

氮氣的製備

魏蘊聰

國立臺灣師範大學化學系

工業上，由液化空氣分餾以獲得氮，在實驗室中，多以亞硝酸鈉與氯化銨反應以製氮。若需要少量高純度的氮氣，可利用疊氮鈉 (sodium azide) 的分解來製備。本文僅討論由亞硝酸鈉與氯化銨製氮氣的方法。

一、高中化學實驗手冊第一冊，實驗四中所採用的方法：

在該實驗中，是以等莫耳的固體亞硝酸鈉與固體氯化銨，在白紙上混合，倒入硬質試管內，直接加熱以製氮，並以排水集氣法收集製備的氮氣。

二、上述方法曾經出現的缺失

1. 反應速率難以控制：

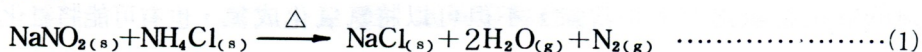
對於缺乏經驗的高中學生來說，操作步驟(3)中所指的緩和加熱，究竟是何種情形，很難有確切的了解。往往在剛開始加熱時，小心翼翼，結果常看不出什麼反應，然後將火力加強一些，突然間，氣體急衝而出，常有將硬質試管上的塞子衝出去的情形發生。

2. 製備的氮氣常帶有淡黃色：

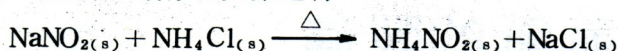
製得的氮氣，為什麼會有淡黃色呢？曾與高中化學老師討論這個問題，有的認為其中雜有二氧化氮，有的認為雜有氯氣。去年春天，在高中組的科學展覽中，曾見到一組高中同學，當場將固體亞硝酸鈉與固體氯化銨混合加熱，並將生成的氣體直接通入碘化鉀的澱粉溶液中，數瓶相連接的碘化鉀澱粉溶液，一瓶緊接一瓶的都變成了藍色。顯然所製氮氣中，雜有具氧化力的氣體，能將 I^- 氧化成 I_2 。

三、固體亞硝酸鈉和固體氯化銨混合，加熱時可能產生的反應：

1. 主要反應：



或是，設想分爲兩個步驟進行，



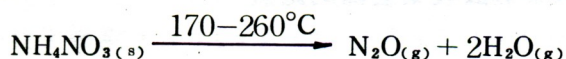
2. 氯化銨加熱分解：

氯化銨爲無色結晶或白色粉末，加熱時，昇華而不熔融，其蒸氣密度約爲 NH_4Cl 理論值的二分之一，推定其爲 NH_3 及 HCl 二氣體之等莫耳混合物。

一般銨鹽加熱均會分解，其分解方式與陰離子的性質有關，當陰離子不具氧化性時，分解產生氨，如：



若陰離子具有氧化力，加熱時發生氧化還原反應。如：



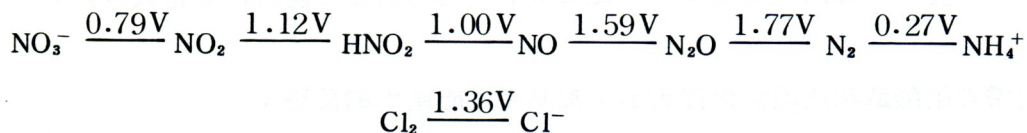
若溫度高，空間受限制，固體硝酸銨的分解具有爆炸性，其反應為：



3. 亞硝酸鈉加熱分解：

亞硝酸鈉熔點 271°C ，在 320°C 以上分解，生成氧化鈉及氮的氧化物。

依照高中化學實驗手冊上的方法，將固體亞硝酸鈉及固體氯化銨在白紙上混合（學生可能並未充分混合），倒入硬試管中加熱，希望產生(1)式的反應以製氮。不過，在加熱過程中，除(1)式為主要反應外，氯化銨及亞硝酸鈉的分解反應，也會伴隨而產生，即使是亞硝酸銨分解，仍會產生微量氮的氧化物，由此推測，在最初階段所生成的氣體中，除主產物氮氣之外，可能尚有氯化氫、氨、及氮的氧化物。以在酸性情況下的標準還原電位做參考



可以發現氮的氧化物氧化力都相當強，不但可以將氨氧化成氮，也有可能將氯化氫氧化成

氯氣。因此，依照高中實驗手冊第一冊，實驗四的方法，製備的氮氣中，可能雜有少量的氯氣或氮的氧化物，雖然採用排水集氣法收集氣體，若雜有的氣體對水溶解度較小，或因氣體產生的速率太快，便可能與氮氣一併收集於集氣瓶中，以致使氣體呈淡黃色。

四、亞硝酸鈉與氯化銨在水溶液中的反應

以氯化銨與亞硝酸鈉莫耳比為 1 比 1 及 2 比 1，分別配製成近於飽和溶液，加熱以製氮氣。為了確知實際反應溫度，實驗中均採用水浴加熱，記錄水浴溫度。待反應減慢時，將水浴溫度增高，至氣體不再生成為止。除了記錄產生的氣體總體積外，並將剩餘的溶液，以微火加熱蒸發，最後置烘箱內烘乾，乾燥後稱得固體的重量。

為了確知溶液中為銨離子與亞硝酸根的反應，以硫酸銨代替氯化銨，並且將硫酸銨與亞硝酸鈉的莫耳比定為 0.5 比 1 及 1 比 1，分別進行實驗，加以比較。

1. 實驗步驟：以氯化銨與亞硝酸鈉莫耳比為 1 比 1 為例。

- (1) 稱取固體氯化銨 2.7 克，置入 125 毫升的錐形瓶內，加水 10 毫升，令其溶解。
- (2) 稱取亞硝酸鈉 3.5 克，加入上述溶液中，充分攪拌，使其溶解。若不能完全溶解，可酌量加水少許（每次不超過 1 毫升），至完全溶解為止。
- (3) 裝置如圖。或以水浴代替直火加熱，在水浴中先加入約 60°C 的熱水，以節省時間。

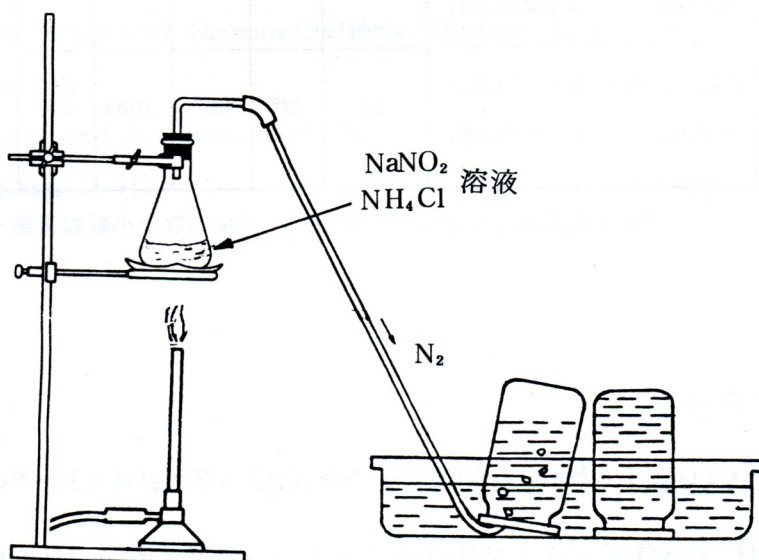


圖 氮氣的製備

- (4)微火加熱，約 $65 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 反應即開始。若反應太快，將火撤離（或在水浴中加入室溫的水，降低溫度），待反應減緩時，再繼續加熱。
- (5)取 125 毫升集氣瓶數個，以排水集氣法收集氣體。第一瓶可以捨棄，不過在捨棄之前先觀察瓶中氣體有沒有顏色，以及氣體與空氣接觸時會不會呈黃色。其餘各瓶留作氮氣性質的實驗，在實驗之前先觀察瓶中氣體是否有顏色。
- (6)繼續加熱，至氣體不再生成時為止。

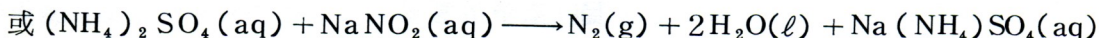
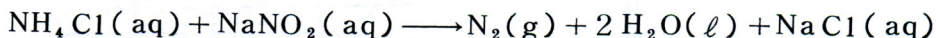
2. 實驗結果：

實 驗	試 劑 重 量 (g) (mole 數)	水 體 積 mL	反應溫度(°C)		收集氣體體積(mL)			固體重量*(g)	
			開始	最終	總體積	空氣膨脹	N ₂ 體積	實驗值	理論值
1	NH ₄ Cl 2.7 g(0.05) NaNO ₂ 3.5 g(0.05)	10	65°	80°	930	20	910	3.0	2.9
2	NH ₄ Cl 5.4 g(0.10) NaNO ₂ 3.5 g(0.05)	15	75°	83°	1083	21	1062	5.7	5.6
3	(NH ₄) ₂ SO ₄ 3.3 g(0.025) NaNO ₂ 3.5 g(0.05)	10	78°	82°	775	21	754	4.0	3.6
4	(NH ₄) ₂ SO ₄ 6.6 g(0.05) NaNO ₂ 3.5 g(0.05)	15	78°	85°	1085	22	1063	7.3	6.9

*爲了與高中化學實驗手冊相對照，重量均取至小數點後第一位。

3. 討論：

(1)設反應爲



由 0.05 莫耳的亞硝酸鈉，可以產生 0.05 莫耳的氮氣，實驗時室溫為 27°C ，壓力為 1 atm ，由理論計算， N_2 的體積為 1.23 公升。實驗值均較理論值為小。

當鉍鹽過量時， N_2 的體積會增加，但仍較理論值為小。

(2)上表中，空氣膨脹一欄的數據，是指反應瓶中的氣體，由室溫升高至終溫時體積的改變，對於所收集氣體體積的影響。

(3)固體重量一欄的數據，是指將反應後的殘留溶液蒸發烘乾之後的重量，也即鉍鹽或是鉍鹽及鉍鹽之總重。由此項數據觀之，實驗值均較理論值為大。

(4)綜合來說，氣體體積較理論值為小，固體重量較理論值為大，其原因可能為反應不完全，以及亞硝酸鈉中有微量的硝酸鈉所致。唯未作進一步的分析。

(5)本方法所收集的氣體，以白紙為背景，裸眼觀之，均無色，與空氣接觸也未發現有黃色產生。

參考資料

1. 高級中學化學實驗手冊，第一冊，實驗四。
2. The Merck Index, 10th ed. (1983.)
3. T. Moeller, J.C. Bailar, J. Kleinberg, C.O. Guss, M.E. Castellion, C. Metz ; Chemistry with Inorganic Qualitative Analysis. (1980) p.664.
4. B.Z. Shakhshiri ; Chemical Demonstrations, University of Wisconsin Press. vol 2, (1985) p.155.
5. N.N. Greenwood and A. Earnshaw ; Chemistry of The Elements, Pergamon Press. (1984) Chapter 11.