

叠氮盐的性质及制备路线探究

Cotangent_余切

摘要: 叠氮盐是一类具有剧毒性和爆炸性的能量材料,在当今生活中主要作为某些金属的制备和枪支,气囊等的起爆药,同时叠氮化钠为照相乳剂的一种防腐剂。可加入乳剂中,或加到中间层及保护层中,不影响乳剂照相性能,具有优良的防腐杀菌性能。配制叠氮化钠血液培养基。分析化学上用于分析硫化物及硫氰酸盐的试剂。有机合成。制造氢叠氮酸、除草剂。作为新时代的工业原料之一,叠氮盐的制备路线便显得尤为重要,本文就叠氮盐的性质与合成路线进行了相应的探究。

关键词: 叠氮盐, 亚硝酸酯, (水合)肼

Study on Properties and Preparation of Azides

Cotangent

Abstract: azides is a kind of energy material with great toxicity and explosive. It is mainly used as the initiator of some metals and guns, airbags and so on in today's life. At the same time, sodium azide is a preservative for photographic emulsion. It can be added to emulsion, or to intermediate layer and protective layer, which does not affect the photographic properties of emulsion, and has excellent antiseptic and bactericidal properties. Preparation of sodium azide blood medium. Analytical chemical reagent for the analysis of sulfides and thiocyanate. Organic synthesis. manufacture of hydro azide acid, herbicides. As one of the industrial raw materials in the new era, the preparation route of azides is particularly important. This paper deals with the properties of azides The quality and synthesis route are explored accordingly.

Keywords: azides, nitrite, hydrazine hydrate

叠氮盐是叠氮酸所成的盐的统称,其性质大多较为活泼,通式为 RN_3 ,R为脂烃基、芳烃基、酰基、磺酰基等或氢,而叠氮基与氢直接相连即为叠氮酸(azoimide)。

通过结构分析可以发现,叠氮盐分子中的三个氮原子以线型共振结构相互连接,如 CH_3N_3 称作叠氮甲烷或甲基叠氮化合物。化学性质活泼,光照或加热分解成氮烯,后者可发生多种反应。大多数叠氮化合物为易爆物质,使用时需小心。对于叠氮酸的重金属盐,如叠氮银(AgN_3)、叠氮铅[$Pb(N_3)_2$]等都具有高度爆炸性,由于叠氮铅对撞击极为敏感,故用作雷管。一般地说,其碱盐爆炸性较小,其中叠氮钠用途最广,遇水分解,释出水解产物叠氮酸。烷基叠氮化物在室温较

稳定,但加热易爆炸;温度升高可分解释出叠氮氢(叠氮酸也称氢叠氮酸)(HN₃)。芳基叠氮化合物为有色的,相对稳定的固体,撞击时易爆,熔化时可分解,释出HN₃。叠氮钠易和铅或铜急剧化合生成易爆炸的金属叠氮化合物。有机和无机叠氮化合物均为叠氮酸衍生物,本文主要以叠氮酸的无机化合物为例来合成与分析叠氮化合物的性质。

叠氮化合物可抑制细胞色素氧化酶及多种其他酶的活性,并可导致磷酸化及细胞呼吸异常。叠氮酸及其钠盐主要的急性毒作用为引起血管张力极度降低,此系直接作用于血管平滑肌所致。该效应类似亚硝酸盐,且较之更强。所不同之处是烷基叠氮化物在体内并不引起高铁血红蛋白。叠氮化合物可刺激呼吸,增强心搏力;大剂量能升高血压,全身痉挛,继之抑制、休克。在有机叠氮物中,乙基叠氮化物和戊基叠氮化物为有效的降血管张力剂;但几种芳香族叠氮化物此作用不明显。

叠氮化物均为神经毒物,任何实验中使用叠氮盐均应对其进行防护。

1. 结构性质



图1 叠氮酸钠与叠氮基结构式

Figure 1 Structure of sodium azide and azide-based

我们将叠氮酸的 Lewis 结构式写出并对三个氮原子进行标号(如图2)

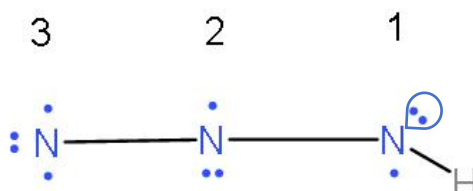


图2 叠氮酸的路易斯结构式

Figure 2 Lewis structure of azide acid

1.1 轨道杂化

1.1.1 存在的 σ 键

通过 Lewis 结构式，我们可以知道，叠氮酸中的三个氮原子是呈直线型连接而成的，其末端的 N1 原子与氢原子相接。先行分析 N1 的杂化结构，氮原子基态电子结构为 $2s^2 2p^3$ ，则 N1 与 N2 的杂化结构属于 sp^2 不等性杂化，即有一条具有对电子的 $1s$ 轨道与两条 $2p$ 轨道进行的组合，形成了 3 条 sp^2 杂化轨道，由于轨道中电子数不同，因而导致三条 sp^2 轨道的能量并不相同有对电子的 sp^2 杂化轨道能量较低，另外的单电子杂化轨道能量较高；同时，对于 N1 来说，它的 $2p$ 轨道的 z 方向上还有一个 $2p_z$ 的单电子存在，且 $2p_z$ 轨道没有参与杂化。此时，拥有两个单电子的 sp^2 杂化轨道就可以与氢原子和 2 号 N 原子成键，键型属于 σ 键。有电子对的 sp^2 轨道不参与成键，则在 N1 原子上作为一个孤电子对。

N2 原子的杂化方式是 sp 等性杂化，其在 $2s$ 低能级轨道上的两个电子被拆开，其中一个电子成键时被激发到能量更高的 $2p$ 轨道。此时一个单电子 $2s$ 轨道和一个单电子 $2p$ 轨道进行线性组合，产生 sp 等性杂化，此时被激发的电子和一个 $2p$ 电子占据 $2p_z$ 轨道，形成孤电子对，另外不参与成键的一个原来 $2p$ 轨道上的电子占据 $2p_y$ 轨道这时产生的两个 sp 轨道中的单电子可以与三号和一号 N 原子分别成键，两者键型相同，均为 σ 键，不参加杂化的 $2p_y$ 轨道具有一个单电子， $2p_z$ 轨道具有一个孤电子对。

对于端基原子 N3，则不需要间接考虑，N3 的 p_x , p_y , p_z 上均有一个单电子，在轨道上有一个孤电子对。 p_x 上的一个电子与 N2 成 σ 键。

详细成键方式参见下表：

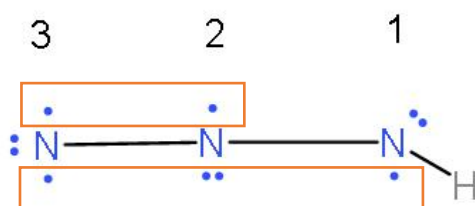
成键原子	杂化方式	成 sigma 键后电子排布
N1	sp^2 不等性杂化	 $2p_z$
N2	sp 等性杂化	 $2p_y$ $2p_z$
N3	无	 p_x p_y p_z

表 1 叠氮酸的 sigma 成键表

Table 1 sigma bonding tables of azide acids

1.1.2 存在的 π 键

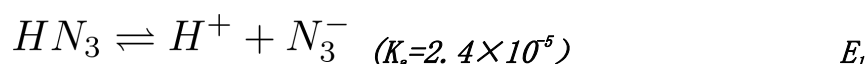
在上文中，三个氮原子形成的 σ 键中存在未参与杂化的电子和电子对。这些电子及电子对仍然可以成键，成键方式为 π 键，其中二号 N 和三号 N (N3-N2) 的成键方式为普通 π 键，而三个氮原子之间也可以成键，成键方式为离域大 Π_3^4 键，其成的大 Π_3^4 键垂直于整个分子平面，成键的三个电子均来自于 $2p_z$ 轨道，三个 $2p$ 轨道相互平行，且距离满足电子云的重叠，可以形成离域 pi 键。

图3 叠氮酸的 π 键构成Figure 3 Composition of π bond of azide acid

1.2 物化性质

1.2.1 叠氮酸的性质

HN_3 是氮的氢化物中唯一的酸性物质，常温下为气体，可溶于水，其水溶液被称为叠氮酸。其为一种弱酸，其酸性相比较 AcOH 更强，可以从 E_1 式（叠氮酸的电离方程式）和解离常数 K_a 值看出。



N_3^- 属于拟卤离子，且性质与 CN^- 相似，这意味着叠氮酸根的毒性丝毫不输给氰根，同样，叠氮酸的所有可溶性盐对人体的毒性均被标识为高毒和剧毒品。

叠氮酸不稳定，在加热或撞击下会出现爆炸式分解（ E_2 式）



而叠氮酸的重金属盐（如 Pb^{2+} ， Ag^+ ）更加不稳定，其爆炸性与敏感度更强，一般作为起爆药和起火药来使用甚至有些可以直接作为炸药搭配使用（如加入稳定剂的叠氮化铅就是雷管的主要成分）分解时产生氮气与相应金属单质。

1.2.1 叠氮酸盐的溶解性表

金属阳离子	对应叠氮盐	溶解度 (g) (溶剂为水)	溶解性
Na (I)	NaN_3	40.8	易
K (I)	KN_3	50.8	易
Cs (I)	CsN_3	30.7	易
Ba (II)	$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$	17.4	易
Ca (II)	$\text{Ca}(\text{N}_3)_2$	45	易
NH_4 (I)	NH_4N_3	25.3	易
Hg (I)	HgN_3	2.727×10^{-2}	不
Hg (II)	$\text{Hg}(\text{N}_3)_2$	无可数据	溶
Pb (II)	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	2.49×10^{-2}	不
Ag (I)	AgN_3	7.931×10^{-4}	不
Cu (II)	$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	无可数据	溶

Tl (I)	TlN ₃	0.364	微
Cr (III)	Cr (N ₃) ₃	无可用数据	不
Al (III)	Al (N ₃) ₃	无可用数据	不
Zn (II)	Zn (N ₃) ₂	无可用数据	溶
Co (II)	Co (N ₃) ₂	无可用数据	溶
Ni (II)	Ni (N ₃) ₂	无可用数据	溶
Mn (II)	Mn (N ₃) ₂	无可用数据	溶
Fe (II)	Fe (N ₃) ₂	无可用数据	溶
Fe (III)	Fe (N ₃) ₃	无可用数据	不
Cd (II)	Cd (N ₃) ₂	无可用数据	溶

由表可以看出，二价金属叠氮盐均可溶，碱金属叠氮盐均可溶，三价过渡金属与一价的亚态过渡金属均不可溶。

这意味着叠氮酸和其他叠氮盐均可通过叠氮化钠来制取。下面我们来看看如何合成叠氮化钠。

2. 重要叠氮盐 (NaN₃) 的制备路线

2.1 NH₂Na 法制备

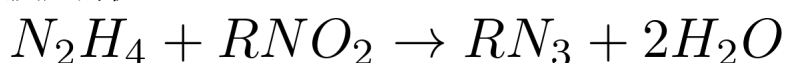
该方法为实验室的制备方法之一，具有纯度高的优点，且其余产物无害，但是该方法不仅价格昂贵，而且只适用于制取极少量的 NaN₃，方程式如下：



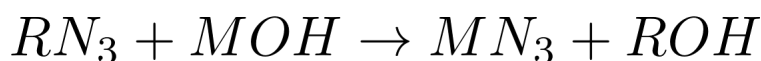
这是实验室中最常用的制备叠氮化钠的方法，而工业上一般使用下面的亚硝酸酯法进行制取。

2.2 RNO₂ 法制备

该方法用于大量制取叠氮化钠，同时成本并不是特别的高，下面就来看一下该反应的机理：



E₄&E₅



肼被亚硝酸酯氧化生成相应的叠氮酸酯（相当于一个酯化反应）之后再用得到的相应的叠氮酸酯碱性催化下发生水解生成相应的叠氮酸盐和相应的醇，我们将重点以下面方法进行探究制取叠氮酸钠的制取。

3. 重要叠氮盐 (NaN₃) 的制备实验 (亚硝酸酯法)

3.1 使用试剂

硫酸肼 ($N_2H_6SO_4$)，氢氧化钠 ($NaOH$)，[也可以使用水合肼]，无水乙醇 ($EtOH$) 干燥的亚硝酸异戊酯 (干燥剂可选用 $CaCl_2$ 或 $MgSO_4$)

3.2 使用仪器

烧杯若干，三口烧瓶，恒压滴液漏斗，加料漏斗，回流冷凝管，空心塞，抽滤泵，抽滤瓶，温度计，干燥皿及后续处理设备。

3.3 实验步骤

SP1: 量取 $30g N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (约 $0.231mol$) 加入烧杯中并加入 $76mL$ 水配成溶液

SP2: 在该烧杯中加入 $50mLEtOH$

SP3: 分三次加入总计 $0.69mol$ (约 $27.6g$) 的 $NaOH$ (合计每次加入 $9.2g$ ($0.23mol$) 的氢氧化钠固体) 并使用冰水浴反应 $15min$ 。

SP4: 反应完毕后得到水合肼的醇溶液。此时该体系中肼含量约为 $0.231mol$ ($7.38g$)

*以上所有步骤可以通过加入含肼 $7.38g$ 的水合肼[若使用 80% 的水合肼，则直接取用 $8.39mL$ 即可]与 $50mLEtOH$ 实现

S1: 在三口烧瓶中加入刚才配好的肼溶液，然后加入 $9.3g$ 氢氧化钠并量取 $10mL$ 的 $EtOH$ 进行洗涤。

S2: 将温度计插入监控瓶内温度防止反应失控。

S3: 安装恒压滴液漏斗并逐滴加入 $31.105mL$ (实际实验请过量) 的 $C_5H_{11}NO_2$ 搅拌反应 30 到 $35min$ 。

S4: 抽滤，干燥，即得所需产物叠氮化钠。

S5: 产品可通过三价铁离子的显色 (红色) 反应进行鉴别。

4. 叠氮盐的销毁与净化

叠氮盐毒性均较大，且对环境造成的污染均不容小觑，实验室中一般使用 $NaClO$ 对废水进行处理，反应方程式如下：



且次氯酸钠及其溶液较便宜且易于获得，故是作为污水处理的相当好的选择，一次处理后的污水可以通过加入酸性物质进行中和，得到相应的钠盐减小对环境的危害。制取叠氮盐的过程中应注意防护。