

細說氮元素

王輔羊

臺北縣立五股國中

氮 (Nitrogen) 舊作氧，普通稱為氮氣，是一非金屬元素。為無色、無臭、無味之氣體，游離存於大氣中的體積約佔空氣的五分之四 (78 %)。成化合物存於硝石、氨及硝酸中之量亦多。蛋白質中約含百分之十五至十八，故為生物界必需之元素。符號為 N，原子序七，原子量 14.0067。原子價頗多，有一、二、三、四及五等。在標準狀況下，一升之重量為 1.2506 公克，較氫重 14 倍。熔點 -209.86°C ，沸點 -195.8°C 。略溶於水，不燃亦不助燃。在平常溫度時，化學性質很不活潑，可是在高溫時，可直接與鈣、鎂、硼、矽等化合。工業上由液態空氣製備之，用以製硝酸、氰化物及肥料之原料等。氮之常見氧化態有 -3 、 $+3$ 、 $+5$ ，電子組態為 2、5 或 $1s^2 2s^2 2p^3$ ，是週期表中 Va 族的化學元素，是地球大氣中含量最多的元素。一切生命物質均含氮。

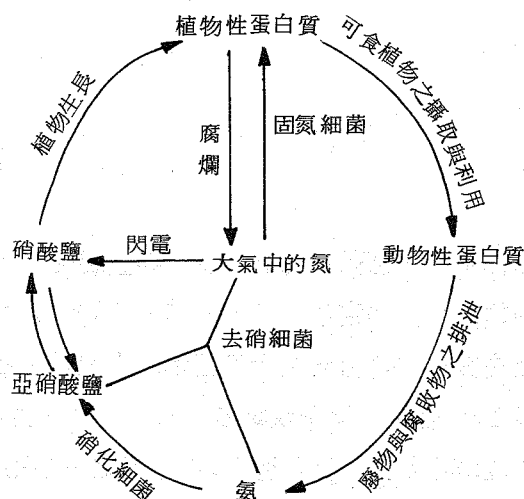
氮排在週期表的氮磷族。大氣中此元素之巨量存在可由足量的氮氣出現於每平方哩的地球表面上，製備出 120,000,000 公噸的硝酸鈉，或約 24,000,000 公噸的氨氣 (一種氮氫化合物) 中顯示。地殼中元素態的氮含量極微。在常溫下，其化性很不活潑，難與其他元素形成化合物。

化合態的氮出現於有機與無機物的組成成分中。動植物體內所含的氮與碳、氧等元素化合成蛋白質。無機的含氮化合物諸如硝酸鹽 NO_3^- ，亞硝酸鹽 NO_2^- ，氰化物 CN^- ，氮化物 N^{3-} ，與疊氮化物 N_3^- ，提到的雖不多，但存量却很多！

一、氮的發現史

法國化學家安東尼·拉瓦錫 (Antoine Lavoisier 1743 ~ 1794) 的實驗中，在維持生命與燃燒過程的大氣中有個角色，證明其中存在有一種相當不活潑的物質。雖然拉

氏對燃燒實驗後所餘氣體不承認其具元素性質，但仍將此物質命名為“azote”，法文之意為「不能維持生命」。1772 年英國愛丁堡有位醫科大學生丹尼爾·拉瑟福(Daniel Rutherford)，證實此氣體是一種元素，並稱之為「有毒的空氣」。“nitrogen”一詞源自希臘語的 nitron 與 gen，字面意義為「含硝石構造」。



圖一 自然界中的氮氣循環

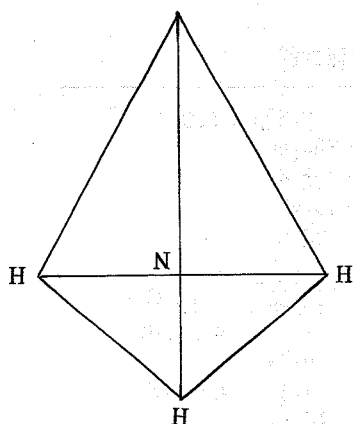
二、氮之固定與循環

「氮之固定」是大氣中的氮轉變為化合物過程的一個名詞。自然界中，這可以兩種方式完成，一種是藉著豆科植物，如豌豆、苜蓿、黃豆、蠶豆、三葉草與花生；固氮細菌，把元素轉化成硝酸鹽，而使這些豆類的根部結節處含氮。另一種是在雷雨時的閃電，使得大氣中的氮氣與氧氣化合；司凡提·阿瑞尼亞士 (Svante Arrhenius 1859 ~ 1927，瑞典理化學家，1903 年諾貝爾化學獎得獎人) 估計，每年約有 400,000,000 公噸的氮氣以這種方式被固定下來。這種過程所生成的氮氧化物與雨水作用，產生亞硝酸和硝酸。此外，據估計每年每英畝 (= 43,560 平方呎) 土地中，約被雨雪沈積入 6 磅的元素態氮；到達土壤中時，它們即變成亞硝酸鹽與硝酸鹽。硝酸鹽被植物吸收，以生成複雜的植物性蛋白質。當這些植物被動物吃掉後，植物性蛋白質再轉化成動物性蛋白質。當動植物死後，其屍體開始腐敗，含氮的化合物轉變成氨氣。動物的排泄物也以相同的過程轉化。氨以兩種方式使用：除氮細菌將其分裂成各成分元素，然後把氮氣與氫氣釋回大氣中；硝化細菌（在土壤中硝化氮化合物之細菌）則將其轉化成亞硝酸鹽，

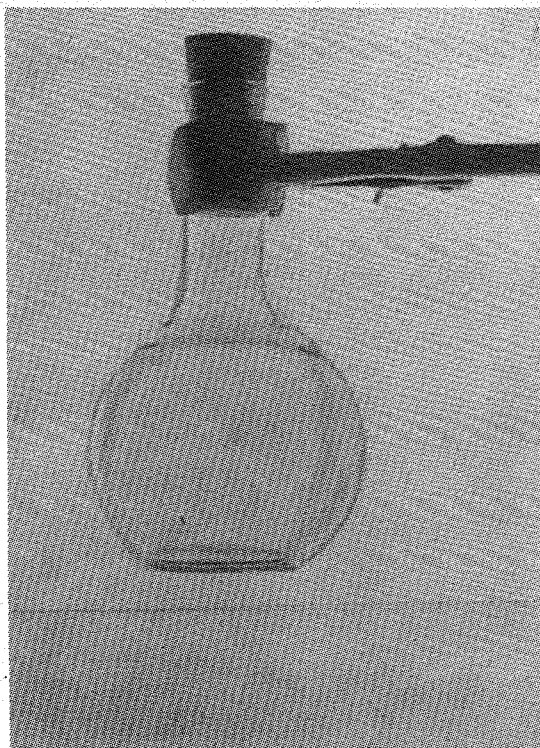
別的細菌再將之氧化成硝酸鹽。如此可視為自然界中的一種氮氣循環。

三、核子與原子構造

存在於自然界中的氮有兩種穩定的同位素：一之質量數 14，原子核內有 7 個中子與 7 個質子，即 ${}^7\text{N}^{14}$ ；一之質量數 15，原子核內有 8 個中子與 7 個質子，即 ${}^7\text{N}^{15}$ 。這些同位素的相對豐度（relative abundance）為 99,635 比 365。不穩定的人造同位素有： N^{12} 、 N^{13} 、 N^{16} 、 N^{17} 。



圖二 氨（ NH_3 ）之四面體結構，氮原子位於中心，其配位數為 4。



圖三 N^7 氮是無色、無味、無臭的氣體

${}^7\text{N}^{14}$ 之電子組態的圖解表示法為 $1s^2, 2s^2 2p_{\frac{1}{2}}^1 2p_{\frac{1}{2}}^1 2p_{\frac{1}{2}}^1$ 。吾人可由此察知，總共 7 個電子中的 5 個繞著原子核的第二主層而運行。這 5 個電子可參與化學上的化合，其各種可能的氧化態，包括 +1 至 +5 的化合物均已為人熟知。電子可以進入這些軌域層中，因此產生了包括 -1 至 -3 的負氧化態。

四、分子態的氮

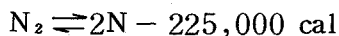
從氣體密度的測量，可知氮分子的雙原子結構， $N \equiv N$ 或 N_2 。氮的兩個原子共用其最外層的3個電子，以形成一個3鍵， $:N:::N:$ ，使所有的電子成對出現在分子中。 $N-N$ 間的距離測量為 $1.095\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)。如同氫分子的情形般，氮分子也有不同的形式存在，這由於每一氮原子的原子核自旋情形不同之故；這些形可能對稱或反對稱。常溫時對稱與反對稱形之比為 2 : 1。已知氮分子的兩種固態形是 α -立方形 (α -cubic form) 與六邊形的 β -形 (hexagonal β -form)，其轉換 (臨界) 溫度為 -237.39°C 。 β -形在 -209.96°C 時熔化，其液體則在 -195.78°C 時沸騰，這是在一大氣壓下的情形 (參見表一)。

表一 氮的一些物理性質

密度, g/cm^3	0.808 (液體)
熔點, $^\circ\text{C}$	-209.86
沸點, $^\circ\text{C}$	-195.8
臨界溫度, $^\circ\text{C}^1$	-147.1
臨界壓力, atm^1	35.5
臨界密度, g/cm^3 ¹	0.311
比熱, J/gram atom	14.56 (在 15°C)
陰電性標	3.0 ($F = 4.0$)
共價半徑, $\text{\AA}$	0.74
結晶半徑, $\text{\AA}$	1.4 (對於 M^{3-})
電離電位, volts ² 第一電子	14.54
第二電子	29.60

1. 液態與氣態的密度相等時的溫度和壓力。
2. 能量必須自1克氮原子的最外層及其次層電子中移出。

分解一莫耳的氮分子為氮原子 (28.016 克或 6.023×10^{23} 個分子) 所需的能量約為 $225,000$ 卡路里：



氮原子可以在一寂靜的電子放電中生成，它遠比氮分子為活潑。

五、製法與用途

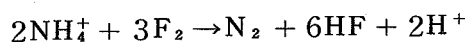
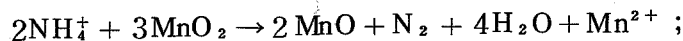
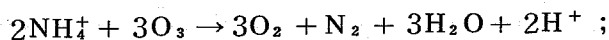
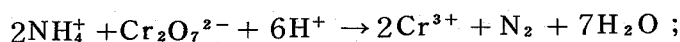
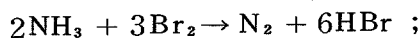
用於使元素態氮游離的方法將視所需純度而定。爲了生成氮而非常大規模的產製氮氣時，有少量的雜質稀有氣體出現是可以容許的。

(一) 來自大氣中的氮：

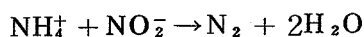
從大氣中經濟有效地抽取氮氣，要靠一種把純淨空氣（將水蒸氣、二氧化碳、灰塵等除去）液化的便宜方法。對這種空氣連續不斷地壓縮、冷卻與膨脹，終於可使其液化。將此液體之溫度漸漸升高，液化空氣即可分餾。惰性氣體首先釋出（如果操作確實的話，它們全都被液化了）。氮氣跟在稀有氣體之後出現，最後剩下液態的氧。經過多次分餾是可以純化的。如此每年製造出來幾百萬公噸的氮主要用於氮的製造上。這種化合物必然用於工業和農業上，製造許多其他含氮的化合物。淨化的氮氣經常用於需要維持無氧的系統中。

(二) 實驗室製法：

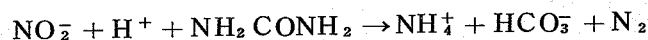
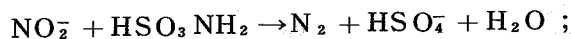
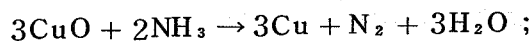
氮可依種種步驟少量製出。其過程涉及氨或銨離子的氧化，茲列式於後：



有種方便的過程是將亞硝酸鹽與銨離子交互作用：



金屬疊氮化合物受熱分解，氨遇氧化銅而分解，以及亞硝酸鹽與磺胺酸 (Sulfamic acid, HSO_3NH_2) 或尿素作用，均可產生氮氣：



氮在高溫下，用與其生成所需的同型催化劑，可以分解出氮來：



六、物理性質

參見表一。

七、化學性質

如分子態的氮（見上文）條目所述，此元素在常溫、常壓下的主要特性是反應遲鈍，或缺乏化學活性。其電子組態是在 $2s$ 態中有一對電子， $2p$ 態中有三個半填滿的軌域，並以 sp^3 態與其他原子結合，由此推知最多有四個原子可與此一單獨的氮原子結合；亦即，其配位數是 4。體型較小的氮原子也限制了與其結合的原子數或原子團數。基於這個理由，週期表中 Va 族其餘元素（磷 P、砷 As、銻 Sb 與鉍 Bi）的許多化合物都沒有，或充其量只有很不穩定的氮之類似物。這一點的說明是根據一個事實：雖然 PCl_5 是十分穩定的，但卻沒有 NCl_5 。氮可與別的氮原子結合，以形成一些合理的穩定化合物。這種例子有聯氨（胂） H_2NNH_2 與金屬疊氮化合物，如 MN_3 。除了碳與矽之外，這種鍵結型不常出現於元素中。

在高溫狀況下，氮可與許多金屬（M）反應形成部分離子的化合物，叫做氮化物 M_xN_y 。氮原子表面上的電荷是負的。下表二包括一個氮的外表氧化態與說明這些態的化合物之表：

表二 氮的氧化態及一些代表化合物

外表氧化態	解說的化合物
(-3)	氨， NH_3 ；銨離子， NH_4^+ ；與氮化物 M_3N_2 。
(-2)	聯氨， H_2NNH_2 。
(-1)	脛胺（胂）， NH_2OH 。
(+1)	次硝酸鈉， $Na_2N_2O_2$ ；與一氧化二氮， N_2O 。
(+2)	一氧化氮， NO 。
(+3)	亞硝酸鈉， $NaNO_2$ ；與三氧化二氮， N_2O_3 。
(+4)	二氧化氮， NO_2 ；與其 dimer 四氧化二氮， N_2O_4 。
(+5)	硝酸， HNO_3 ；與硝酸鹽；與五氧化二氮， N_2O_5 。

表三 氨與水的一些物理性質比較

性 質	氨	水
沸點, °C	- 33.35	100
凝固點, °C	- 77.7	0
密度, g/cm ³	0.65 (在 - 10°C)	1.00 (在 4.0°C)
臨界溫度, °C	132	374
臨界壓力, atm	112	218
比熱, cal/g	1.10 (在 0°C)	1.00 (在 20°C)
汽化熱, cal/g	327 (在 - 33°C)	541 (在 100°C)
熔化熱, cal/g	83.9 (在 - 77°C)	79.7 (在 0°C)
介電常數	22 (在 - 33°C)	81.7 (在 18°C)
電導係數	5×10^{-11} (在 - 33°C)	4×10^{-8} (在 18°C)

資料來源：「非水溶劑」(“Non-Aqueous Solvents”)，L.Audrieth 與 J.Kleinberg 作，Wiley and Sons 公司出版。

表四 水系與氨系反應之互相比較表

水系	氨系
中 和	
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow 2\text{NH}_3$
媒解 (solvolysis)	
$2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
$\text{PCl}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{POCl}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{Cl}^-$	$\text{PCl}_5 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{PNCl}_2 + 3\text{NH}_4^+ + 3\text{Cl}^-$
置 換	
$\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$
溶合 (形成錯離子)	
$\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{Cl}^-$	$\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{Cl}^-$
兩 性 化	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_2^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_2)_2$
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NH}_2^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_2)_4^{2-}$

參考資料

1. 「辭源」，臺灣商務印書館出版。
2. “Nitrogen”，Robert C.Brasted 作，本文來自 “Collier's Encyclopedia”。