidézik. A reakciót a következő paraméterek mellett végzik:

- nagy nyomás (kb.:30 MPa);
- viszonylag alacsony hőmérséklet (400-500 °C);
- vaskatalizátor alkalmazása.

A nagy nyomás alkalmazására azért van szükség, mert a termék oldalon kevesebb térfogategységű gáz van, a nagyobb nyomás pedig a kisebb térfogategység felé tolja el az egyensúlyt.

A hőmérséklettel már bonyolultabb játszani. A helyzet a kén-trioxid esetén megismertekhez hasonló. Mivel a reakció exoterm, ezért a minél alacsonyabb hőmérséklet tolja el az egyensúlyt a képződés irányába, azonban vigyázni kell, mert alacsony hőmérsékleten a reakció vagy nagyon lelassul, vagy végbe sem megy. Ezért katalizátor (amely gyorsítja a reakciót) jelenlétében 400-500 °C az optimális a szintézisre.

A fent említett paraméterek között egy lépésben a kiindulási gázelegy mindössze 15%-a alakul csak át ammóniává, azonban az elreagálatlan gázokat újra felhasználják, egymás után többször, és így a szintézis konverziója (teljes átalakulása a kiindulási elegynek többszöri visszavezetés és újbóli reakció után) elérheti a 97-98%-ot, ami már kielégítő hatásfoknak mondható.

Kémiai tulajdonságai

Az ammónia a nitrogénatomon lévő nemkötő elektronpárnak köszönhetően proton akceptálására képes, vagyis **Brönstedt bázis**. Bázikus jellegét vízzel szemben is kimutatja, vizes oldata középérsen lúgos:

- Vizes oldata lúgos kémhatású:



- Savaktól átveszi a protont, és a megfelelő ammóniasót alakítja ki (sav-bázis reakciókat fel lehet írni NH_3 -val és ammónium-hidroxiddal is, az eredmény ugyanaz, csak a második esetben lesz még víz is a termék oldalon)

- $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ (ammónium-klorid, vagy más néven **szalmiáksó**, amely egy **fehér kristályos anyag**, laborban ammónia előállítására használják)

- $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$ (NH_4NO_3 , vagyis ammónium-nitrát (**pétisó**)). Fehér kristályos anyag, CaCO_3 -tal összekeverve **műtrágyaként használják**. Azért keverik kalcium-karbonáttal, mert robbanásveszélyes, és ezzel gátolják meg, hogy felrobbanjon)

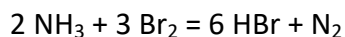
Írta: Lénárt Gergely okl. vegyészmérnök, kémia magánoktató

Honlapcím: <https://www.emeltkemiaerettsegi.hu/>

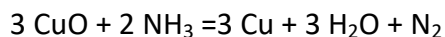
25. fejezet: Nitrogéncsoport I.

Redoxireakciókban is részt vesz. Benne mivel a nitrogén oxidációs száma -3, és értéke kisebb ennél nem lehet, ezért **ő csak oxidálódni tud, redukálószerként** viselkedik:

- Halogéneket redukálja, pl. a brómos és jódos vizet elszínteleníti:



- Fém-oxidokat is képes redukálni (fém keletkezik):

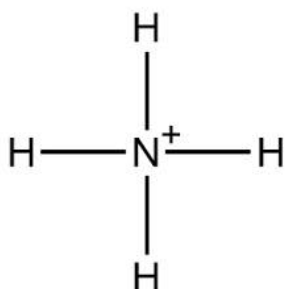
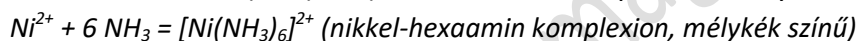


- Akár +2-es oxidációs állapotú nitrogén-monoxiddá is oxidálható a megfelelő körülmények között, lásd salétromsav előállítása.

Az ammónia **ligandumként komplexképző reakciókban** is részt vesz nehézfémionokkal.

Ligandumjának a neve: **amin**

Számos komplexe ismert (pl. réz komplexe):



Az ammóniumion térszerkezete (tetraéder)

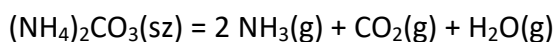
Az ammóniumion egy egyszerűen pozitív töltéssel rendelkező összetett ion. Az ammónia nitrogénatomján lévő nemkötő elektronpárja segítségével **képes datív kötést létesíteni** egy protonnal. Molekulaszerkezete **tetraéderes**.

Felhasználása

Az ammónia a vegyiparban fontos alapvegyyszer. Nagy mennyiségben használják **salétromsav előállításánál** kiindulási anyagként. Emellett vizes oldatát 25 %-os formában hozzák forgalomba, mely **tisztítószerként** szolgál.

Sói közül az ammónium-nitrát (**pétisó**) és az ammónium-karbonát bír nagyobb jelentőséggel.

A $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sütőporként használható, hevítéskor bomlik:



A nitrogén oxidjai

A nitrogén oxidjai színes családot alkotnak. A következőkben a fontosabb oxidok egy-két alapvető tulajdonságát tekintjük át.

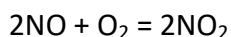
Nitrogén-monoxid (NO)



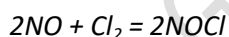
Színtelen, nehezen cseppfolyósítható, levegőnél picivel sűrűbb, **mérgező gáz**. Molekulaszerkezete igen érdekes. Az oxigén és a nitrogén között hármas kovalens kötés található, de emellett a nitrogénatomon egy párosítatlan elektron is megfigyelhető. *A valóságban egy*

képlettel nem írható le a szerkezete, több úgynevezett határszerkezeti képlettel együttesen tudjuk egyértelműen megérteni a molekulaszervezetét. **Vízben nagyon rosszul oldódik**, nem tekinthető savanhidridnek.

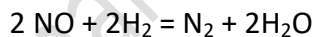
Párosítatlan elektronja miatt rendkívül **reakcióképes**, a levegő oxigénjével szobahőmérsékleten azonnal elreagál, és a képződő nitrogén-dioxid miatt megbarnul a gázelegy:



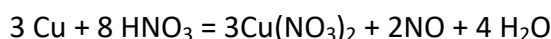
Halogénnel is képes egyesülni, például klórral nitrozil-kloridot képez:



Hidrogénnel elegyítve és meggyújtva robban:

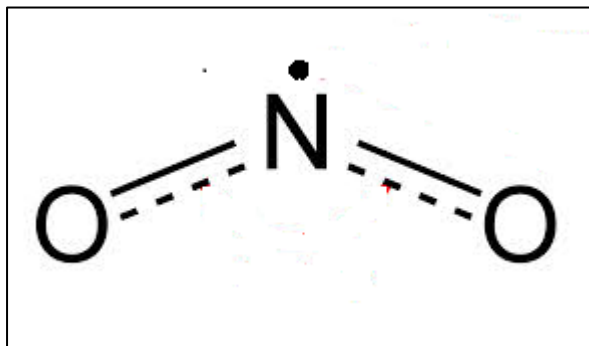


Előállítására réz és közepesen tömény (kb. 30 m/m%-os) salétromsav reakciójával történik a laborban:



Az iparban fontos köztterméke a salétromsav szintézisének, ott ammónia oxidációjával állítják elő.

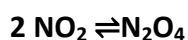
Nitrogén-dioxid (NO_2)



Vörösesbarna színű, kellemetlen szagú, vízben jól oldódó, levegőnél nagyobb sűrűségű, **mérgező** gáz.

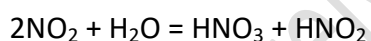
Molekulaszerkezetében a nitrogénatomon párosítatlan elektron található. A N és O atom között egyszeres szigma kovalens kötés

található, a nitrogén nemkötő elektronpárja pedig delokalizálódik. Alacsonyabb hőmérsékleten **dimerizálódik. Dimerje szintelen.**



A folyamat egyensúlyra vezető, kísérletben jól látható, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a nitrogén-dioxid a dimerizáció miatt elszíntelenedik. A nitrogénatomon lévő párosítatlan elektron miatt rendkívül reaktív.

Vízben való oldásakor savas kémhatású oldat keletkezik:



Oxigén jelenlétében csak salétromsav keletkezik:



Laborban előállítható tömény salétromsav és réz segítségével:



A nitrogén-dioxidot és nitrogén-monoxidot közös néven nitrózusgázoknak szokták nevezni. Fontos szerepet játszanak a levegőminőség megítélésének szempontjából. Kulcsszerepet játszanak a **savas esők kialakulásában és az ózon bontásában**, valamint mérgező hatásuk miatt nagyobb koncentrációban veszélyt jelentenek az emberi és állati szervezetre, ugyanis légzési nehézséget okoznak, illetve károsítják a tüdőt. Jelentős részben

Írta: Lénárt Gergely okl. vegyészmérnök, kémia magánoktató

Honlapcím: <https://www.emeltkemiaerettsegi.hu/>

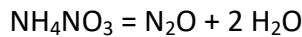
25. fejezet: Nitrogéncsoport I.

felelősek a nagyvárosi szmogért főleg a nyári avagy Los Angeles típusú szmog kialakulásában van nagy szerepük). Elsődleges forrásuk manapság a gépjárművek égéstermékei.

Egyéb fontosabb oxidok (kiegészítő olvasmány)

Dinitrogén-oxid (kéjgáz, N₂O)

Szintelen, bódító illatú, levegőnél nagyobb sűrűségű gáz. Belélegezve narkotikus hatású, a kéjgáz nevet innen kapta. Altatószerként használatos műtételnél. Laborban könnyedén előállítható ammónium-nitrát hevítésével:



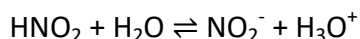
Dinitrogén-pentaoxid (N₂O₅)

Szilárd kristályos anyag. Könnyen és alacsony hőmérsékleten szublimál. Érdekessége, hogy gőzfázisban N₂O₅ molekulaként van jelen, szilárd állapotban azonban kristályszerkezetében NO₂⁺ és NO₃⁻ ionokat tartalmaz. Formálisan a salétromsav anhidridje.

Fontosabb nitrogéntartamú ásványi savak

Salétromossav (HNO₂)

A salétromossav egy egyértékű gyenge (középerős) sav. Benne a nitrogén oxidációs száma +3, ezért oxidálódni és redukálódni is képes. Bomlékony, ezért nem lehet tisztán előállítani, csak vizes oldata ismert.



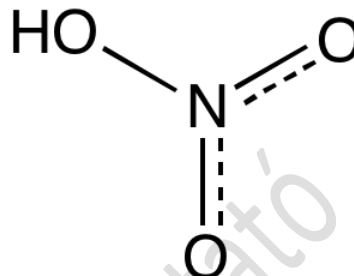
Savmaradék anionja a nitrition (NO₂⁻). Lúgokkal sav-bázis reakcióban vesz részt. Sói a nitritek. A nitritek is képesek oxidálódni és redukálódni. (oxidálódni például nitráttá tudnak). A nitritek élettani hatása kettős. Van közöttük például tartósítószer (NaNO₂). Belőlük azonban rendkívül mérgező NO gáz is képes felszabadulni bomlásuk során.

Salétromsav (HNO_3)

Szintelen, folyékony halmazállapotú, **fény hatására bomlékony**, egyértékű, **levegőn füstölgő**, erős sav.

Molekulaszerkezete érdekes. A három oxigénnel a nitrogén egyszeres kovalens kötést alakít ki, az egyik oxigén még egyet a hidrogénnel (OH). A másik két oxigén és a nitrogén nemkötő elektronpárjai delokalizálódnak, azonban nem az

egész molekulára kiterjedően, csak az O-N-O kötésekre. **Vízben oldódik, tömény vizes oldata 65 m/m%-os**. Mivel fény hatására bomlik, ezért **sötét üvegben kell tárolni**. Fény hatására a következő módon bomlik:



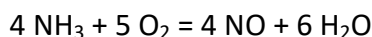
Levegőn állva vizes oldata megbarnul, mert a bomlásban fejlődő nitrogén-dioxid oldódik a salétromsavban.

Előállítása

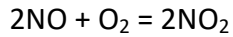
Laborban nem állítják elő, alapvegyyszernek számít. Ipari előállítása számos lépésből áll. Kiindulási anyagként ammóniát használnak. A főbb lépések a következők:

- ammónia oxidálása nitrogén-monoxiddá;
- nitrogén-monoxid nitrogén-dioxiddá való oxidációja;
- nitrogén-dioxid elnyelése vízben oxigén jelenléte mellett.

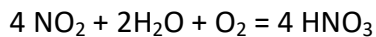
Az első lépést platina katalizátor mellett 700°C -on végzik:



A keletkező NO a levegő oxigénjével azonnal nitrogén-dioxiddá oxidálódik:

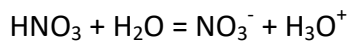


Utolsó lépésben a nitrogén-dioxidot oxigén jelenlétében elnyeletik vízben. Az oxigén jelenléte kulcsfontosságú, anélkül nem tisztán salétromsavat, hanem csak egy savelegyet (salétromossav és salétromsav elegyét) kapnánk.

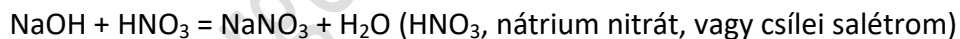


Kémiai tulajdonságai

A salétromsav vízzel szemben egyértékű erős savként viselkedik, vagyis a víznek szinte minden protonját átadja. Savmaradék anionja a **nitrácion (NO_3^-)**

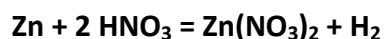


Sav-bázis reakcióban nitrátsókat alkot:



Molekulájában a nitrogénatom a maximális, 5-ös oxidációs számmal rendelkezik, vagyis ő maga tovább oxidálódni nem tud, oxidáló hatású.

- Híg oldatából a negatív standardpotenciálú fémek hidrogént fejleszthetnek:



- Tömény oldatában a N atom az oxidálószer:



Írta: Lénárt Gergely okl. vegyészmérnök, kémia magánoktató

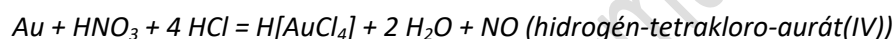
Honlapcím: <https://www.emeltkemiaerettsegi.hu/>

25. fejezet: Nitrogéncsoport I.

A tömény salétromsavat azonban némely fémek passzíválják, mert a felületükön védőréteg alakul ki a tömény sav hatására. (Pl. Fe, Al) Ezek részleteit a fémeknél megismerhetjük. Vannak olyan fémek, amelyek nem lépnek vele reakcióba, ilyen a platina és az arany.

A salétromsavnak van egy másik neve is: választóvíz. Ezt a nevet onnan kapta, hogy az arany mellől a szennyezőket, fémszennyezőket (ötvözeteket) ki tudja oldani anélkül, hogy az aranyban kárt tenne. Ezeket a fémeket más módszerrel kell feloldani. **Arany feloldására például a királyvíz használható.**

A királyvíz egy savkeverék: **tömény salétromsav és sósav 1:3 térfogatarányú keveréke.** A savelegy alkotói egymással reakcióba lépnek, és a nitrozil-klorid (NOCl), illetve naszcens Cl keletkezik belőlük. Ezek támadják meg az aranyat. *A királyvíz a platínát is oldja.* A reakcióegyenletek a következők



Fémek mellett a legtöbb nemfém (S, C) és félfém (As) is oldódik benne. A szerves vegyületeket is eloxidálja, szétroncsolja. A szerves vegyületekkel olyan hevesen lép reakcióba, hogy vigyázni kell, nehogy felgyulladjon az adott vegyület.

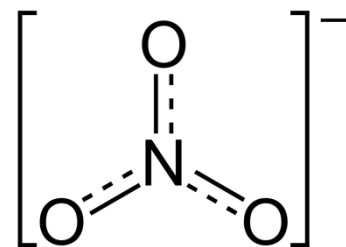
A salétromsav a nitrálóelegy egyik alkotója (a másik a kénsav). A nitrálóeleggyel aromás gyűrűvel rendelkező szerves vegyületek szubsztitúciós reakcióba vihetők, mely során általában egy hidrogén lecserélődik, egy nitrocsoporra. Ennek részleteit a szerves kémiánál lesz módunk megismerni. A nitrálási reakciók nagyon fontosak például a fehérje kimutatásánál, vagy a robbanóanyagok előállításánál.

Felhasználása

A salétromsav egy széleskörűen használt vegyület. Legnagyobb tételben **robbanóanyagok, műtrágya és festékek** előállításánál használják.

A nitrátion térszerkezete

A nitrátion egyszeresen negatív töltésű összetett ion. Molekulaszerkezete síkháromszög alakú. Molekulájában delokalizált elektronok találhatók.



Fontosabb nitrátok

Nátrium-nitrát (NaNO_3)

A nátrium-nitrát, más néven **chilei salétrom** a mezőgazdaságban az egyik legnagyobb mértékben felhasznált **nitrát alapú műtrágya**. A chilei salétrom nevet lelőhelyéről kapta, mivel Chilében, a Csendes-óceán partvonalánál bányászik ki legnagyobb mennyiségben. Szobahőmérsékleten szilárd, fehér színű. **Oldódik vízben, kémhatása semleges**. A mezőgazdaságon kívül **az élelmiszeriparban tartósítószerként** használják.

Kálium-nitrát (KNO_3)

A kálium-nitrát, másik nevén **kálisalétrom** igen erős oxidálószer. Ennek köszönhetően használják fel a **pirotechnika** számos területén. A **feketelőpor egyik összetevője**, amit már az időszámítás előtt is használtak a kínaiak. Szobahőmérsékleten hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, mint a chilei salétrom; **fehér színű, szilárd, vízben oldódik, és kémhatása semleges**. A kálium-nitrátot műtrágyaként használják a mezőgazdaságban, valamint tartósítószerként az élelmiszeriparban. Ezen kívül fogkrémekben is megtalálható.

Ammónium-nitrát (NH_4NO_3), azaz pétisó

Az ammónium-nitrát, azaz **ammonsalétrom egy fehér színű, szilárd anyag**. Oldódása vízben endoterm, azaz a rendszer hőt von el a környezettől. Erős oxidálószer. Felhasználják a **robbanóiparban**, valamint **műtrágyát** készítenek belőle.