

1 氮及其化合物

1.1 单质氮

N_2 几乎是氮唯一稳定的单质.

Substance N_2

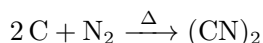
氮气,化学式为 N_2 ,是一种无色无味无臭的反磁性气体,熔点为 -210°C ,沸点为 -195.8°C ,极易溶于水.

1.1.1 N_2 的化学性质

N_2 在常温下是相当不活泼的,这可能是因为

1. N_2 具有很大的键能(键解离能为 $945.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
2. N_2 的HOMO-LUMO能级间距大.
3. $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的电子分布非常均匀,没有极性.

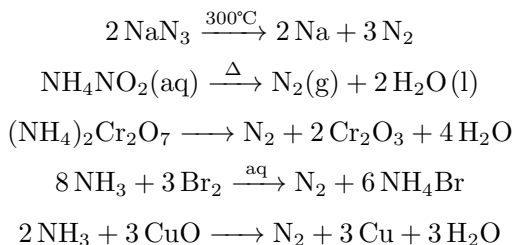
N_2 的反应性随温度升高而增加. N_2 能与活泼金属反应生成氮化物,与 H_2 反应¹生成 NH_3 ,与焦炭反应生成 $(\text{CN})_2$:



虽然 N_2 相比 CO 也是一个较差的配体,但仍然能形成各种配合物.最早制得的 N_2 配合物为 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$,是用水合肼还原 RuCl_3 水溶液而制得的. N_2 的配合物是无机化学研究的重要领域,这与固氮有着重要的关联.

1.1.2 N_2 的生产与用途

大规模制取 N_2 的唯一途径是分馏空气(这和制取 O_2 是一致的),实验室也多采取氮气瓶供给的方式实现.其它的可行的办法包括:

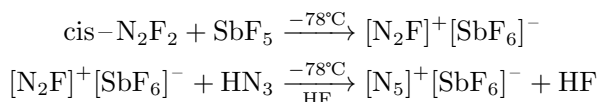


1.2 全氮离子

我们主要介绍两种全氮离子: N_5^+ 和 N_5^- .巧合的是,这两种离子分别由美国和中国的研究团队发现,并且都是研发高能炸药时制得的.

1.2.1 全氮阳离子

N_5^+ 唯一的制备方法如下:



¹这是化工行业重要的反应之一,也常常出现于各类平衡计算中.

N_5^+ 的结构示意如下.

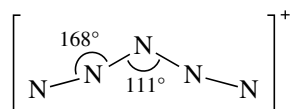


图 1: N_5^+ 的结构

你可以尝试画出它的共振式以验证这一结构的合理性.

值得一提的是, N_5^+ 可以形成诸如 $[\text{N}_5]^+[\text{P}(\text{N}_3)_6]^-$ 和 $[\text{N}_5]^+[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$ 的离子.它们也许是含N量较高的化合物之一.

1.2.2 全氮阴离子

2017年,中国南京理工大学化工学院胡炳成教授课题组首次合成出室温下稳定的 N_5^- 盐,发表于Science杂志上.

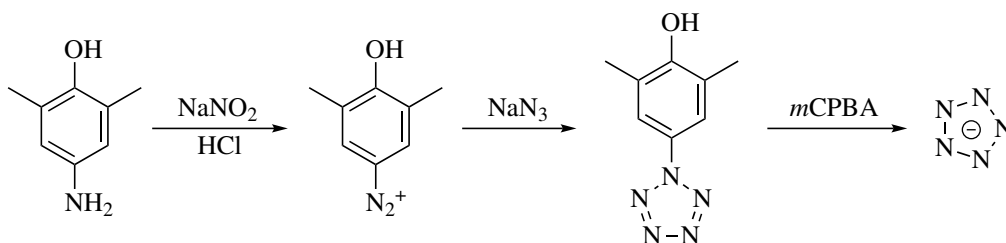


图 2: N_5^- 的合成路线及其结构

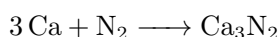
这一离子的稳定性部分源于其芳香性,它是咪唑阴离子的等电子体.笔者猜测 HN_5 也许是含N量最高的化合物.²

1.3 氮化物

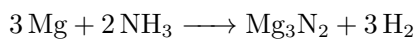
1.3.1 氮化物

氮几乎和周期表中的所有元素形成二元化合物(略少于O和F).它们的结构通常比较复杂.金属氮化物的制备方式主要有:

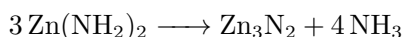
1. 金属与 N_2 (通常在高温下)反应,例如



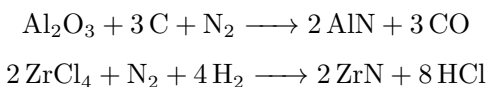
2. 金属与 NH_3 (通常也在高温下)反应,例如



3. 金属氨基化合物的热分解,例如



4. 在有还原剂存在时还原金属氧化物或卤化物,例如



5. 在液氨中进行的反应.

根据性质的不同,我们可以把氮化物分成三类:离子型,共价型和金属型.

²可惜的是, $[\text{N}_5]^+[\text{N}_5]^-$ 理当不存在.否则我们就能见到一种看起来就很适合做炸药的物质了.

1.3.2 叠氮化物

1.4 氨和铵盐

Substance NH₃

氨,化学式为NH₃,是无色的具有特殊刺激性气味的气体.较高浓度的NH₃是有毒的.NH₃的熔点为-77.7°C,沸点为-33.4°C.

1.4.1 氨的结构与物理性质

液态NH₃具有较低的密度和粘度,但具有很高的介电常数.

一个有必要探讨的话题是固态氨中的氢键数目.事实上,与H₂O不同,固态氨中的每个N原子均形成三组氢键,因此这一氢键事实上与冰中具有芳香性和饱和性的氢键并不相同,更像是一种静电相互作用.这也导致了固态氨融化时实际上沉在液相的底部³,这与冰和水恰恰相反.

1.4.2 液氨作为一种溶剂

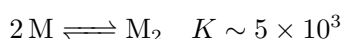
液氨是人们最熟悉的,研究得最充分的非水离子化体系.在这其中可以发生许多典型的反应.

溶解碱金属 碱金属最引人注意的性质之一是它们易溶于液氮并形成亮蓝色的,具有异乎寻常性质的亚稳态溶液.重碱土金属,Eu和Yb也有类似的性质.

这些溶液具有相似的性质.在浓度较低时,它们都呈现蓝色,而在浓度较高时则显现金属般的赤褐色.随着浓度增大,溶液的电导率先减小后增大,磁性也由低浓度的顺磁性变为抗磁性,最后又显现微弱的顺磁性.

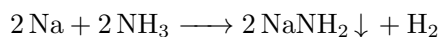
现在,我们普遍认为其中含有金属离子M^{x+}的氨配合物[M(NH₃)_n]^{x+}和分布在空穴中的自由电子e⁻.这些空穴是排开NH₃分子形成的,因此会使得溶液密度大大减小.溶液显现蓝色正是由于自由电子的存在.

我们可以用以下几种物质的平衡来解释金属-液氨溶液随浓度发生的性质变化⁴:



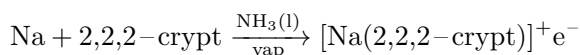
当M的总浓度较低时,第一个平衡占主要地位.此时,由于自由电子e⁻的存在,溶液呈现顺磁性,并且由于e⁻极高的离子迁移率,溶液的电导率也较高.当M的浓度开始升高时,e⁻开始与M结合形成M⁻,电导率降低,同时二聚体M₂的形成也使得溶液呈现抗磁性.

碱金属的液氨溶液不稳定.在有杂质作为催化剂或放置的较久的情况下,这些溶液将分解为对应的氨基盐:



需要注意的是,NaNH₂微溶于液氨,因此放置的太久的Na-NH₃溶液发生的现象为:溶液的蓝色逐渐褪去,产生白色沉淀.

由碱金属-液氨溶液出发也可以获得以电子作为阴离子的盐.例如:

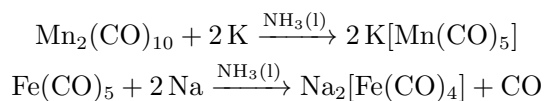


所得的[Na(2,2,2-crypt)]⁺e⁻是一种蓝黑色的顺磁性物质.

碱金属的液氨溶液具有很强的还原性.并且,由于这还原性是自由电子e⁻体现的,因此它常常能做到对物质的单电子还原.例如:

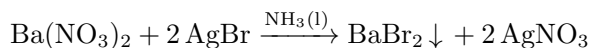
³参考数据:198 K时,液氨的密度为0.731g · cm⁻³;193 K时固态氨的密度为0.820g · cm⁻³.

⁴这里省略表示了NH₃的溶剂化作用.

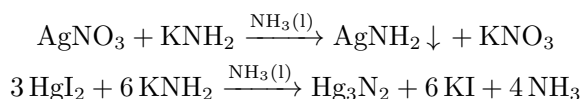


等等.碱金属的液氨溶液在有机化学中也被广泛地运用于还原各种物质,例如将炔烃还原为反式烯烃,Birch还原等等.

液氨中的复分解反应 大部分时候,我们可以把液氨中的反应与水溶液中的反应进行类比.然而,由于结构与性质上的差异,许多物质在水中的溶解度和在液氨中有明显的不同.典型的微溶物有NaF,NaCl.大多数铵盐都易溶,而AgBr等物质由于可以形成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 配离子,也是易溶的.这就造成了某些水溶液中不能进行的反应反而能在液氨中进行:



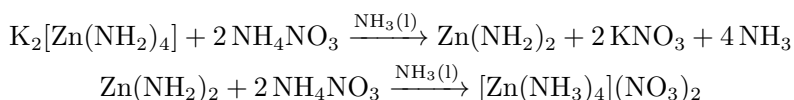
以及与难氢氧化物和氧化物的形成类似地有



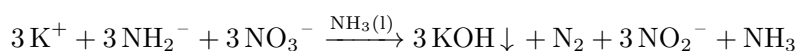
液氨中的酸碱反应 和水一样,液氨也可以发生自耦电离:



因此体系中可以发生与水溶液中类似的酸碱反应.此外,还有一些物质具有两性:

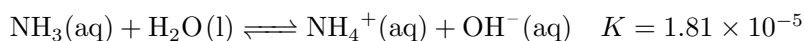


液氨中的氧化还原反应 理论分析表明,不考虑动力学因素时,液氨中不会有比 N_2 更强的氧化剂,也不会有比 H_2 更强的还原剂.这仅仅对应于0.04 V的电位区间.不过由于超电势的存在,实际的范围要大得多.不过,仍然会发生缓慢的反应.例如, NO_3^- 在碱性溶液中放出 N_2 :

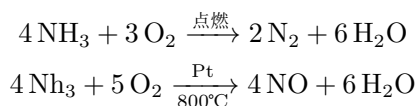


1.4.3 氨的化学性质

NH_3 溶于水即生成一水合氨.在水中, NH_3 是弱碱:

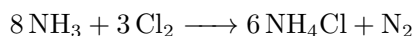


氨在空气中很难燃烧,但在催化剂的存在下可以被选择性地氧化为NO.NO接着可以被氧化为 NO_2 ,这也是工业制 HNO_3 的方法:



此外,利用Andrussow法工业生产HCN也存在 NH_3 的氧化.

NH_3 在 F_2 中燃烧,形成黄绿色火焰,生成 NF_3 . NH_3 在 Cl_2 中的燃烧则复杂得多.不过,在正常条件下可以发生反应



这一反应可以用于检测 Cl_2 管道的泄漏.由于 NH_4Cl 为白色固体,因此有 Cl_2 存在的地方会产生明显的白烟.

需要特别注意的是,由于Cu离子与 NH_3 具有很好的络合作用,因此有 O_2 存在时 NH_3 将迅速地侵蚀Cu单质.因此,不能用含Cu的管道材料运输 NH_3 .

1.4.4 氨的合成

请自行查阅合成氨的相关内容.

1.5 氮的其它氢化物

除 NH_3 和五唑 HN_5 以外,氮还可以与氢形成联氨 N_2H_4 ,叠氮酸 HN_3 等等氢化物.

1.5.1 联氨 N_2H_4

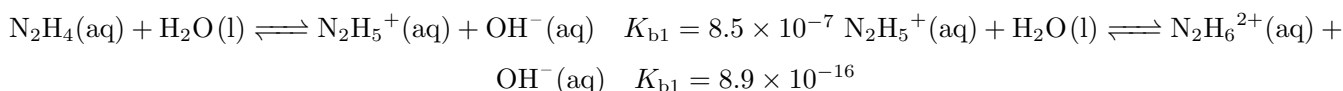
Substance N_2H_4

联氨,化学式为 N_2H_4 .无水联氨为无色发烟液体,熔点 2.0°C ,沸点 113.5°C .

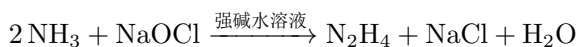
联氨和水的物理性质在很多方面上都比较相似.

联氨的结构 气相中的联氨呈现歪扭式的结构.

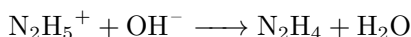
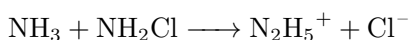
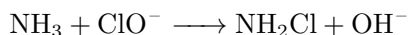
联氨的碱性 由于N的吸电子效应, N_2H_4 在水溶液中的碱性弱于 NH_3 :



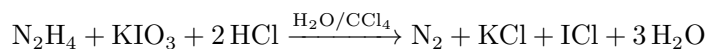
联氨的制备与反应 一般可以通过下面的方法制备 N_2H_4 :



这一反应可能的机理如下:



联氨可以通过如下方式被滴定:



以 KIO_3 作为滴定剂,反应首先生成 I_2 使得 CCl_4 相变为紫色,然后继续加入 KIO_3 又将其氧化为 ICl ,利用 CCl_4 相中 I_2 颜色的完全消失判断终点.

1.5.2 羟胺 NH_2OH

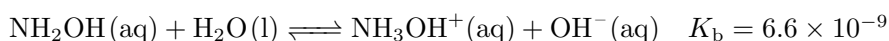
由于羟胺的性质与联氨有一定相似之处,因此放在氢化物一节一同介绍.

Substance NH_2OH

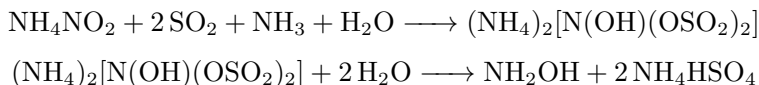
羟胺,化学式为 NH_2OH .无水羟胺为无色,对热不稳定的白色固体,熔点 33°C ,沸点 110°C .

羟胺的结构 NH_2OH 的结构在不同情况下差异较大.在晶体中, NH_2OH 倾向于以反式的构象.

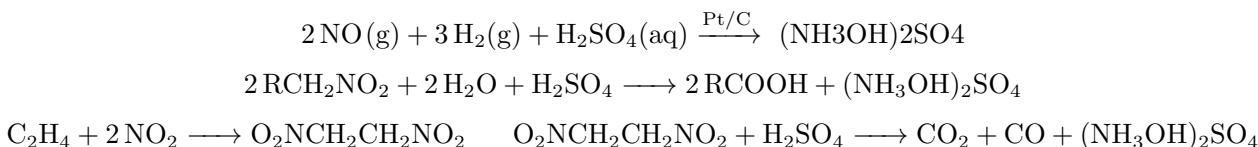
羟胺的碱性 羟胺的碱性比 N_2H_4 或 NH_3 都要弱:



羟胺的制备与反应 NH_2OH 可以通过许多反应制得.例如Raschig法合成 NH_2OH :



或者利用下面几种方法制备羟胺盐:



实验室中常用 HSO_3^- 还原 HNO_2 制备,这与Raschig法类似.

1.5.3 叠氮酸 HN_3 及其盐

Substance HN_3

叠氮酸,化学式为 HN_3 ,是一种具有令人厌恶的刺激性气味的液体或气体,熔点 -80°C . HN_3 具有强烈的爆炸性,并且是一种剧毒的物质.

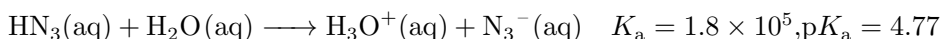
Substance NaN_3

叠氮化钠,化学式为 NaN_3 ,是一种剧毒且易爆的白色固体,加热至 275°C 时分解.

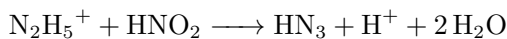
HN_3 与 N_3^- 的结构 气相中的 HN_3 为折线形分子,N原子在同一直线上, $\text{HN}-\text{N}_2$ 键长124 pm, HN_2-N 键长113 pm.键角为 112° .

N_3^- 作为 CO_2 的等电子体,是直线型离子,其中N-N键键长均为116 pm.

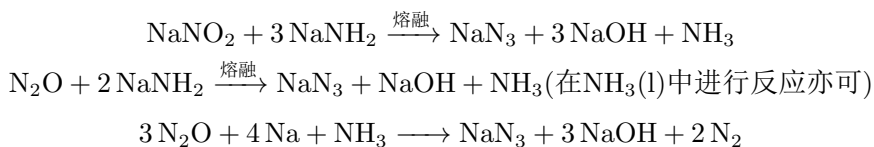
HN_3 的酸性 HN_3 在水溶液中为弱酸,酸性与醋酸比较接近:



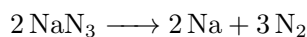
HN_3 与 N_3^- 的制备与性质 叠氮酸最早被通过以下方法制得:



不过通常可以通过小心酸化 NaN_3 的方式制备.大多数制取叠氮酸及其衍生物的方法都要用到 NaN_3 ,它可以通过如下方式制备:



叠氮化物的主要用途取决于其爆炸性.例如,汽车安全气囊中曾经就置有 NaN_3 ,分解时放出大量 N_2 充满气囊,起到缓冲作用:



而 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaN_3 的复分解反应的产物 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 则由于其可靠性(尤其是在潮湿环境中)而被广泛地用作引爆剂.

1.5.4 二亚胺N₂H₂

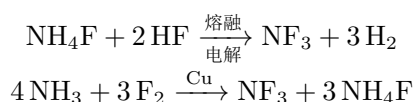
笔者几乎只在有机化学上见过这一物质.顺式的二亚胺可以用作还原剂对烯烃进行顺式加氢,同时生成N₂.

1.6 氮的卤化物与卤氧化物

1811年,P.L.Dulong历经千辛万苦制得了NCl₃(他为此付出了三根手指和一只眼睛的代价).令人费解的是N最稳定的卤化物NF₃直到115年后才被制得.

1.6.1 氮的氟化物

NF₃ 纯的NF₃首先是利用电解NH₄F/HF熔融物而制备的;另一个可用的方法是在Cu催化剂上对NH₃进行控制氟化:



Substance NF₃

三氟化氮,化学式为NF₃,是无色无臭的稳定气体,熔点为-206.8°C,沸点为-129.0°C.

NF₃分子为三角锥形,键角为102.5°,偶极矩异常地小(仅为NH₃的六分之一).这是由于N-F键矩方向与孤对电子方向相反所致.

在常温下,NF₃是不活泼的.升高温度时NF₃可以作为氟化剂:



N₂F₄

N₂F₂

1.6.2 氮的其余卤化物

NCl₃

NBr₃和NI₃

1.6.3 氮的卤氧化物

亚硝酰卤化物NOX

硝酰卤化物NO₂X

1.7 氮的氧化物

在众多的元素中间,氮是唯一的能形成多达(至少)7种氧化物分子的元素.所有的氮的氧化物在热力学上都是不稳定的,可分解为N₂和O₂.

1.7.1 N_2O

1.7.2 NO 与 N_2O_2

1.7.3 N_2O_3

1.7.4 NO_2 与 N_2O_4

1.7.5 N_2O_5

1.8 氮的含氧酸及其盐

1.8.1 连二次硝酸 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 及其盐

1.8.2 亚硝酸 HNO_2 及其盐

1.8.3 硝酸 HNO_3 及其盐