

## 二氧化氮 NO<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 1. 别名·英文名

过氧化氮、四氧化二氮、四氧化氮 Nitrogen dioxide、Nitro-gen peroxide、Dinitrogentetroxide、Nitrogentetroxide.

### 2. 用途

制造硝酸、硝化剂、氧化剂、催化剂、丙烯酸酯聚合抑制剂、标准气、火箭燃料、面粉漂白剂。

### 3. 制法

(1) 把干燥的硝酸铅粉末在氧气流中加热。

(2) 氮氧化生产硝酸时的中间产物。

(3) 在电焊及电弧发光，矿井下用硝铵炸药爆破，苯胺染料的重氮化等生产过程，存放在谷仓中的青饲料或谷物经缺氧发酵等过程中均产生氮氧化物。

在不同生产过程所产生硝烟的组成如下表所示。

生产过程	NO (%)	NO <sub>2</sub> (%)
乙炔气割	92	8
电焊	91	9
硝化炸药爆炸	48	52
硝化纤维燃烧	81	19
金属酸洗	22	78
内燃机废气	65	35

### 4. 理化性质

分子量： 46.01

熔点(101.325kPa)： -11.2℃

沸点(101.325kPa)： 21.2℃

液体密度(21.1℃, 101.325kPa)： 1443kg/m<sup>3</sup>

气体密度 (21.1℃, 101.325kPa): 3.40kg/m<sup>3</sup>  
 相对密度 (气体, 空气=1, 21.1℃, 101.325kPa): 2.62  
 比容 (21.1℃, 101.325kPa): 0.2934m<sup>3</sup>/kg  
 气液容积比 (21.1℃, 101.325kPa): 424L/L  
 临界温度: 158.2℃  
 临界压力: 10132.5kPa  
 临界密度: 557kg/m<sup>3</sup>  
 压缩系数:

温度(℃)	压缩系数			
	10kPa	50kPa	100kPa	200kPa
15	0.998	0.995		
50	0.999	0.996	0.992	0.985

熔化热(-11.20℃; 18.6kPa): 159.5kJ/kg  
 气化热(21.10℃, 101.325kPa): 430.4kJ/kg  
 比热容(气体, 27~100℃, 101.325kPa):  
 $C_p=831.5\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$   
 蒸气压(-20℃): 11kPa  
           (0℃): 37kPa  
           (20℃): 102kPa  
 粘度(101.325kPa, 25℃): 0.0132mPa·s  
 粘度(液体, 20℃): 0.42mPa·s  
 表面张力(19.8℃): 26.6mN/m  
 导热系数(101.325kPa, 50℃): 0.16747W/(m·K)  
 折射率(气体, 36℃): 1.000503  
           (液体, 20℃): 1.46  
 毒性级别: 3  
 易燃性级别: 0

易爆性级别：0

二氧化氮为具有窒息性刺激气味的腐蚀性黄褐色有毒气体。在常温常压下它实际上是  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$  的平衡混合物，它们随温度和压力而相互转化。 $(\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2)$  在一个大气压下的解离度为  $27^\circ\text{C}$ —20%， $60^\circ\text{C}$ —50%， $100^\circ\text{C}$ —90%。液化的二氧化氮呈黄色，当温度低于熔点时其组成几乎都是  $\text{N}_2\text{O}_4$  分子。当液体二氧化氮在冷却时，颜色逐渐变浅，最后凝固成无色的结晶体。气体二氧化氮在加热时颜色逐渐变暗，密度逐渐变小，当大于  $150^\circ\text{C}$  时几乎全部转变成  $\text{NO}_2$ ，颜色变为暗褐色。加热到更高温度时它进一步分解，并在  $600^\circ\text{C}$  时便完全分解成  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  ( $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2\text{O}_2$ )。

二氧化氮与空气混合能形成爆炸性混合物。它本身不燃烧，但它是强氧化剂，含有大量活性氧，是助长物质的燃烧，许多物质能在其中燃烧而夺取其中的氧。它遇到棉花、衣物、锯末等有机物质和碳氢化合物时能燃烧而可能造成火灾。它能与一些金属、非金属和非金属低氧化合物作用。例如，当与钾、磷、硫、碳等可燃物质接触，而且受热或受冲击时立刻着火或爆炸。与汞、铅在常温下反应生成硝酸盐，与镁、铝、锌等则作用生成氧化物。铜、钴、镍等在常温下吸收  $\text{NO}_2$ ，在高温则变成氧化物。与  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、甲烷、丁烷混合也可发生爆炸。与氨混合，即使在  $-80^\circ\text{C}$  也能发生爆炸，并生成硝酸氨和  $\text{NO}$ 。与  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等强氧化剂及高氮氧化物反应。

与过氯酸、磷酸、硫酸反应生成各自的亚硝酸盐。与二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、过氯乙烯、氯仿、四氯化碳等氯代烃猛烈反应，并在受热和受冲击时也会产生爆炸。与氟化硼、氟化硅、氟化磷反应生成加成化合物。与偏二甲肼 (VDMH) 接触能自燃。

液体  $\text{N}_2\text{O}_4$  也是氧化剂，能使金属等氧化。

液体  $\text{N}_2\text{O}_4$  能溶解  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}$  和  $\text{I}_2$ ，无机盐则除非与其反应就不溶解在其中。与脂肪族、芳香族碳氢化合物、卤素置换体、酸、酮等不起反应而易于溶解，但与具有羟基和胺基的物质起激烈反应。

二氧化氮溶于二硫化碳和氯仿，与水、碱性溶液作用生成硝酸、亚硝酸和相应盐的混合物。

二氧化氮与一些物质混合接触时的危险性如下表所示：

混合接触危险物质 名称	化学式	危险等级	摘要
磷	P	A	有猛烈着火的危险性
硫	S	A	有猛烈着火的危险性
镁	Mg	A	有猛烈着火的危险性
异戊间二烯	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$	A	有爆炸的危险性
二氯乙烷	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	A	可能生成爆炸性物质
正己烷	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	A	有爆炸的危险性
苯	$\text{C}_6\text{H}_6$	A	有爆炸的危险性
甲基环己烷	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	A	有爆炸的危险性
吡啶	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	A	有激烈反皿的危险性
喹啉	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	A	有激烈反应的危险性
二甲亚砜	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	A	有激烈爆炸反应的危险性
三氯甲烷	$\text{CHCl}_3$	B	可能生成爆炸性物质
碳化钨	WC	A	有着火的危险性
碳化二钨	$\text{W}_2\text{C}$	A	有着火的危险性
二氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	A	可能生成爆炸性物质
三氯乙烯	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	A	加热有激烈反应的危险性
氨	$\text{NH}_3$	A	有激烈反应的危险性

臭氧	$O_3$	A	有爆炸的危险性
乙炔	$CH\equiv CCs$		有爆炸的危险性

### 5. 毒性

最高容许浓度：  $5mg/m^3$

不同浓度二氧化氮对人体的作用如下表所示。

浓度 ppm	作用
0.5	能感到其特殊臭味
20	稍感刺激
20~50	刺激眼粘膜
60~150	刺激性强烈, 出现鼻喉疼痛、胸部灼热感、
100~150	吸人 0.5~1 小时有生命危险
200~700	短时间可致死
500~1000	一次吸入短时间内就可致死

二氧化氮和四氧化二氮的毒性没有根本的区别。氮的氧化物一般较难溶于水，因而它们对上呼吸道粘膜的刺激性不大，能够进入呼吸道深部。到了细支气管和肺泡以后，由于湿度增加反应加快：与水作用生成硝酸和亚硝酸，从而产生强烈的刺激和腐蚀作用，增加毛细血管和肺泡壁的通透性，引起支气管肺泡的充血和水肿。

在体内水解产生的酸最终在组织中被碱中和而形成硝酸盐和亚硝酸盐。亚硝酸盐可使血管扩张、血压下降引起头痛眩晕等，也能与血红蛋白结合形成高铁血红蛋白引起组织缺氧，导致紫绀、呼吸困难及中枢神经损伤。

有经验者在 0.1ppm 浓度时即可判断出  $NO_2$  的臭味，但是它能使嗅觉麻痹，使人很快判断不出臭味的性质。

局部作用能引起结膜炎、眼睑水肿、角膜溃疡、皮肤头发牙齿变褐色、刺激皮肤等。

急性中毒时的症状在呼吸道系统方面表现为胸痛、呼吸困难、咳嗽、吐黄痰或血、发绀、发热、气喘、呼吸率增加、气管支气管炎、肺炎、肺水肿。在中枢神经系统方面表现为头痛、晕眩、虚弱、运动失调、谵妄、人事不省、惊厥。肠胃消化系统方面表现为酸味、恶心、呕吐、腹痛。在循环系统方面表现为脉搏率增加、血压降低、心脏无节律、虚脱。

慢性中毒的症状有：头痛、失眠、口鼻溃疡、食欲不振及不消化、齿糜烂、虚弱、慢性支气管炎、肺气肿等。

从吸入到出现症状要经过一段潜伏期，至少需要观察 24 小时，所以不管有什么借口，吸入患者均应送往医院进行治疗。

## 6. 安全防护

物料、容器要存放在通风处，要远离可燃物、有机物和其它易燃材料。

无水  $\text{NO}_2$  在常温下对大多数金属无腐蚀性，但能腐蚀铜和铜合金。当水分小于 0.1% 时可用碳钢、不锈钢、铝、镍、因科镍合金。当水分大于 0.1% 时可以用不锈钢 (300 系列) 和钛。可以使用聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、石棉、耐酸陶瓷、硼硅酸玻璃、普通玻璃和石英。可以用乙烯基涂层的手套，由聚乙烯、聚氯乙烯塑料或 GR-S 橡胶制成的高腰靴和乙烯基涂层的玻璃纤维防护衣或者聚乙烯防护衣。

火灾时可用干砂、二氧化碳灭火剂，不可用水，因为遇水后生成腐蚀性更强的硝酸和亚硝酸。

漏气要用排风机排送至水洗塔。漏液可用碳酸氢钠或碳酸钠水溶液冲洗后再用水冲洗。洗液要经酸液处理后排放。

废液量少时可让它蒸发排入大气，或在坑中用石灰或纯碱中和。量大时在严格控制下用煤油等燃料燃烧之