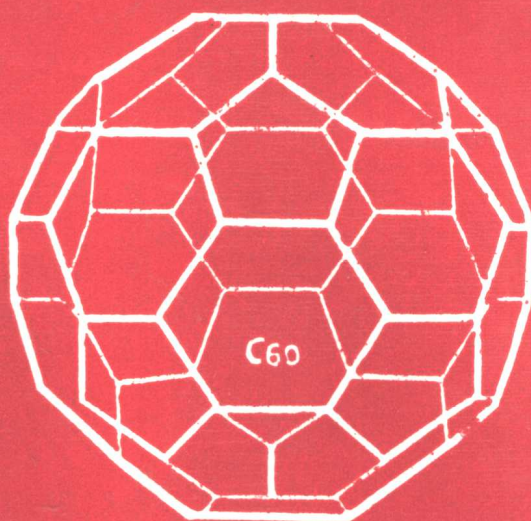




苏小云 陈灏 编

无机化学

(下册)

中央广播电视大学出版社

(京)新登字 163 号

无机化学

下册

苏小云 陈灏 编

中央广播电视大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京通县联华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 20.5 千字 468

1993 年 2 月第 1 版 1994 年 2 月第 2 次印刷

印数 9001—27000

定价 11.25 元

ISBN 7-304-00763-X/O·62

目 录

第一篇 基本教材

第十章 非金属元素(二)	(1)
目的要求.....	(1)
学习指导.....	(1)
第一节 氮族元素.....	(2)
一 氮及其化合物.....	(3)
二 磷及其化合物.....	(13)
三 砷及其化合物.....	(17)
复习思考题.....	(19)
第二节 碳和硅.....	(19)
一 碳及其化合物.....	(19)
二 硅及其化合物.....	(25)
复习思考题.....	(28)
第三节 硼.....	(29)
一 硼的单质.....	(29)
二 硼的氢化物.....	(30)
三 硼砂与硼酸.....	(31)
四 卤化硼.....	(32)
五 硼和硅的相似性.....	(32)
复习思考题.....	(33)
第四节 氢.....	(33)
一 氢的制备.....	(33)
二 氢的化学性质.....	(34)
三 氢能源.....	(35)
复习思考题.....	(36)
本章小结.....	(36)
自我测验题.....	(37)
练习题.....	(40)
参考资料.....	(43)
氮肥与磷肥.....	(43)
分子筛.....	(44)
第十一章 金属元素(一)	(45)
目的要求.....	(45)
学习指导.....	(45)

第一节 碱金属和碱土金属	(46)
一 s 区元素概述	(46)
二 碱金属和碱土金属的通性	(46)
三 碱金属和碱土金属的存在和制备	(48)
四 碱金属和碱土金属的化合物	(49)
复习思考题	(55)
第二节 铝及其化合物	(56)
一 铝	(56)
二 铝的氧化物和氢氧化物	(56)
三 铝盐和铝酸盐	(57)
四 锂和镁、铍和铝的相似性	(58)
五 铝的冶炼	(59)
复习思考题	(59)
第三节 锡、铅及其化合物	(59)
一 单质锡、铅	(59)
二 锡、铅的化合物	(60)
复习思考题	(62)
第四节 铋、铊及其化合物	(63)
一 单质铋、铊	(63)
二 铋、铊的化合物	(63)
复习思考题	(64)
本章小结	(65)
自我测验题	(65)
练习题	(66)
参考资料	(67)
碱金属和碱土金属的液氨溶液	(67)

第十二章 金属元素(二) (69)

目的要求	(69)
学习指导	(69)
第一节 过渡元素通性	(71)
一 单质的基本物理化学性质	(71)
二 多种氧化态	(72)
三 多色彩的水合离子	(74)
四 良好的配合物形成体	(75)
五 明显的磁性	(75)
六 突出的催化性	(75)
复习思考题	(75)
第二节 铬、锰及其化合物	(76)
一 铬及其化合物	(76)
二 锰及其化合物	(80)
复习思考题	(84)

第三节 铁、钴、镍及其化合物	(84)
一 铁、钴、镍的一般性质及用途	(84)
二 铁、钴、镍的化合物	(84)
复习思考题	(90)
本章小结	(90)
自我测验题	(91)
练习题	(93)
参考资料	(94)
铬的污染与防治	(94)
第十三章 金属元素(三)	(97)
目的要求	(97)
学习指导	(97)
第一节 铜族元素	(98)
一 铜族元素与碱金属元素的对比	(98)
二 铜和银	(99)
三 铜(I)和铜(II)的相互转化	(105)
复习思考题	(106)
第二节 锌族元素	(106)
一 锌族元素与碱土金属元素的对比	(106)
二 锌、镉、汞	(107)
复习思考题	(113)
本章小结	(113)
自我测验题	(113)
练习题	(114)
参考资料	(115)
镉和汞的污染与防治	(115)
稀土元素简介	(117)
第十四章 元素化学综述	(119)
目的要求	(119)
学习指导	(119)
第一节 元素在地壳中的分布	(119)
一 地壳的元素组成	(119)
二 地壳中元素存在的形式	(121)
三 我国的丰产元素	(121)
第二节 金属通论	(122)
一 金属的结构和性质	(122)
二 金属的一般提取方法	(122)
三 金属的腐蚀与防腐	(124)
第三节 非金属通论	(127)
一 非金属的结构和性质	(127)
二 非金属单质的一般制备方法	(128)

第四节 常见的简单无机化合物	(129)
一 卤化物	(129)
二 氧化物	(132)
三 氢化物	(135)
四 含氧酸及其盐	(136)

第二篇 实验教材

实验规则	(142)
实验室安全操作基本知识	(143)
无机化学实验常用仪器	(145)
无机化学实验基本操作	(152)
一 常用仪器的洗涤与干燥	(152)
二 加热的方法	(153)
三 玻璃操作与塞子钻孔	(156)
四 称重	(158)
五 有关液体的操作	(164)
六 溶解与结晶	(168)
七 气体的发生、净化和收集	(169)
八 试纸的使用	(171)
九 其它	(172)
误差与数据处理	(174)
一 误差	(174)
二 有效数字	(175)
三 作图法处理实验数据	(177)
实验记录	(178)
实验内容	(182)
实验一 氯化钠的提纯	(182)
实验二 水的净化	(183)
实验三 量气法测定锌铝合金的组成	(186)
实验四 化学反应速率与化学平衡	(189)
实验五 醋酸电离常数和电离度的测定	(191)
实验六 电离平衡 盐类水解 沉淀平衡	(195)
实验七 氧化还原与电化学	(198)
实验八 配合物的形成和性质	(201)
实验九 卤素	(203)
实验十 过氧化氢、硫	(206)
实验十一 氮、磷、铝、锡、铅	(208)
实验十二 铬、锰、铁、钴、镍	(212)
实验十三 铜、银、锌、汞	(217)
实验十四 阴离子的鉴定	(220)

实验十五 阳离子的鉴定	(224)
实验十六 硫酸铜的制备	(229)
实验十七 硫酸亚铁铵的制备	(230)
实验十八 硫代硫酸钠的制备与应用	(234)

第三篇 习题与讨论课教材

面授习题课(一)	(236)
第一章 化学的一些基本概念和定律	(236)
第二章 热化学	(236)
面授习题课(二)	(242)
第三章 化学反应速率与化学平衡	(242)
面授习题课(三)	(249)
第四章 电离平衡和沉淀溶解平衡	(249)
面授习题课(四)	(255)
第五章 氧化还原反应	(255)
面授习题课(五)	(262)
第六章 原子结构与元素周期系	(262)
第七章 化学键 分子结构 晶体	(262)
面授习题课(六)	(269)
第八章 配位化合物	(269)
面授习题课(七)	(275)
第九章 非金属元素(一)	(275)
第十章 非金属元素(二)	(275)
面授习题课(八)	(283)
第十一章 金属元素(一)	(283)
第十二章 金属元素(二)	(283)
第十三章 金属元素(三)	(283)
面授习题课(九)	(292)
无机化学总复习综合练习	(292)
习题(部分) 答案	(307)
附录七 常见无机化工产品名称、商品名及俗名、别名	(308)
附录八 某些矿物的化学成分	(309)
附录九 我国化学试剂的等级标志	(309)
附录十 试液和特殊试剂	(310)
附录十一 实验室常用指示剂	(312)
附录十二 常见离子和化合物的颜色	(314)
附录十三 有害物质的排放标准	(316)

第一篇 基本教材

第十章 非金属元素(二)

目的要求

1. 了解氮族元素通性,掌握氮及铵盐的重要性质;
2. 掌握硝酸、亚硝酸及它们相应盐的重要性质,了解其用途;
3. 掌握磷酸的酸性、缩合性及磷酸盐的溶解性;
4. 掌握碳酸及碳酸盐的重要性质;
5. 了解硅酸及硅酸盐的结构及基本性质;
6. 通过硼及其化合物的结构和性质,了解硼的缺电子特征;
7. 掌握硼酸及硼酸盐的特性;
8. 掌握氢的基本性质,了解它的用途及制取方法。

学习指导

学习本章共需12学时,其中电视授课5学时,自学内容为1学时,复习及完成练习题6学时。

本章首先讨论氮族元素。在学习氮及其化合物时,应以氮、亚硝酸、硝酸为重点;学习磷时应同氮作比较,找出它们之间的异同。例如,应注意磷单质所形成的各种同素异形体,以及磷形成多磷酸的特点等;对于砷重点应掌握其氢化物、氧化物、含氧酸及其盐的主要性质。

碳、硅、硼、氢都是常见的重要元素,这些元素和它们的重要化合物均属于本章的主要内容。其中就中学基础而言,硼比较生疏,它又具有缺电子的结构特征,应予以充分注意。

本章自学内容为第四节氢。

预习时应注意以下几个问题:

1. 为什么常用 NH_3 而不用 N_2 作为制备含氮化合物的原料?
2. 为什么亚硝酸盐既是氧化剂又是还原剂?
3. 硝酸盐对热的稳定性有什么规律性?
4. 为什么磷酸盐溶液呈碱性,而磷酸二氢盐溶液呈酸性?磷酸一氢盐呢?
5. 煤气中毒后,为什么必须供给新鲜空气?
6. 为什么装水玻璃的试剂瓶长期敞开口后,水玻璃变浑浊?
7. 硼原子只有3个价电子,它是怎样形成乙硼烷分子的?

本章首先介绍氮族元素,以氮、磷、砷为主要内容,然后分别讨论碳和硅、硼、氢。

第一节 氮族元素

周期表 VA 族元素包括氮(N)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi),称为氮族元素*。氮主要以氮气存在于大气中,也是组成动植物蛋白质的基本元素。磷在地壳中含量很多,它的重要矿石是磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}^-$),并以核酸形式参与生物体的新陈代谢,也是组成骨骼的重要元素。砷在地壳中的含量不多,主要是以硫化物存在于自然界中,如雄黄 As_4S_4 、雌黄 As_2S_3 。锑、铋以辉锑矿 Sb_2S_3 和辉铋矿 Bi_2S_3 等形式存在于自然界中,我国锑的储量居世界首位。本章只讲述氮族元素的通性及氮、磷、砷三元素,金属元素锑、铋将在第十一章中介绍。

表 10-1 氮族元素的原子结构和性质

元 素	氮(N)	磷(P)	砷(As)	锑(Sb)	铋(Bi)
原子序数	7	15	33	51	83
价电子层结构	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
原子半径/pm	70	110	121	141	152
X^{3-}	171	212	222	245	213
离子半径/pm X^{3+}	13	42	58	90	96
X^{5+}	11	34	47	62	74
第一电离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1400	1060	966	833	774
电子亲合能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-6.748	71.63	77.12	101.2	106.1
电负性	3.05	2.15	2.00	2.05	1.9
常见氧化值	-3, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +3, +5	+3, +3, +5	+3, +5	+3, +5

从表中可以看出氮族元素的价电子层结构为 $ns^2 np^3$, 主要形成 -3, +3, +5 三种氧化值的化合物。由于氮族元素的最外层有 5 个电子, 以获取 3 个电子来达到稀有气体结构的趋势要比 VIIA、VIA 族困难得多, 故形成负离子不是其特征 (电负性大的氮可以形成 -3 价阴离子, 如 Li_3N 、 Mg_3N_2 等离子型化合物)。在与电负性比它小的元素化合时, 可形成氧化值为 -3 的共价型化合物, 如 PH_3 、 NH_3 。相反地, 氮族元素的金属性比相应的 VIIA、VIA 族显著。因此形成正氧化态化合物的趋势就较强。在与电负性较大的元素形成共价键时, 若用全部价电子层 $ns^2 np^3$ 电子成键, 则形成氧化值为 +5 的化合物; 若仅用 np^3 电子成键, 则形成氧化值为 +3 的化合物。氮族元素原子的电离能很大, 还未发现它们的简单 +5 价阳离子, 仅发现具有明显金属性的 锑

* P、As、Sb、Bi 是磷属元素, Pnictogen。

和铋，失去价电子层的 np^3 电子形成 $d^{10}s^2$ 的 +3 价阳离子，例如 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 等。

氮族元素形成共价键的情况与氧族元素相似。它们不但可以形成 σ 键（如 NH_3 等），还可形成 π 键（如 $\text{N}\equiv\text{N}$ 等）及离域 π 键（如 NO_3^- 中的 π_4^6 键）。

氮族元素处于低氧化值 -3、0、+3 时，均存在孤对电子。因此含有氮族元素的化合物或原子团，可作为配位体，如氨、乙二胺等便是常用的配位体。另外，正氧化态的磷、砷、锑、铋可作为配离子的形成体，它们能生成 $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 等。

氮族元素在性质的递变上明显并完整地表现在：从典型的非金属元素氮和磷，通过介于金属与非金属之间的半金属砷和锑，过渡到金属铋。非金属性质逐渐消失，金属性质逐渐显著。

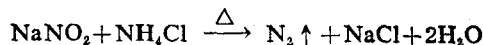
一、氮及其化合物

（一）氮的单质

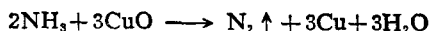
氮气是一种无臭无味的气体，微溶于水， 0°C 1 mL 水仅能溶解 0.023 mL 的 N_2 。

工业上单质氮，一般由分离液态空气制取，经常以 15 MPa 压力装在钢瓶中运输和使用。

实验室常用加热亚硝酸钠与氯化铵混合溶液制取 N_2 ：



但用这种方法得到的 N_2 难免含有 NH_3 、 O_2 等多种杂质。欲得较纯氮，可将干燥氨气通过红热的 CuO ：



氮分子由两个氮原子以共价叁键形成，每个氮原子各以 sp 杂化轨道相互重叠形成 σ 键，另外两个 p 轨道形成两个方向相互垂直的 π 键，如图 10-1 所示：

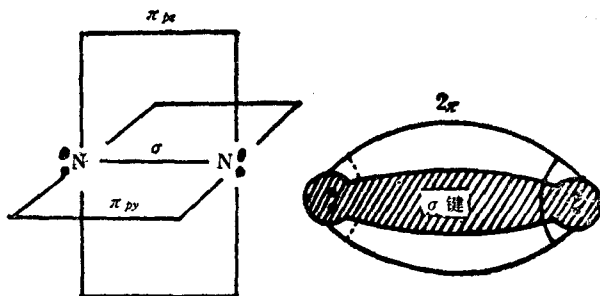


图 10-1 N_2 分子的电子云分布

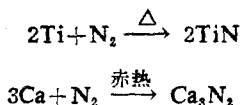
已知氮—氮的一些键能为：

$\text{N}\equiv\text{N}$	$941.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	} 差 $523.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	} 差 $263.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{N}=\text{N}$	$418.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
$\text{N}-\text{N}$	$154.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		

$\text{N}\equiv\text{N}$ 的总键能为 $941.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，断开第一个键需 $523.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量，断开第二个键只需 $263.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，断开最后一个键为 $154.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见， N_2 之所以稳定，不仅因为其总

键能大, 还由于断开第一个键时需较大的能量。实验证明, 3000°C 时只有 0.1% N_2 解离。因此常将 N_2 当作惰性保护气使用。

N_2 只能和少数金属如 Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti 等直接化合。如:



N_2 和 O_2 只能在高温 ($\sim 2000^\circ\text{C}$) 和放电条件下直接化合成 NO, 这是固定氮的一种方法。



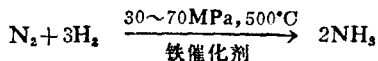
据估计地球上每年由“雷电合成”的氮化合物达 4~5 亿吨, 而目前世界上人工合成的氮肥约 1 亿吨。

由于 N_2 分子很稳定, 不能被植物直接吸收, 所以必须使它变为可溶性的含氮化合物才能被植物吸收, 将空气中 N_2 转化为氮的化合物, 称为“固氮”。豆科植物(如大豆、花生)根部的“根瘤菌”含有几种酶, 它能催化 N_2 变为氮的化合物, 这就是根瘤菌的固氮作用, 其反应机理尚在研究中。现已发现了一种含 Fe 酶和一种 Fe-Mo 酶具有固氮作用, 模拟根瘤菌固氮作用的生化过程即“化学模拟生物固氮”。目前采用过渡金属的有机化合物和氮作用, 削弱氮中的化学键, 从而生成活化氮分子。若一旦研究成功, 人类将受益无穷。

(二) 氮和铵盐

1. 氨

氨是氮的重要化合物。工业上氨的制备是在高温、高压和催化剂存在的条件下, 用氮气和氢气直接合成的:



1990 年我国的 NH_3 产量为 2129 万吨, 其中约 95% 用于生产化肥(氨水、硫酸铵、碳酸氢铵、硝酸铵、尿素等), 5% 用于制造 HNO_3 或其它方面。

在 NH_3 分子中, N 原子采取不等性 sp^3 杂化, 分子呈三角锥形。如图 10-2 所示:

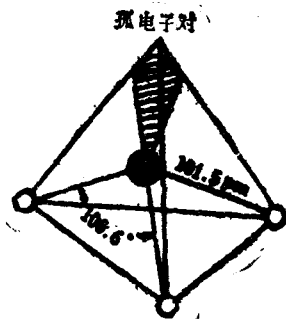
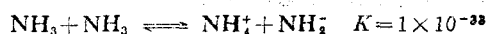
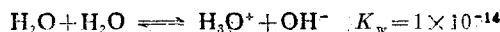


图 10-2 氨分子结构

常温下氨是有臭味的无色气体。因为 NH_3 分子有极性, 同时在液态和固态 NH_3 分子间还存在氢键, 所以在同族各元素的 MH_3 型氢化物中, NH_3 具有相对高的凝固点 (-77.6°C)、沸点 (-33.4°C)、溶解热 ($5.66\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、蒸发热 ($23.85\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和介电常数 26.7 (-60°C)。由于液氨气化时需要吸收大量的热量, 且氨易液化, 故氨为常用的致冷剂。

氨易溶于水, 0°C 时 1 体积水可溶解 1200 体积的氨, 20°C 时可溶解 700 体积的氨。通常将溶有氨的水溶液叫做氨水。氨水的密度小于 $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 且氨含量越多, 氨水密度越小, 一般市售浓氨水密度为 $0.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 含氨约 28%。

液态氨和水一样也能发生轻度的电离, 是许多无机物、有机物以及碱金属的优良溶剂。

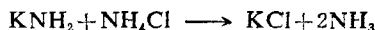


在水中, 碱和酸之间的反应为中和反应。例如:



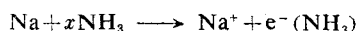
碱 酸 盐 溶剂

在液氨中, 类似的中和反应为:



碱 酸 盐 溶剂

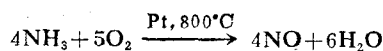
碱金属可形成液氨溶液并有电子转移, 生成所谓“电子化合物”。例如:



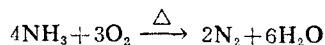
这种“氨合电子”是碱金属液氨溶液显蓝色的原因, 也是碱金属液氨呈强还原性和强导电性的根源。

氨的化学性质主要表现为:

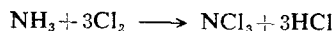
(1) 还原性 NH_3 中氮的氧化值为-3, 呈最低氧化值, 故在一定条件下可被氧化, 其中最具有实用价值的是在催化剂的作用下, 氨与空气中的氧作用生成一氧化氮的反应:



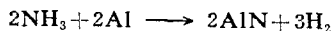
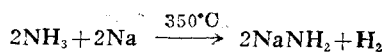
该反应是工业上制造硝酸的基础, 在无催化剂存在时, 氨能在氧中燃烧, 生成氮和水:



氯和溴也能使 NH_3 氧化, 例如:

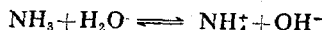


(2) 取代反应 NH_3 中的氢原子能被其它原子或基团所取代, 生成氨基($-\text{NH}_2$)、亚氨基($=\text{NH}$)和氮($\equiv\text{N}$)的化合物。例如:



(3) 加合反应 NH_3 分子中的孤对电子可形成配位键, 以致形成各种形式的氨合物。氨能和许多金属离子形成氨配合物, 例如: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等。这样会使一些不溶于水的化合物如 AgCl 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等能溶解在氨水中。

氨极易溶于水, 它在水中主要形成水合氨分子, 其中只有一小部分发生电离。在 25°C 时, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中只有 1.3% 发生电离:

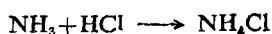


上述平衡反应的平衡常数表示式是:

$$K = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1.74 \times 10^{-5}$$

所以氨水为弱碱。

氨作为碱,可以和氯化氢在气态或水溶液中直接化合成氯化铵:



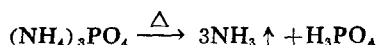
氨和其它酸作用也同样得到相应的铵盐。

2. 铵盐

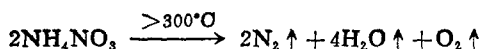
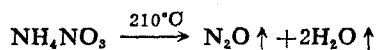
铵盐多是无色晶状化合物,易溶于水而且是强电解质。固体铵盐的热稳定性差,加热时极易分解,一般分解为氨和相应的酸。



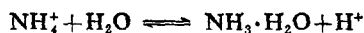
如果酸是不挥发性的,则只有氨挥发逸出,而酸或酸式盐则残留在容器中。



如果相应的酸有氧化性,则分解出来的 NH_3 会被氧化,例如 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NH_4ClO_4 等,由于这些化合物分解时产生大量的热,分解产物是气体,所以它们受热往往会爆炸。



由于氨水是一种弱碱,所以铵盐都有一定程度的水解。强酸组成的铵盐如氯化铵、硫酸铵及硝酸铵等,其水溶液显酸性:



根据化学平衡移动原理,若在铵盐溶液中加入碱并稍加热,上述平衡右移,即有氨气逸出。这一反应常用来鉴定铵离子的存在,也是去除溶液中铵离子的有效办法。

由于铵离子和碱金属离子的电荷都为 +1; 半径大小也较接近, 如 NH_4^+ 、 K^+ 及 Rb^+ 的半径分别为 148、133 及 148 pm。所以, 铵盐的某些性质与碱金属盐类很相似。在晶体中它们可以互相替换以致有同晶现象, 因此在化合物分类时将铵盐归属于碱金属盐类。

表 10-2 氮的各种氧化物

	氮的氧化值	主要性质
N_2O	+1	无色气体, 熔点 -90.85°C , 沸点 -88.47°C , 易溶于水
NO	+2	无色气体, 熔点 -163.64°C , 沸点 -151.76°C , 难溶于水, 顺磁性
N_2O_3	+3	蓝色液体, 熔点 -111°C , 沸点 $+2^\circ\text{C}$, 易分解为 NO 和 NO_2
NO_2	+4	红棕色气体, 熔点 -9.3°C , 21.10°C 分解。能部分发生二聚作用生成 N_2O_4
N_2O_4	+4	无色气体, 熔点 -11.2°C , 可部分分解为 NO_2
N_2O_5	+5	无色晶体, 熔点 30°C , 沸点 47°C , 固态稳定, 气态、液态分解为 NO 和 NO_2

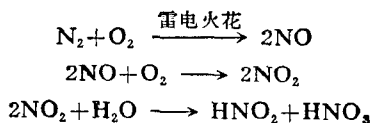
(三) 氮的氧化物

氮能形成氧化值为+1到+5的各种氧化物,如表10-2所示。

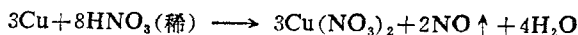
由表10-2可见,室温下,除 N_2O_5 呈固态外,其它氧化物均为气态。它们一般都具有毒性,会刺激呼吸道,引起胸痛、气喘等症。我国卫生指标规定,大气中氮的氧化物 NO_x 的含量不得超过 $0.15\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这里我们只讨论其中的 NO 和 $NO_2(N_2O_4)$ 。

1. 一氧化氮

NO 是无色气体,几乎不溶于水。且不稳定,容易自行结合或与其它物质反应。例如 NO 极易与氧反应生成 NO_2 ,从而促使自然界中的 N_2 转化为植物的养料。在雷电之际,空中闪电途径中的一些 N_2 和 O_2 反应产生 NO ,随即与 O_2 结合成 NO_2 ,又溶于雨水形成极稀的硝酸和亚硝酸溶液,而沉积于土壤中成为肥料:



实验室中常用铜和稀硝酸(约1:1)制取 NO :

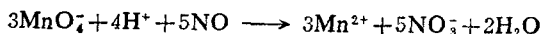


在此条件下,气体中的主要杂质为 NO_2 ,为了纯化的目的,可使气体通过浓的 $FeSO_4$ 溶液。当加热生成加合物 $FeSO_4\cdot NO$ (隔绝空气)时,便可制得纯净的 NO 。

工业上, NO 是氨氧化制硝酸的中间产物。

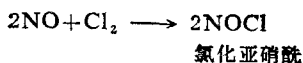
一氧化氮的主要化学性质有:

(1) 易受氧化 例如 NO 在酸化的 $KMnO_4$ 溶液里能被定量地氧化成 NO_3^- :

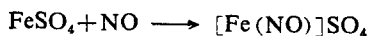


这个反应可用于测量混合物中所含的 NO 。

(2) 生成 NO^+ 或 NO^- NO 可以与氧化剂反应失去一个电子呈 NO^+ (亚硝酰基),也可以与还原剂反应获得一个电子呈 NO^- 。例如:



(3) 作为配位体 利用 NO 分子内氮原子上的孤对电子,可同很多过渡金属离子形成配合物。例如 NO 能与 Fe^{2+} 加合,生成棕色的 $[Fe(NO)]^{2+}$:

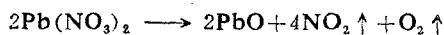


随着科学的进展,一氧化氮在人体中重要的作用已被一一揭示。人体免疫系统的重要成员如巨噬细胞、成纤维细胞都能释放一氧化氮来杀灭外来病原体,肝细胞也有此功能;癌细胞在某些药物的作用下(如 γ -干扰素、肿瘤坏死因子)会释放出一氧化氮,并在一氧化氮作用下停止繁殖;就心血管系统而言,一氧化氮可使血管舒张,降低人的血压,又可调节胆固醇在血管壁的沉积;一氧化氮还在脑细胞之间传递信息,扮演信使角色,如若大量释放它时,在中风及老年痴呆患

者脑中, 则又起着杀死脑细胞的破坏作用。而以上这些重要的作用长期未被发现的原因之一是因为一氧化氮在人体中存在的时间太短, 一般只有 5 秒钟左右。

2. 二氧化氮

实验室中, 常用加热硝酸盐的方法制取纯的 NO_2 。无水硝酸铅尤为适用:



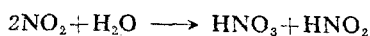
将逸出的气体冷却, 使 NO_2 液化而与氧分离。铜与浓 HNO_3 作用也可制得 NO_2 , 但不纯。

二氧化氮是有毒的、刺激性的红棕色气体, 低温可以聚合成四氧化二氮。 N_2O_4 为无色气体, 当温度降至 -10°C 以下时可以形成无色晶体。在室温时 N_2O_4 与 NO_2 间建立平衡:

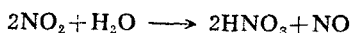


当温度升至 100°C 时, 混合气体中 NO_2 占 90%, 温度升至 150°C 以上时, NO_2 开始分解为 NO 及 O_2 。

NO_2 为酸性氧化物, 0°C 时溶于冷水, 并歧化生成 HNO_3 和 HNO_2 :

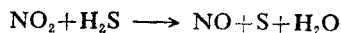


但室温下 HNO_2 迅速歧化, 因而总的反应是:



此反应用于工业上制 HNO_3 。

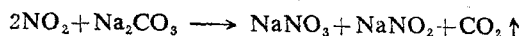
NO_2 是一种强氧化剂。由于在 150°C 以上 NO_2 可以分解成 NO 和 O_2 , 故受热的易燃物质, 如镁、碳、硫、磷, 在 NO_2 气体中易受氧化, 生成它们的氧化物, NO_2 则被还原成 N_2 。许多还原剂在室温下即被 NO_2 氧化, 如:



NO_2 还具有弱还原性, 可被强氧化剂氧化。如:



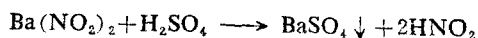
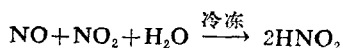
由于 NO_2 与水接触生成腐蚀性的 HNO_3 , 故它是一种能产生公害的污染物质, 也是导致形成酸雨的祸源之一。根据它是酸性氧化物的特点, 工厂里可用碱液吸收带有 NO_2 的尾气:



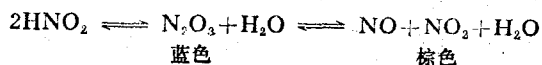
(四) 氮的含氧酸及其盐

1. 亚硝酸及其盐

将等“物质的量”的 NO_2 和 NO 溶于冷水中, 或在亚硝酸盐的冷溶液中加入硫酸, 均可生成亚硝酸:

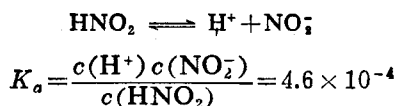


亚硝酸很不稳定, 仅存在于冷的稀溶液中。浓溶液或微热时, 会分解为 NO 和 NO_2 :



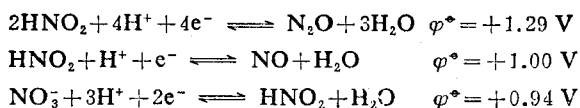
在亚硝酸盐的溶液中加入酸时,生成 HNO_2 ,接着分解出 N_2O_3 ,使溶液呈浅蓝色, N_2O_3 又分解为 NO 和 NO_2 ,因而气相出现棕色 NO_2 ,这个反应常作为 NO_2^- 的鉴定反应。

亚硝酸是弱酸,但比 HAc 略强:

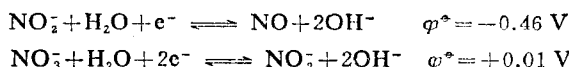


大多数亚硝酸盐是稳定的,除浅黄色的不溶盐 AgNO_2 外,一般易溶于水,有毒且是致癌物质。亚硝酸盐中以 NaNO_2 为最重要,它大量用于染料工业及有机合成工业中。工业上用 NaOH 或 Na_2CO_3 吸收 NO 和 NO_2 混合气体来制取。

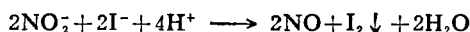
在亚硝酸和亚硝酸盐中,氮原子具有中间氧化值 +3,可以推测它们既具有还原性又有氧化性。在酸性溶液中,有关电对的标准电极电势如下:



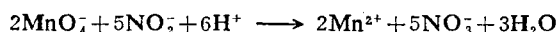
在碱性溶液中,有关电对的标准电极电势如下:



由此可知,在酸性溶液中,亚硝酸及其盐主要表现出氧化性,常用作氧化剂。例如它可以氧化碘离子:



这个反应可以用于定量测定亚硝酸盐。只有遇上更强的氧化剂时,亚硝酸及其盐才显还原性,因此在酸性溶液中它是弱还原剂。例如,与强氧化剂 KMnO_4 的作用:



在碱性溶液中,亚硝酸盐既是弱的氧化剂又是弱的还原剂,并常用作还原剂。应当指出:亚硝酸作为还原剂时,其被氧化的产物总是 NO_3^- ;但它作为氧化剂时,它被还原的产物却依所用还原剂的不同而不同,可能是 NO 、 N_2O 、 N_2 、 NH_2OH 或 NH_3 ,但以 NO 为最常见。

值得人们注意的是亚硝酸盐的毒性。在蔬菜中常含有较多的硝酸盐,如果存放温度过高,在细菌和酶的作用下,硝酸盐就会大量还原为亚硝酸盐,从而引起中毒。若用过量的亚硝酸盐作某些肉、鱼加工品的发色剂或误以亚硝酸盐为食盐食用也可引起中毒甚至死亡。

当亚硝酸盐大量进入血液时,能将血红蛋白中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,正常血红蛋白转变为高铁血红蛋白,失去带氧能力,进而发展为高铁血红蛋白症。纯亚硝酸盐中毒时,易出现四肢发冷、心跳加快和血压下降,重病者可发生循环衰竭及肺水肿现象。解救办法可以及时用口服或注射特效解毒剂美蓝(亚甲蓝)的方法。美蓝是一种氧化剂,少量美蓝进入体液后,被酶还原成还原型美蓝,它能使高铁血红蛋白迅速还原为血红蛋白,而本身则被氧化为美蓝,如此起到反复还原作用,所以用量小而效果快。但如果大量美蓝输入体内,若不能立即转变为还原型美蓝,则不仅不能起到还原作用,反而成为氧化剂,不但无治疗效果,反而将血红蛋白氧化为高铁血红蛋白,使病情加重。

因此一定要注意选准剂量,一般为每次 1~2 mg/kg 体重。为避免亚硝酸盐中毒,在肉、鱼类加工时,如必须使用亚硝酸盐时,应注意使用范围和剂量。

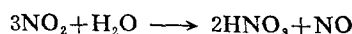
2. 硝酸及其盐

硝酸是工业上重要的三酸(盐酸、硫酸、硝酸)之一。它是制造化肥、炸药、染料、人造纤维、药剂、塑料和分离贵金属的重要化工原料。硝酸在各种酸类中,按产量计算仅次于硫酸而居于第二位,每年世界产量在百万吨以上。

(1) 硝酸的生产 工业上制备硝酸的方法是氨的催化氧化法。它是将氨和过量空气混合,通过灼热(750~900°C)的铂或铂铑催化剂,将 NH_3 氧化为 NO 。

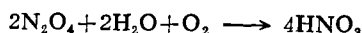


由于该反应放热甚多,足以能保持催化剂处于工作温度。 NO 经冷却后进一步补充空气,并被氧化成 NO_2 , NO_2 再用水吸收,其中 $\frac{2}{3}$ 歧化为 HNO_3 , $\frac{1}{3}$ 成 NO 。



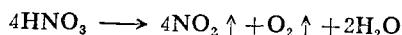
生成的 NO 气体可以经过反复的氧化和溶解。用此法常压下制得的 HNO_3 浓度为 50%, 加压时也只有 55~60%。

要想制得高浓度 HNO_3 , 可以用液体 N_2O_4 与 H_2O 相互作用, 同时通入高压 O_2 , 在一定温度、压力条件下, 直接合成浓 HNO_3 :



制取浓硝酸, 也可以采取先制得稀硝酸, 然后浓缩的方法。但借直接蒸馏稀 HNO_3 的方法是不可能的。因为在常压下不论是蒸馏稀酸还是浓酸, 溶液的组成会不断改变, 但最后都会达到溶液组成和沸点恒定不变的状态, 此时溶液叫做恒沸溶液。在 101.325 kPa 条件下, HNO_3 的恒沸点是 121.9°C, 此时在液相和气相中 HNO_3 的重量百分组成均为 68.4%。当把 HNO_3 浓度低于 68.4% 的溶液进行蒸馏时, 在气相中所含水分较多, 所含酸较少; 如果把浓度高于 68.4% 的溶液进行蒸馏时, 在气相中含酸较多而含水较少。所以蒸馏稀 HNO_3 时, 仅可以将其蒸浓到含 HNO_3 68.4% (恒沸混合物), 此后即使继续蒸馏, 该混合物的成分也不会改变。如欲得到 96~98% 的 HNO_3 , 就必须加进一种脱水剂。一般工业上用浓 H_2SO_4 或 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 做脱水剂来提浓稀 HNO_3 。我国浓 HNO_3 年产量 1990 年已达 32 万吨(纯量)。

(2) 硝酸的性质 纯硝酸(100%)是无色液体, 熔点 -42°C, 沸点 83°C。溶有过多 NO_2 的浓 HNO_3 叫发烟硝酸。硝酸可以任意比例与水混合, 通常市售的硝酸是硝酸的水溶液, 约含 HNO_3 68~70%, 密度为 $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相当于 $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 沸点 122°C。硝酸受热时因分解生成的 NO_2 溶于 HNO_3 , 使 HNO_3 呈黄到红的颜色。溶解的 NO_2 越多, HNO_3 的颜色越深。



平时硝酸受光照射时也慢慢发生分解作用, 所以实验室中通常把硝酸盛于棕色瓶中, 避免阳光照射。

硝酸是一种氧化剂。这是由于硝酸中氮的氧化值为 +5, 是氮的最高氧化值, 它不可能再失