

# 第14章

## 氮族元素

### Chapter 14

### The Nitrogen Family Elements

## 本章基本要求

1. 熟悉氮元素在本族元素中的特殊性。
2. 掌握氮、磷以及它们的氢化物，含氧酸及其盐的结构、性质、制备和用途。
3. 熟悉本族元素不同氧化态间的转化关系，
4. 掌握砷、锑、铋单质及其化合物的性质递变规律。
5. 从结构特点上分析理解本族元素的通性和特性。

## 学习内容

14. 1通性

14. 2氮及其化合物

14. 3磷及其化合物

14. 4砷、锑、铋

14. 5惰性电子对效应

# 14.1 氮族元素概述

## 1. 在周期表中的位置

	IIIA		VA		VIA	0
	B 硼	Nitrogen	N 氮		F 氟	He 氦
2	Al 铝	Phosphorus	P 磷		Cl 氯	Ne 氖
3	Ga 镓	Arsenic	As 砷		Br 溴	Ar 氩
4	In 铟	Antimony	Sb 锑		I 碘	Kr 氪
5	Tl 铊	Bismuth	Bi 铋		At 砹	Xe 氙
6						Rn 氡

金属性增加

非金属

准金属

金属

价层电子结构  $ns^2 np^3$

## 2、存在形式


**N 氮**：大气中的 $\text{N}_2$ (体积含量为78%)；动植物体内的含氮物质蛋白质、核酸的重要组分；智利硝石 $\text{NaNO}_3$  0.03% 第18位；

**P 磷**：动植物体内的含磷物质，最重要的矿石是磷灰石—磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。0.11% 第12位

**As砷、Sb锑、Bi铋**：以硫化物的形式存在，雄黄 $\text{As}_4\text{S}_4$ ，雌黄 $\text{As}_2\text{S}_3$ ，辉锑矿 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ，辉铋矿 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 。这三者为重要的合金元素，As、Sb为半金属，Bi为金属。

### 3. 氮族元素的性质

性质与N,P差别较大, 砷族元素

VA	氮(N)	磷(P)	砷(As)	锑(Sb)	铋(Bi)
价层电子构型	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
P、As、Sb、Bi原子有可供利用的d空轨道					
主要氧化数	-3、0、 +1 ~ +5	-3、0 +3、+5	-3、0 +3、+5	(-3)、0 +3、+5	(-3)、0 +3、+5
具有多种氧化数；低价化合物趋于稳定					
$I_1 / (\text{kJ mol}^{-1})$	1402	1012	947	834	703
 非金属性减弱					
电负性 ( $\chi$ )	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9

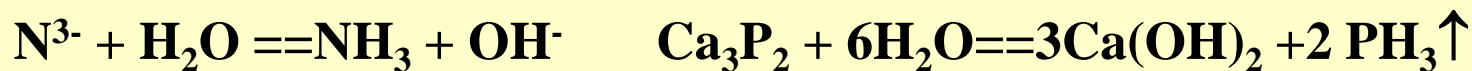
砷族：+3氧化数化合物的稳定性增强，+5氧化数的氧化性增强。  
 $\rightarrow \Delta E_{np-ns} \uparrow$ , ns价电子成键能力 $\downarrow$ , ns电子对活泼性降低, 表现为高价态物质趋于不稳定, 低价态趋于稳定—— $6s^2$ 惰电子对现象

## 4. 成键特征( $ns^2np^3$ )

### ❖ 形成-3、+3氧化数的离子化合物

离子键

**-3** 仅N和P可与活泼金属形成-3的离子化合物,  $\text{Li}_3\text{N}$   $\text{Mg}_2\text{N}_3$   $\text{Ca}_3\text{N}_2$   $\text{Na}_3\text{P}$   $\text{Ca}_3\text{P}_2$  只能存在于干态, 水溶液中强烈水解



**+3**  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$   $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$   $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Sb}^{3+}$ 只存在于强酸溶液中, 水溶液中强烈水解为 $\text{SbO}^+$ 和 $\text{BiO}^+$

### ❖ 形成-3, 0, +1, +2, +3, +5共价化合物--本族元素的特征

单键  $\text{NH}_3$   $\text{PH}_3$   $\text{N}_2\text{H}_4$   $\text{NCl}_3$   $\text{PCl}_5$   $\text{SbCl}_5$

配位键

重键  $\text{N}\equiv\text{N}$   $\text{N}\equiv\text{N}=\text{N}-\text{H}$   $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_3$



N特殊性

N的2p-p $\pi$ 键强, 可 $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp$ 杂化, 氧化态多;  
无可利用的d轨道, 配位数 $\leq 4$

其他元素主要 $sp^3$ 杂化, 有时可以 $sp^3d^{1,2}$ , 配位数5,6

# 14-2 氮及其化合物

## Nitrogen and compounds of nitrogen

### 氮单质

$\text{N}_2$ :  $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2]$  结构式:  $\text{N} \equiv \text{N}$

叁键 $\text{N} \equiv \text{N}$ 、 $942 \text{ kJ mol}^{-1}$ —— $\text{N}_2$ 分子很稳定。它是已知双原子分子中热稳定性最大的。3000℃仅有0.1%解离。

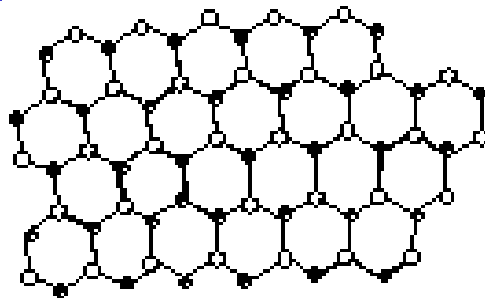
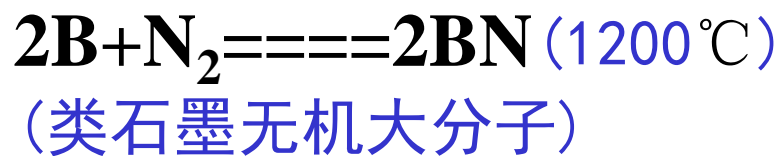
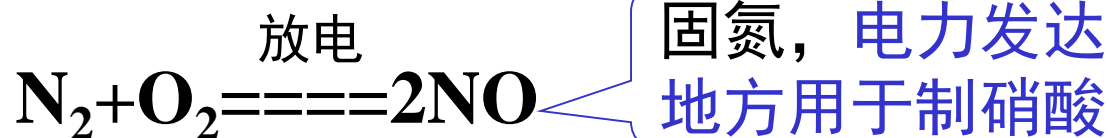
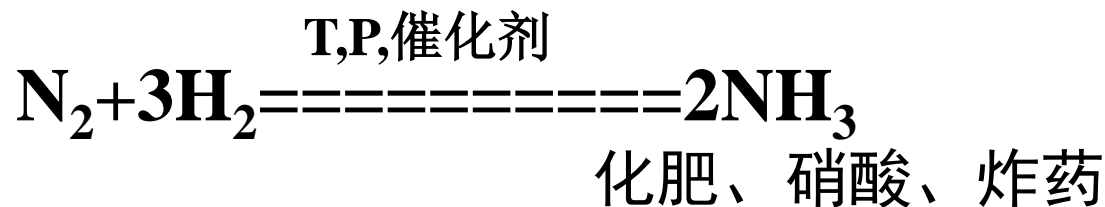
常温表现惰性——常作为保护气。

熔点63K,沸点75K。难于液化的气体——常用的低温冷却剂(液态氮)

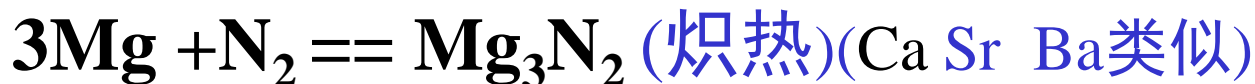


惰性气氛手套箱

# 主要反应---高温反应



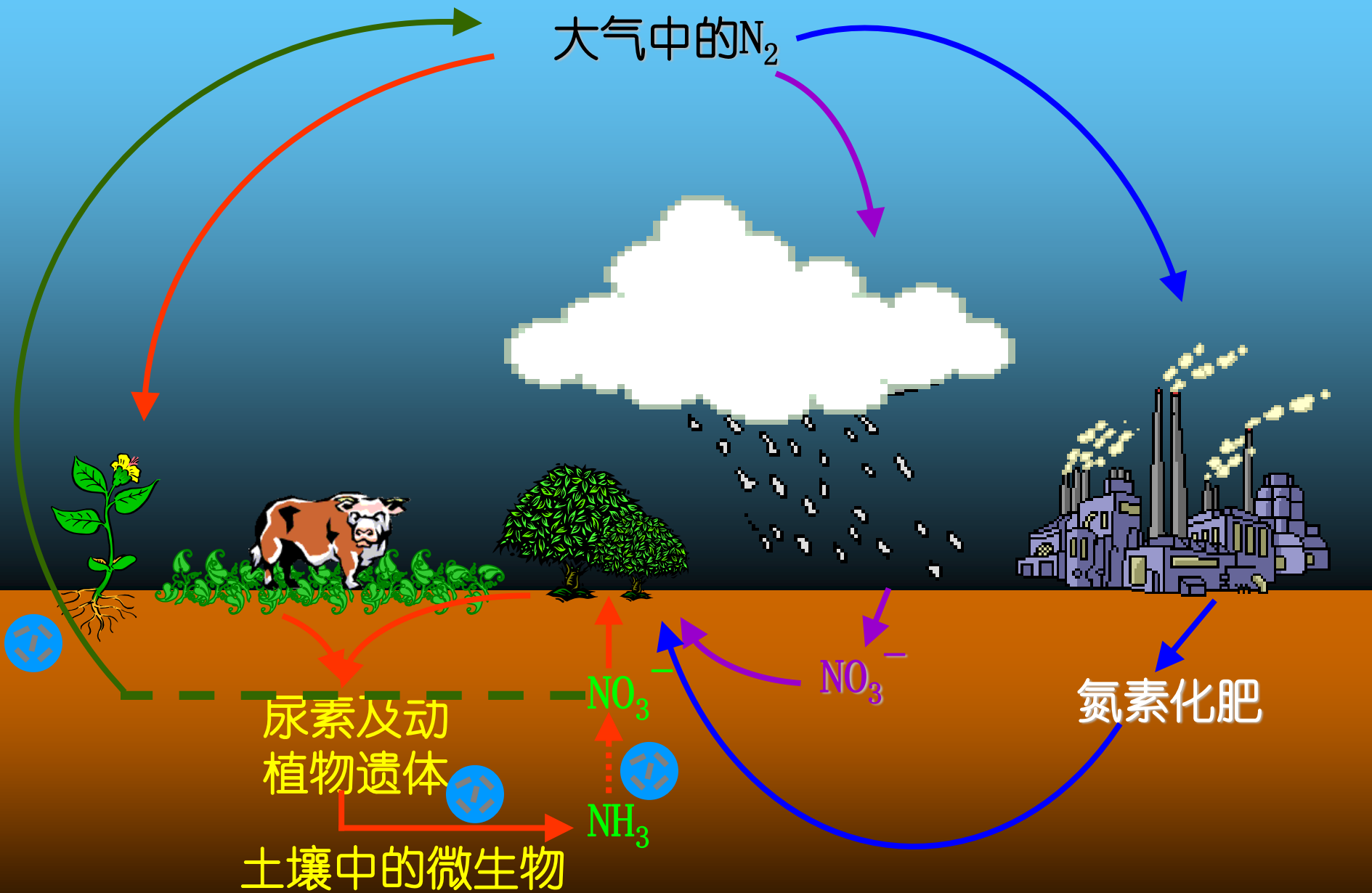
高温时可以和几种金属直接化合 (Li Mg Ca Sr Ba Al Ga Ti)



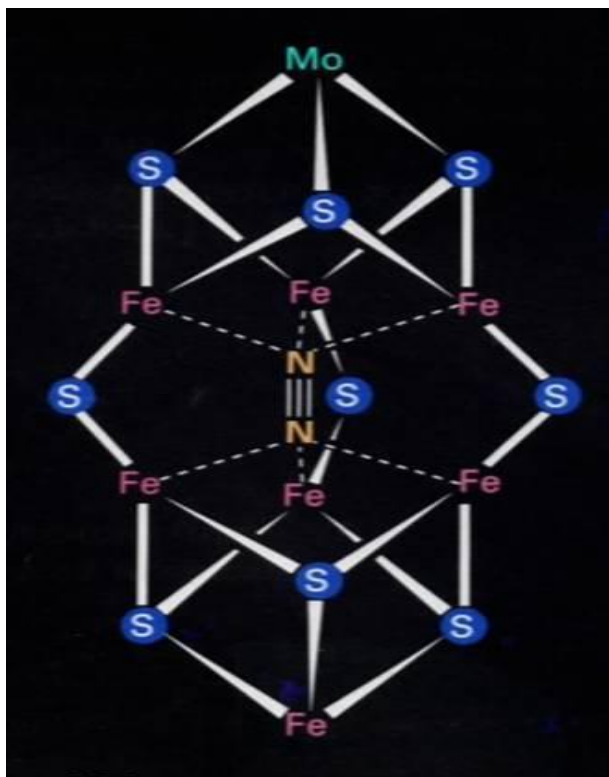
Fritz Haber(1868-1934)  
德物理化学家  
1918诺贝尔化学奖



# 氮循环



## ❖ 生物固氮——根瘤菌



## 固氮



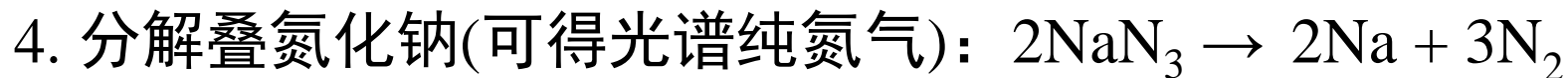
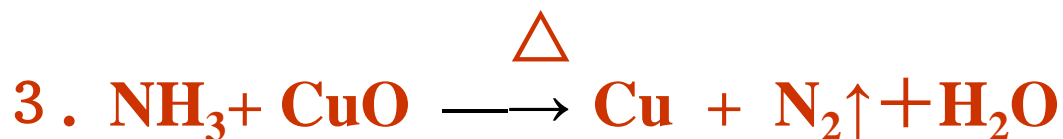
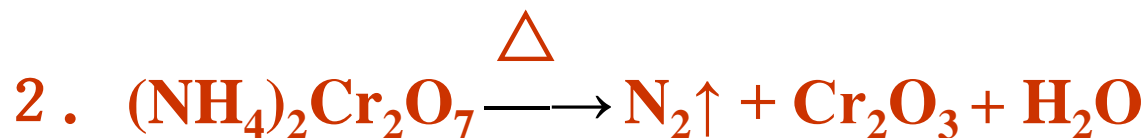
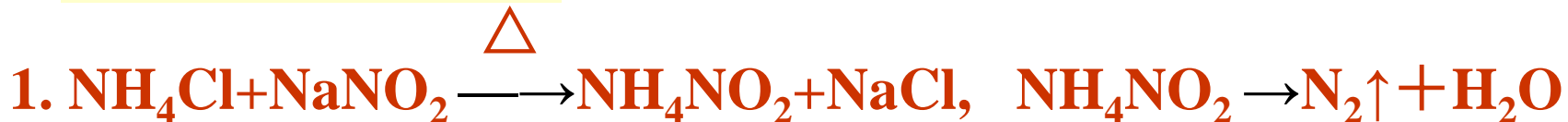
❖ 固氮酶中含有铁钼簇配合物，与  $N_2$  配位——削弱氮三键——实现固氮——提示？

❖ 1965年合成  $[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$ ——很多分子氮配合物—— $Ru(II)$  分子氮配合物水溶液在光照下可以生成  $NH_3$ ，现在产量还比较低

❖ 闪电时空气中  $N_2$  与  $O_2$  反应生成  $NO$ ，进而转化为  $HNO_3$  随雨水降到地面为土壤氮的主要来源，雷电合成4~5亿吨/年——民间“雷雨发庄稼”

# 氮气的制备

## 实验室制法



工业制法是分馏液化空气而得到,制取高纯 $\text{N}_2$ 需将 $\text{N}_2$ 通过灼热铜网以除去 $\text{O}_2$ , 通过 $\text{P}_2\text{O}_5$ 除去 $\text{H}_2\text{O}$ 之后, 储入钢瓶, 黑瓶黄字

# 氮的化合物

-3  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  离子型

$\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ , 共价型

-2  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , 联氨 (肼)

-1  $\text{NH}_2\text{OH}$ , 羟氨

-1/3  $\text{HN}_3$ , 叠氮酸

0  $\text{N}_2$

+1  $\text{N}_2\text{O}$ , 笑气, 麻醉剂

+2  $\text{NO}$ , 无色气体

+3  $\text{N}_2\text{O}_3$ , 兰色液体  $\text{NO}_2^-$   $\text{O}=\text{N}-\text{Cl}$

+4  $\text{NO}_2$ , 棕色,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 无色

+5  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$

氮的氢化物

氮的氧化物

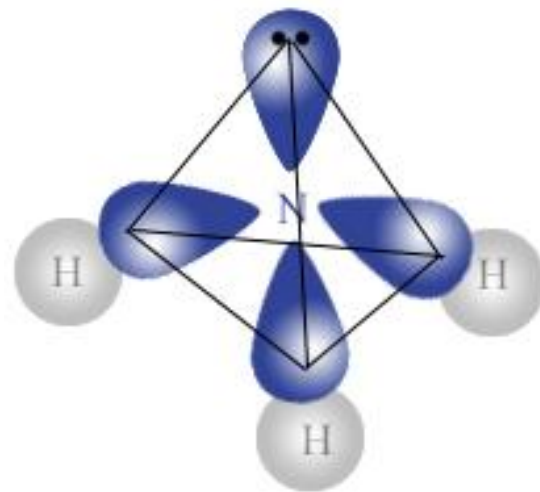
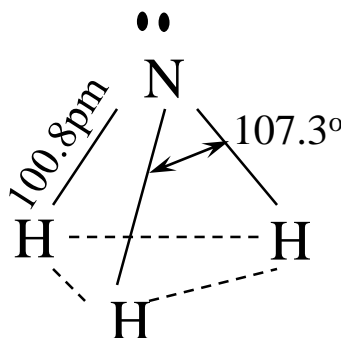
# 氮的氢化物

## 1. 氨及铵盐

### (1) 氨

#### 结构

N:  $sp^3$ 杂化  
三角锥形

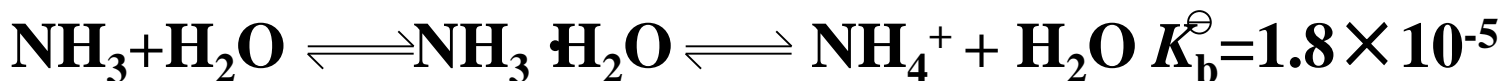


#### 物理性质

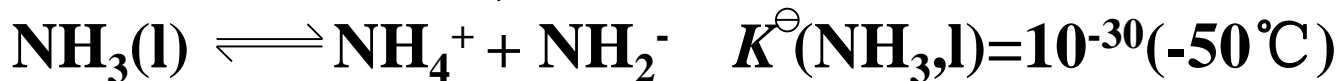
❖ 无色、有刺激性臭味的气体

❖ 常温加压易被液化, 有较大的蒸发潜热—制冷剂

❖ 易溶于水—28% ,  $16\text{mol L}^{-1}$ —氨水, 呈弱碱性



❖ 液氨为良好溶剂, 有微弱自离解

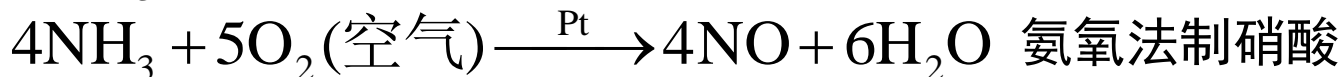
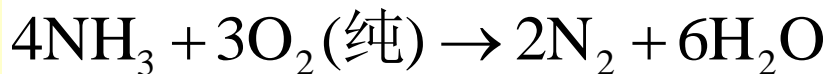


❖ 液氨是极性溶剂, 它可以溶解碱金属形成蓝色溶液



# 化学性质

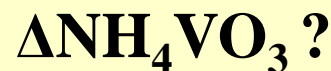
## 还原性



常温下，氨在水溶液中能被 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 等氧化



氨高温下，能还原某些氧化物及氯化物等  $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \xrightarrow{\Delta} 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



## 取代反应

氨分子中氢被其它原子或基团所取代：



## 配位反应

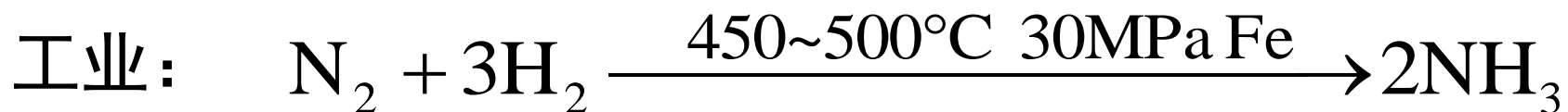
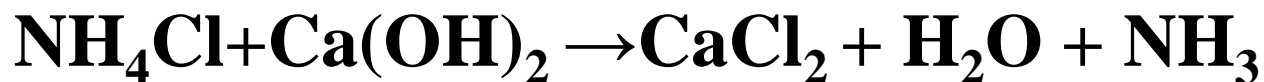
氨中氮上孤对电子—其它离子或分子形成共价配位键  
如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 都是氨配合物。

## 弱碱性

中和反应——相应铵盐

## NH<sub>3</sub>制备

实验室：



### (2) 铵盐

❖ 在晶型、颜色、溶解度等与钾盐类似  
常把铵盐与碱金属盐列在一起

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
r/pm	143	133

❖ 一般为无色晶体，易溶于水

❖ 固态铵盐加热易分解

——产物与酸根、温度有关

## 固态铵盐加热分解产物 ——酸根、温度有关

组成铵盐的酸	一般分解产物
挥发性酸	氨+相应酸
非挥发性酸	氨
氧化性酸	氮或氮氧化物

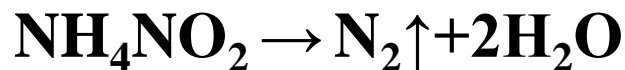
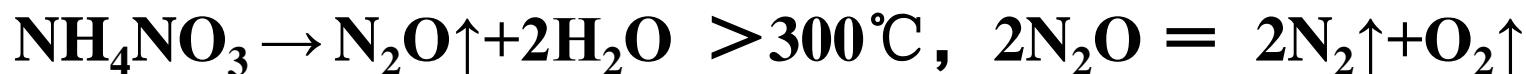
### 挥发性酸



### 非挥发性酸



### 氧化性酸

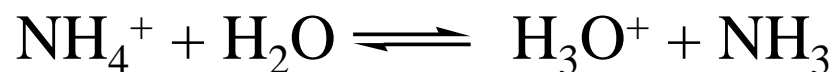


铵盐应存放在阴凉处，  
铵肥不能与碱性肥料  
混合使用



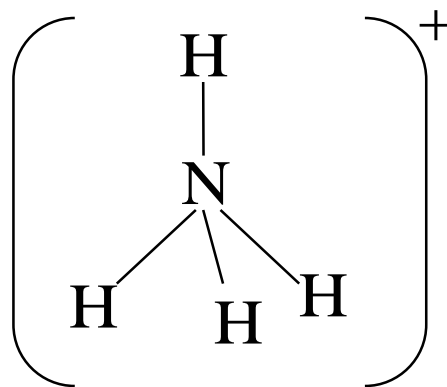


$\text{NH}_4^+$ 的水解:



$\text{NH}_4^+$ 的结构:

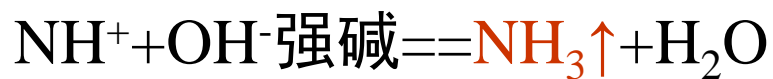
N:  $\text{sp}^3$ 杂化,  
正四面体



$\text{NH}_4^+$ 的鉴定:

❖ 气室法

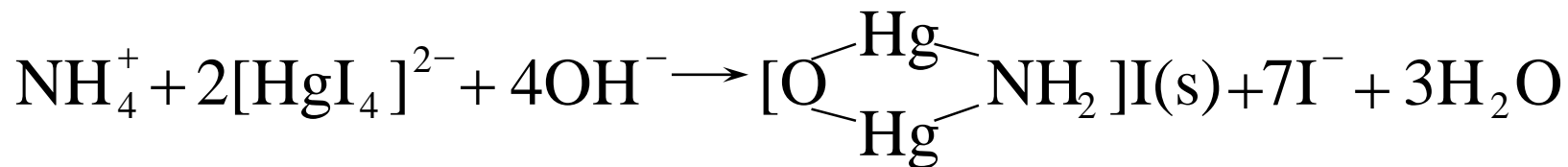
检验是否是铵盐的反应



石蕊红→蓝

pH试纸—碱

❖ Nessler试剂法 奈斯勒Nessler试剂:  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  与KOH混合溶液



现象: 无色溶液—红棕色沉淀

## 2. 氨的衍生物—联氨(肼) 羟氨 氢叠氮酸

### 联氨(肼) $\text{N}_2\text{H}_4$

#### 制备

以次氯酸钠氧化氨(氨过量), 得肼的稀溶液。



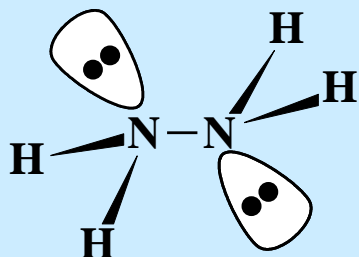
无水肼p461

#### 性质

**不稳定性—可燃性:** 分子结构中N都用  $sp^3$  杂化轨道成键。由于两对孤电子对的排斥作用, 使它们处于**反位**, 并使**N-N键的稳定性降低**, 因此稳定性 $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_3$ , 加热时便发生爆炸性分解。



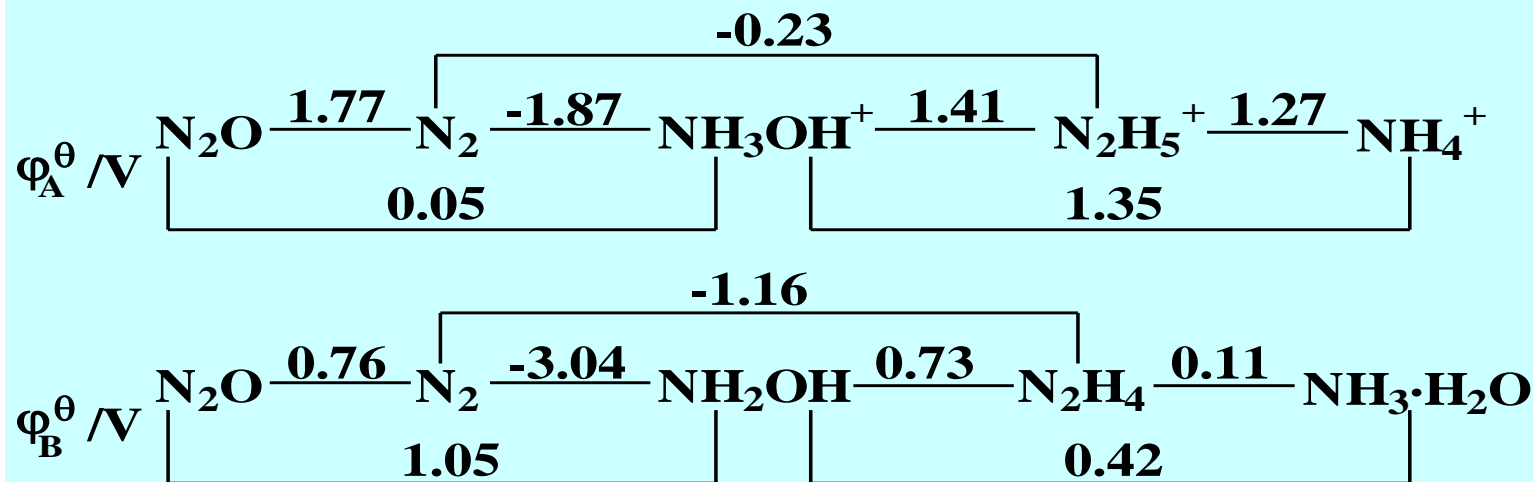
肼和其某些衍生物燃烧时放热很多, 可做为火箭燃料。



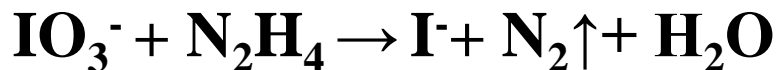
联氨分子

**二元弱碱性**, 碱性 $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_3$  :





**强还原性：**酸性条件下既是氧化剂又是还原剂,在中性和碱性溶液中主要做还原剂。能将 $\text{CuO}$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 还原，本身被氧化为 $\text{N}_2$



氧化剂不同， $\text{N}_2\text{H}_4$ 的氧化产物除了 $\text{N}_2$ ，还有 $\text{NH}_4^+$

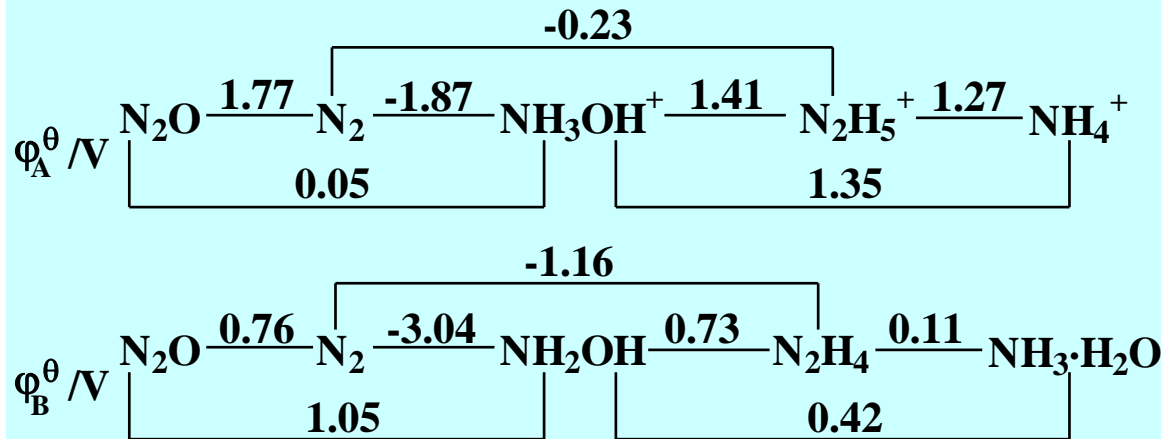


**配位性：** $\text{N}_2\text{H}_4$ 和 $\text{NH}_3$ 一样也能生成配位化合物

例如  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$ ， $[(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$ 等。

# 羟氨 (NH<sub>2</sub>OH)

常用的是其盐酸  
盐NH<sub>2</sub>OH·HCl。



**易分解：**羟氨--氨中一个氢被羟基取代，N的氧化态是-1，纯羟氨是无色固体，熔点305K，**不稳定**。 >288K分解



**易溶于水**，水溶液较稀 性质比较：

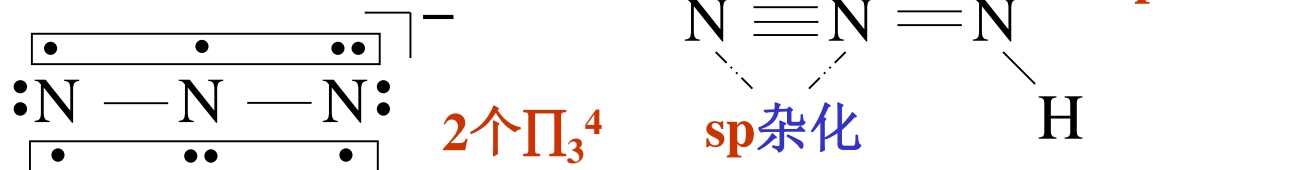
NH<sub>2</sub>OH+H<sub>2</sub> 弱碱性：NH<sub>3</sub> > 联氨 > 羟氨

**与酸形成盐**，[NH<sub>3</sub>OH] 还原性：NH<sub>3</sub> < 联氨 < 羟氨

**羟氨既有还原性又有氧化性** 热稳定性：NH<sub>3</sub> > 联氨 > 羟氨

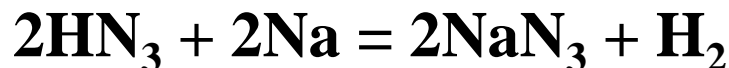
氨作还原剂的优点：具有还原性，不会给反应体系带来杂质。 氨与联氨(N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO)，

# 氢叠氮酸(HN<sub>3</sub>)



弱酸性

无色、高挥发性有刺激性气味的液体，水溶液(稳定)为一元弱酸 ( $K_a = 1.9 \times 10^{-5}$ )。与碱金属反应生成叠氮化物



易爆性

❖ 纯HN<sub>3</sub>不稳定，受热、撞击易爆炸(常用于引爆剂)

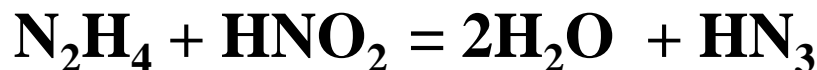
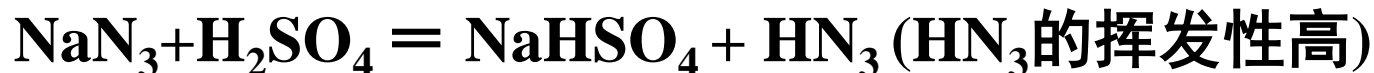


❖ Ag、Cu、Pb、Hg(雷管起爆剂)等的叠氮化物受热发生爆炸

活泼金属的叠化物，加热时不爆炸，分解为氮和金属。



制备

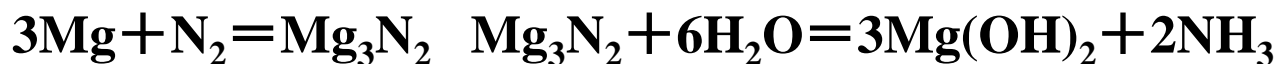


### 3. 氮化物



#### 离子型

IA、IIA族元素的氮化物属于**离子型氮化物**，可以在高温时由金属与 $\text{N}_2$ 直接化合，它们化学活性大，遇水即分解为氨与相应的碱：



#### 间充型

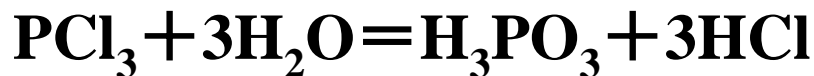
过渡金属的氮化物如 $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ ,  $\text{W}_2\text{N}_3$ , 氮原子填充在金属结构的间隙中(称为**间充型氮化物**, 不服从一般化合价定律), 具有金属的外形, 性质更稳定。化学性质稳定, 熔点高, 硬度大, 热稳定性高, 能导电, 用于作高强度材料。

#### 共价型

IIIA、IVA族的氮化物属于**共价型氮化物**,  $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 是固态的聚合物, 其中 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 为巨型分子具有金刚石型结构, 熔点很高(2273-3273K), 它们一般是绝缘体或半导体。

## 4. 氮的卤化物

非金属卤化物水解---强烈水解生成二种酸：



三氯化氮 $\text{NCl}_3$ 为黄色液体易发生爆炸分解；

$\text{NCl}_3$ 易水解： $\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HOCl}$

$\text{NF}_3$ 的分子结构与 $\text{NCl}_3$ 同，其中N原子也是采用 $\text{sp}^3$ 杂化轨道成键，其上有一对孤对电子。然而：

1 由于F原子的电负性较大，使得 $\text{NF}_3$ 的碱性(给电子性)比 $\text{NCl}_3$ 小，因而亲电水解很难发生；

2 由于N是第二周期元素，只有4个价轨道(没有d轨道)，不可能有空轨道接受水的亲核进攻；

3 N—F键的键能比N—Cl键的键能大，不容易断裂。

——这些原因决定了 $\text{NF}_3$ 不会发生水解作用

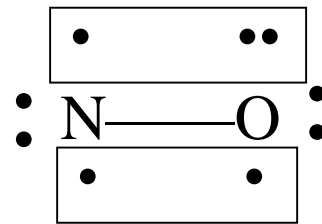
## 5. 氮的含氧化合物

### 氮的氧化物

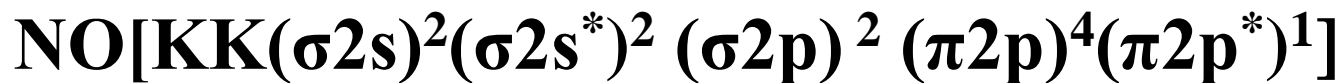
名称	化学式	状态 (颜色)	化学性质	用途
氧化二氮	$\text{N}_2\text{O}$	气(无)	稳定	笑气、麻醉剂
一氧化氮	$\text{NO}$	气(无) 固、液(蓝)	反应性能 稳定	易配位NO在人体中有独特功能
三氧化二氮	$\text{N}_2\text{O}_3$	液(蓝)	室温下分解为 $\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}$	
二氧化氮	$\text{NO}_2$	气(红棕)	强氧化性	有毒 $\text{NO}_2$ , 混合酸酐
四氧化二氮	$\text{N}_2\text{O}_4$	气(无)	强烈分解为 $\text{NO}_2$	
五氧化二氮	$\text{N}_2\text{O}_5$	固(无)	不稳定	固 $[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$ 离子型 (m. p32℃), 气相不稳定



NO



## NO的结构



N原子采取sp 杂化，形成一个σ键，一个π键和一个三电子π键。N的氧化数为+2。NO共有11个价电子，全部成对是不可能的，因此**NO是一个奇电子分子，顺磁性**

## NO的性质

❖ 无色，微溶于水，空气中极易与**氧气反应**生成NO<sub>2</sub>

❖ **氧化剂反应**

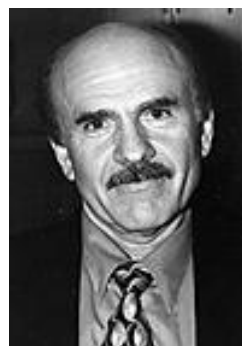


❖ 溶液中容易与金属离子生成配合物。



❖ C、Ni、Fe加热可将NO还原成 $N_2$ ，Pt存在下 $H_2$ 可将NO还原为 $NH_3$

❖ 单电子化合物：容易生成 $NO^+$  (亚硝酰离子)；低温下NO容易形成梯形二聚体 $N_2O_2$  (p464，常温缔合不明显)

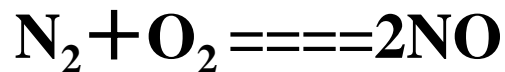


1992年molecular of the year ——NO

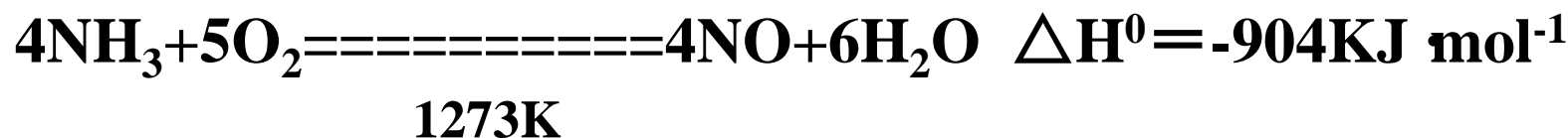
Murad等3位最早提出NO在人体中有独特功能(神经传递起关键作用)，近年来此领域研究有很大进展。3位获1998年Nobel医学和生理学奖

## 工业制法

电弧



Pt-Rh催化剂



## 实验室法

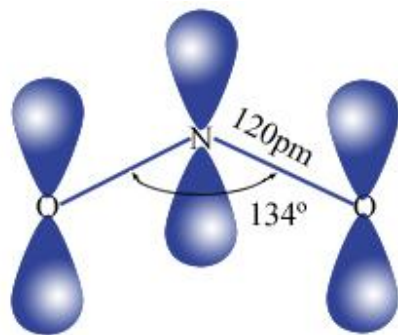


## NO<sub>2</sub>的实验室制备



## 结构：

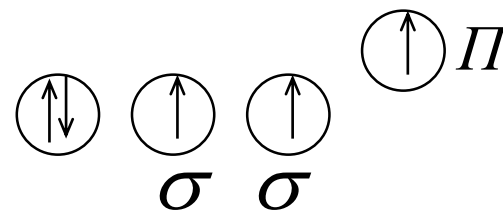
N 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>—2.5对~3对—sp<sup>2</sup>（键角大小）——判断Π



(a) 3 个 p 轨道



(b)  $\Pi_3$



## 性质：

① 有毒，有特殊臭味的红棕色气体

②  $2\text{NO}_2(\text{红棕色}) \xrightleftharpoons[140^\circ\text{C}]{\text{冷却}} \text{N}_2\text{O}_4(\text{无色})$

NO<sub>2</sub>混合酸酐  
工业制HNO<sub>3</sub>

③ 溶于水  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{热}) \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$

④ 用碱吸收  $\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

⑤ NO<sub>2</sub>是一种强氧化剂。碳、硫、磷等在NO<sub>2</sub>中容易起火燃烧，它和许多有机物的蒸气混合可形成爆炸性气体。

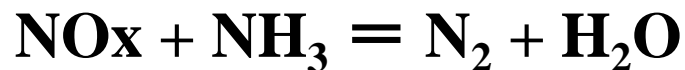
⑥ 单电子化合物——二聚、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(硝酰阳离子)

# 氮氧化物与环境

- ❖ 氮氧化物 $\text{NO}_x$ ——工业尾气中含有多种氮的氧化物（主要指 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ）——酸雨、**光化学烟雾**
- ❖ 光化学烟雾——氮氧化物+烃类+阳光照射  
产生一系列复杂的光化学反应——一次+二次污染物  
——刺激性的浅蓝色烟雾



其处理方法为通入适量氨气：



## 亚硝酸

## 亚硝酸及其盐

❖  $\text{HNO}_2$  中强酸,  $K=5.1 \times 10^{-4}$

❖ 等摩尔  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  与冰水反应得到亚硝酸



❖ 不稳定——容易分解(仅存在于冷的稀溶液中)

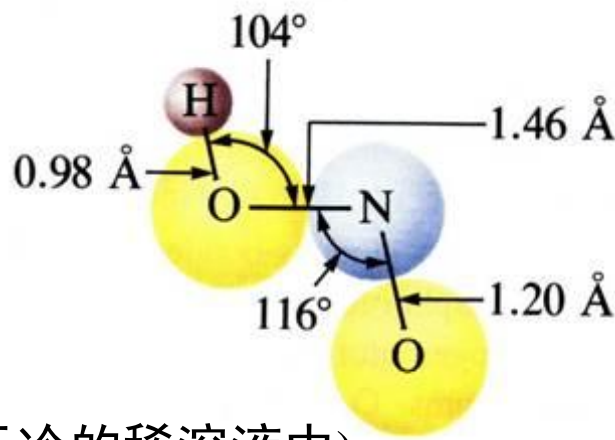
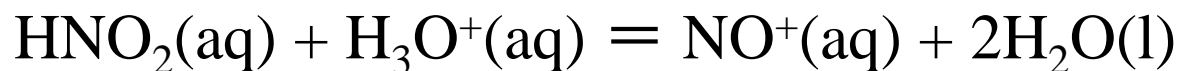


❖ 氧化性还原性——兼具氧化性、还原性, 但以氧化性为



为什么更多是用做氧化剂?

因为作为氧化剂的反应速率往往快于发生歧化反应的速率, 而且提高溶液的酸性能促进对其他物种的氧化, 据认为这是由于浓度较高的  $\text{H}_3\text{O}^+$  将其转化为  $\text{NO}^+$ :



# 亚硝酸盐

重要的盐：亚硝酸钠、钾，主要用于有机合成和染料工业

❖ 亚硝酸盐比较稳定： $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

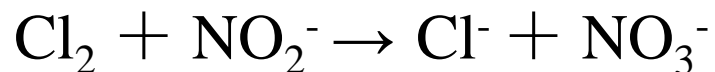
（可用NaOH或Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>吸收合成HNO<sub>3</sub>的尾气）

❖ 绝大多数亚硝酸盐易溶，但AgNO<sub>2</sub>难溶(淡黄)，均有毒，强致癌物质。

❖ 氧化性还原性——亚硝酸盐的热稳定性较强，兼具氧化还原性  
酸介质中作氧化剂，碱介质中作还原剂。

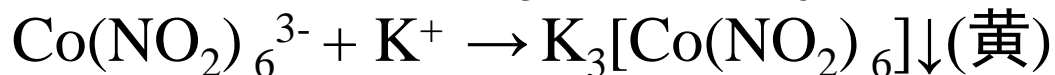
氧化剂：碘量法测NO<sub>2</sub><sup>-</sup>含量—— $\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

还原剂：遇到高锰酸钾、次氯酸时体现还原性



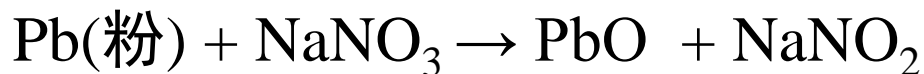
❖ 很强的配位能力，有两种配位方式：—ONO<sup>-</sup> —NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

如六硝基合钴酸钠Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]常用于鉴定钾离子：

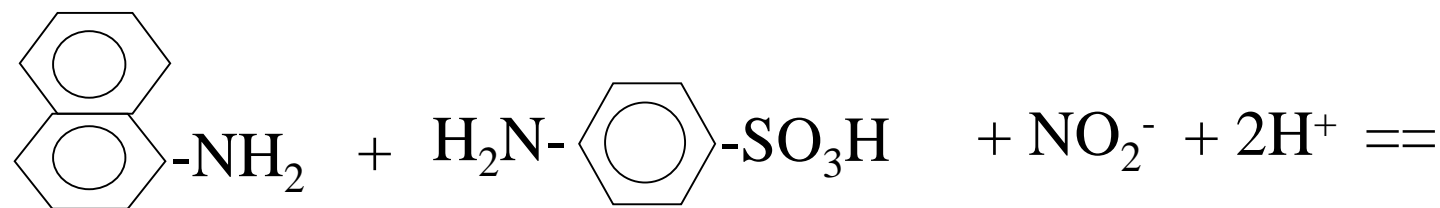


## 亚硝酸盐的制备

亚硝酸盐具有很高的热稳定性，可用金属在高温下还原硝酸盐的方法来制备亚硝酸盐：



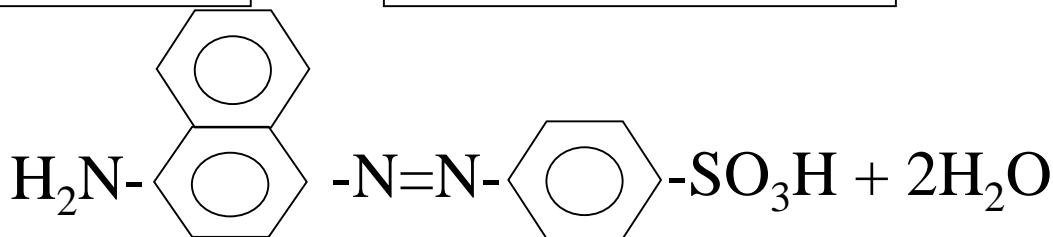
$\text{NO}_2^-$  离了的特征(鉴定)反应：



$\alpha$ -萘胺

对—氨基苯磺酸

醋酸酸化



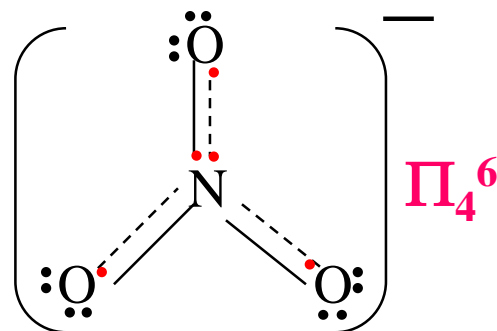
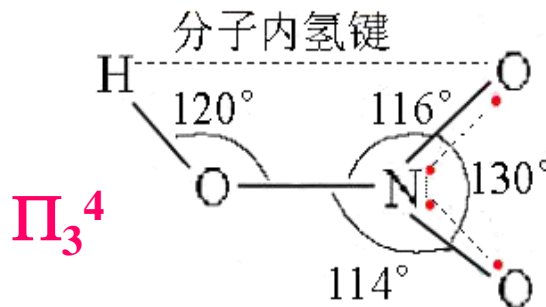
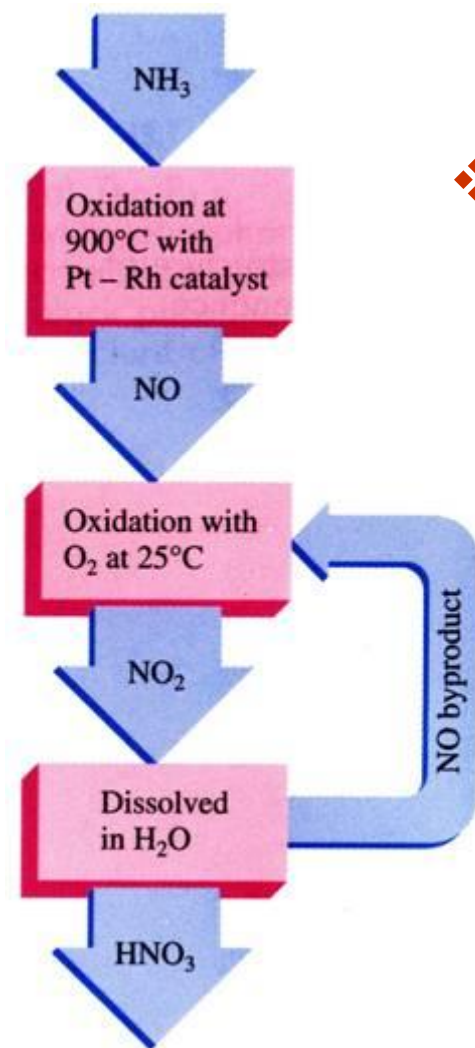
红色偶氮物



# 硝酸及其盐

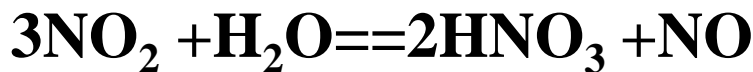
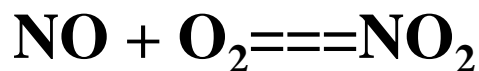
## ❖ 硝酸分子、酸根离子结构

### 硝酸



## ❖ 制备方法

Pt-Rh 催化剂



实验制法:



此法制得的硝酸含 $\text{HNO}_3$ 约50%，若得高浓度的酸，在稀 $\text{HNO}_3$ 中加浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为吸水剂，蒸馏

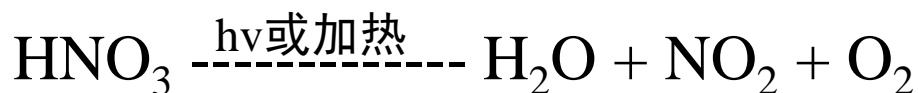
# 硝酸

## 强酸性

硝酸是三大强酸之一，具有挥发性，市售硝酸的浓度为68-70%，约 $16\text{ mol L}^{-1}$ 。

## 热不稳定性

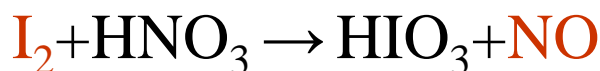
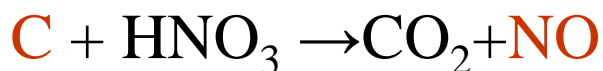
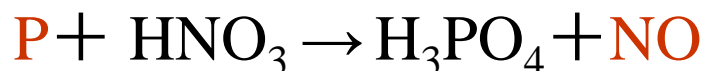
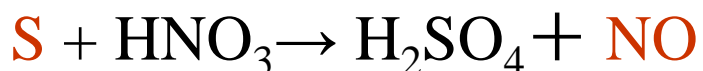
比亚硝酸稳定，但光、热都能促使其分解：



## 强氧化性

纯硝酸是无色液体，但通常浓硝酸都会因分解生成 $\text{NO}_2$ 而使溶液呈现棕黄色，它容易捕抓电子

$\text{NO}_2 + \text{e}^- = \text{NO}_2^-$      $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_2$      $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$   
所以在氧化还原反应中， $\text{NO}_2$ 起了催化作用。由于金属中存在自由电子，捕抓很容易，故金属与浓硝酸的反应，产物总是 $\text{NO}_2$ 。  
与非金属(不易给出电子)作用时还原产物往往是 $\text{NO}$



# 强氧化性

1. 遇酸不反应, 如Au、Pt
2. 遇冷浓硝酸钝化, 如Fe、Al、Cr(装盛)
3. 遇冷、稀硝酸反应, 生成硝酸盐和氢气(不纯), 如Mg、Zn
4. 生成金属硝酸盐、氮的氧化物或铵盐:



HNO <sub>3</sub>		浓	稀	极稀
金属	活泼金属	金属硝酸盐+NO <sub>2</sub>	金属硝酸盐+N <sub>2</sub> O	金属硝酸盐+NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
	不活泼金属	金属硝酸盐+NO <sub>2</sub>	金属硝酸盐+NO	—
	Sn、W、Sb等	难溶氧化物+NO <sub>2</sub>	—	—
	Au、Pt、Ir等	不反应(能与王水? 反应)		
	Fe、Al、Cr等	在冷浓HNO <sub>3</sub> 中钝化		

## 规律:

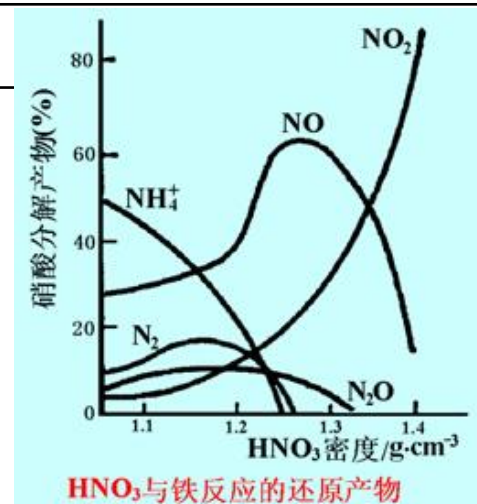
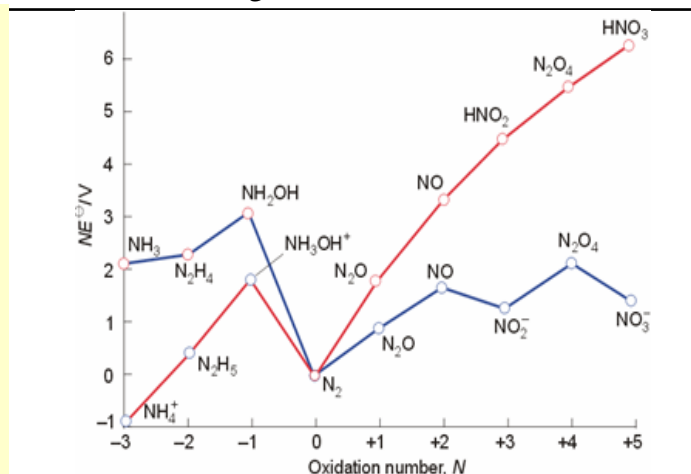
HNO<sub>3</sub>被还原产物取决于:

a. 金属还原性强弱:

还原性↑被还原程度↑

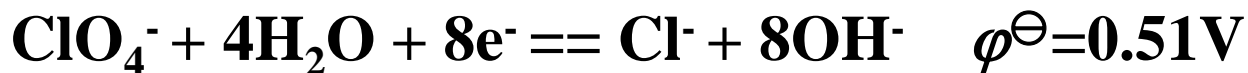
b. HNO<sub>3</sub>的浓度:

硝酸越稀, 被还原程度↑



# 含氧酸的氧化性比较

- ❖ 浓酸氧化性强—浓  $\text{HNO}_3 >$  稀, 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4 >$  稀
- ❖ 对同一元素来说, 一般是低氧化态弱酸的氧化性强于稀的高氧化态的强酸。如  $\text{HNO}_2$  强于稀的  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  强于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。这是因在弱酸分子中存在着  $\text{H}^+$  离子对含氧酸中心原子 R 的反极化作用, 使 R-O 键易断裂。从而使酸的氧化性增强。
- ❖ 至于  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  等离子在酸性介质中比在碱性介质中强, 是由于在酸性溶液中有较高的  $\text{H}^+$  离子。



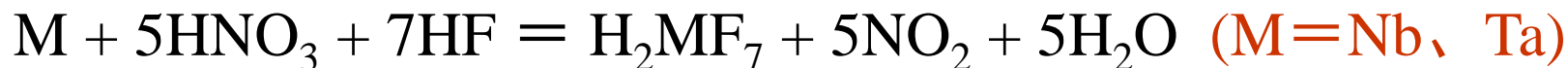
## 重要的混酸

❖ 王水  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  ( $V/V=1:3$ ) 它具有强氧化性 ( $\text{HNO}_3$ ) 和强配位性 ( $\text{Cl}^-$ ), 所以能溶解  $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$  等



用王水洗涤玻璃仪器的效果很好, 因王水不稳定, 要现用现配

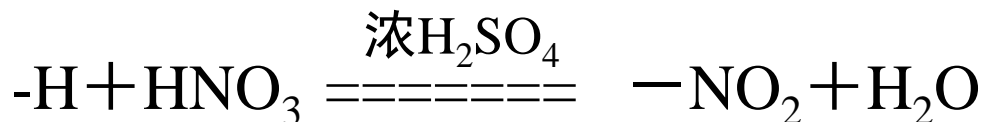
❖  $\text{HNO}_3$  (浓) +  $\text{HF}$  (强酸性、强氧化性、强配位性  $\text{F}^-$ )



❖  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (浓) +  $\text{HNO}_3$  (浓) 硝化剂

## 硝化反应——有机化学的一类重要反应

用硝酸在有机物中引入  $-\text{NO}_2$  基团 (硝基、多为黄色) 取代  $\text{H}$  原子的反应称硝化反应, 在硝化反应中, 通常用浓硫酸吸收反应中生成的水。



# 易溶于水

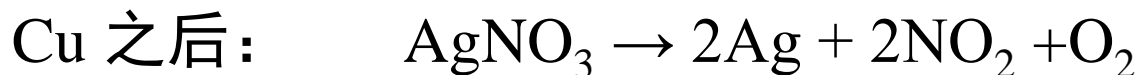
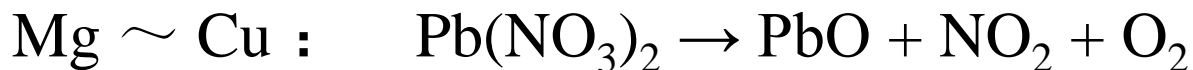
# 硝酸盐

## 氧化性

- ❖ 水溶液在酸性条件下才有氧化性， $C(H^+) \uparrow$  氧化性  $\uparrow$
- ❖ 固体在高温时有氧化性

## 热不稳定性

- ❖ 高温下显示氧化性，所有金属硝酸盐加热分解都产生  $O_2$



<u>K</u>	<u>Na</u>	Mg	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	<u>Hg</u>	<u>Ag</u>	<u>Au</u>
亚硝酸盐		金属氧化物 (结晶水盐先分解为碱式盐)								金属单质		

? 分解方式——与分解温度下相应亚硝酸盐和氧化物的热稳定性有关

- ❖  $NH_4NO_3$  的热分解属氮自身的低氧化态物种与高氧化态物种之间的氧化还原反应:  $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$



总结可以区别 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的方法？

1. 硝酸银法： $\text{NO}_2^-$   $\xrightarrow{+\text{AgNO}_3\text{溶液}}$   $\text{NO}_3^-$  { 有黄色沉淀  
无色溶液

2. 氧化性 KI 法： $\text{NO}_2^-$   $\xrightarrow{\text{醋酸酸化}+\text{KI}}$   $\text{NO}_3^-$  { 有棕色 $\text{I}_2$ 生成  
无反应者

3. 还原性  $\text{KMnO}_4$  法： $\text{NO}_2^-$   $\xrightarrow{\text{硫酸酸化}+\text{KMnO}_4}$   $\text{NO}_3^-$  { 褪色  
无褪色

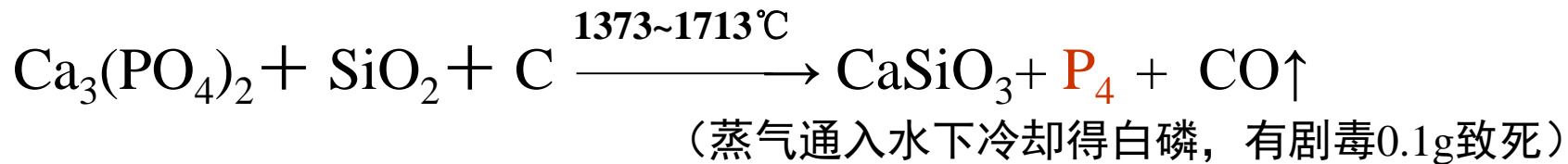
4. 棕色环  $\text{FeSO}_4$  法： $\text{NO}_2^-$   $\xrightarrow{\text{硫酸酸化}+\text{FeSO}_4}$   $\text{NO}_3^-$  { 呈棕色溶液为 $\text{NO}_2^-$   
 $\text{NO}_3^-$ 呈棕色环

## 14. 3磷及其化合物 Phosphorous and Compounds of Phosphorous

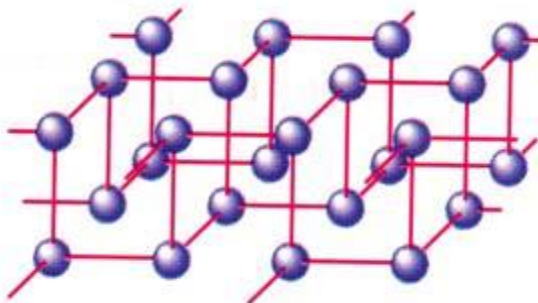
磷的主要矿石：磷酸钙矿  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  磷灰石  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$

磷

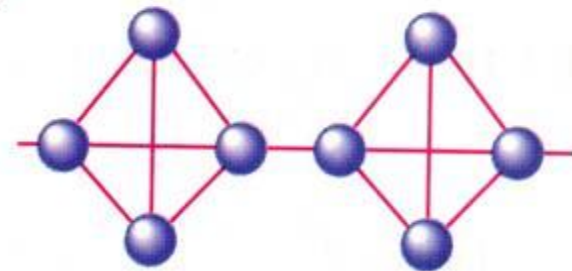
制备：用碳粉还原磷矿石和石英砂的混合物



White phosphorus



Black phosphorus



Red phosphorus

白磷  $\xrightarrow[\Delta]{\text{隔绝空气}}$  黑磷,  $\Delta H_m^\theta = -39\text{kJ mol}^{-1}$ , 最稳定, 无毒

白磷  $\xrightarrow{\text{高压加热}}$  红磷,  $\Delta H_m^\theta = -18\text{kJ mol}^{-1}$ , 介稳状态





用 C 还原  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  制备  $\text{P}_4$  时，为什么还要  $\text{SiO}_2$  参加反应？

---

❖ 单独的还原反应  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} \rightarrow \text{CaO} + \text{P}_4 + \text{CO}$ ，在  $25^\circ\text{C}$  时的  $\Delta G^\theta = 2805 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，即便在  $1400^\circ\text{C}$  时， $\Delta G^\theta = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$  仍大于零？？。

❖ 反应  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$  (造渣反应) 在  $25^\circ\text{C}$  和  $1400^\circ\text{C}$  时  $\Delta G^\theta$  均小于零。

❖ 上述两个反应加和——总反应的  $\Delta G^\theta$  在  $25^\circ\text{C}$  和  $1400^\circ\text{C}$  时分别为  $2252 \text{ kJ mol}^{-1}$  ？？和  $-432.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ？？。高温 (电弧炉) 中原来不能进行的反应就能进行了。

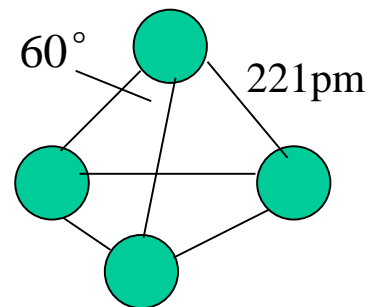
注意耦合反应在无机制备化学中的应用！



$\text{N}_2$  和  $\text{P}_4$  是同一族元素，为什么它们单质的化学性质差别很大， $\text{N}_2$  很不活泼而  $\text{P}_4$  却很活泼？

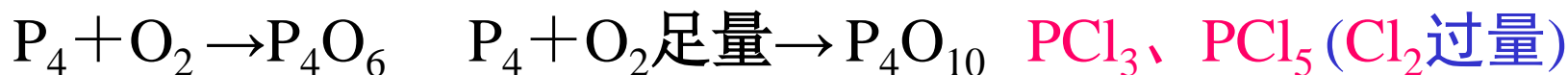
❖  $\text{N}_2$  分子：三重键键合，这就决定了它化学性质不活泼。

❖ 第三周期P，半径较大，不易形成多重键。在  $\text{P}_4$  中四个P原子通过单键相互键合而成**四面体结构**。其中P-P-P的键角只能是 $60^\circ$ ，比纯 P 轨道形成的键角( $90^\circ$ )小得多(实际上  $\text{P}_4$  分子的P-P键还含有2 %的 s、d 轨道成分)。可见 P-P 键是受张力作用而弯曲的键，张力能量是 $95.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，使 P-P的键能只有 $201 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，比  $\text{N}\equiv\text{N}$  的键能 $942 \text{ kJ mol}^{-1}$  小得多，因此  $\text{P}_4$  分子反应活性很高。



## 磷的性质——单质磷以其还原性为特征

❖ 可在空气中燃烧，与硫、卤素激烈反应

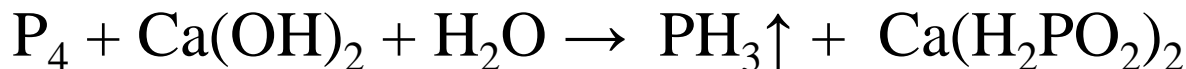
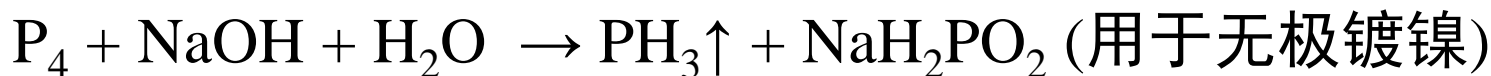


❖ 在水溶液  $\text{P}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$

❖ 能将某些盐中的金属离子（如  $\text{Au}^{3+}$ ， $\text{Ag}^+$ ， $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$  等）还原为金属。



❖ 在热浓碱液中的歧化反应：

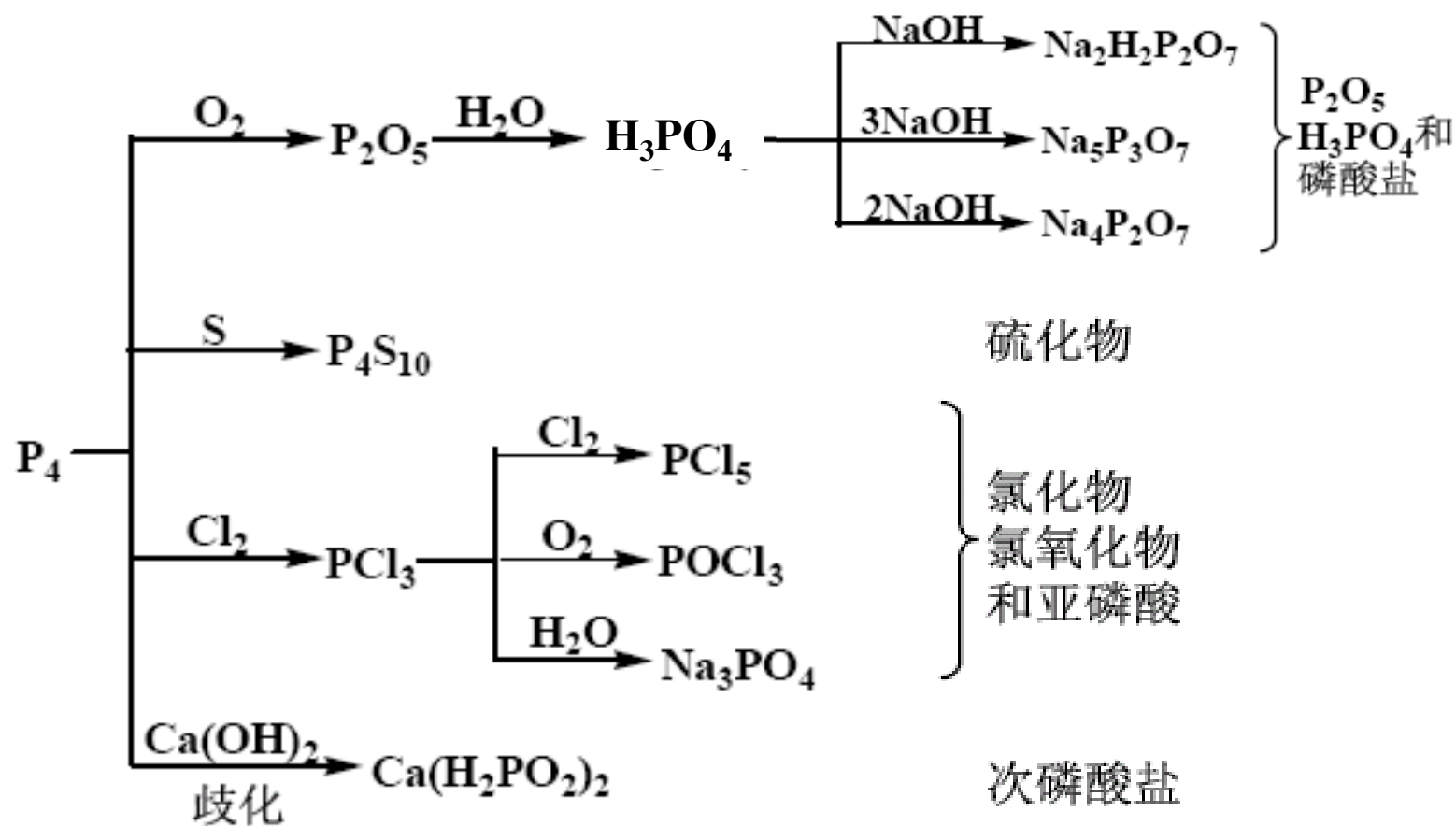


磷化氢  $\text{PH}_3$  (磷) 在空气中会自燃

❖ 白磷可以直接被氢气还原生成磷  $\text{P} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{PH}_3$

❖ 白磷与硝酸反应  $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}\uparrow$

## 重要无机磷化学品的合成路线

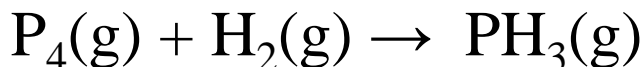
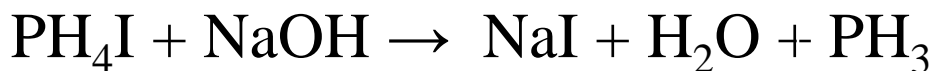
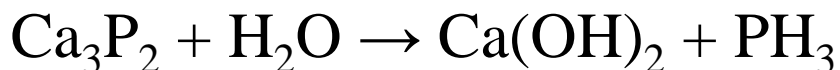
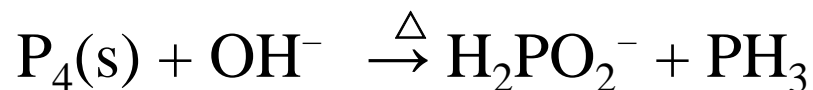


# 磷的氢化物、卤化物和硫化物<sub>p459</sub>

氢化物  $\text{PH}_3$ 、 $\text{P}_2\text{H}_4$ 、 $\text{P}_{12}\text{H}_{16}$ 等，最重要是磷



制备反应



性质：

❖ 磷是无色、有类似大蒜臭味的气体，剧毒，空气中易燃

❖  $\text{PH}_3$ 及其衍生物 $\text{PR}_3$ 配位性：配位能力比 $\text{NH}_3$ 或胺强得多



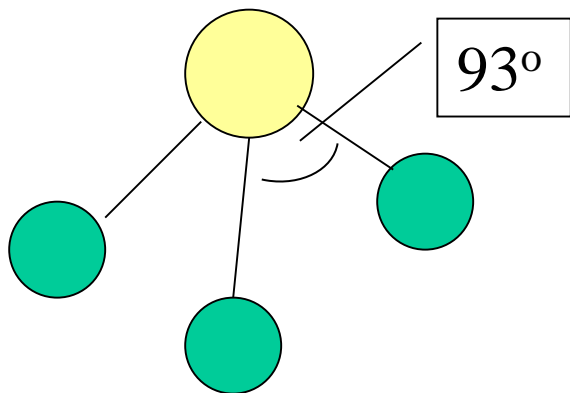
❖ 强还原剂：还原性比氨强，能从溶液中还原 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、

$\text{Hg}^{2+}$ 为金属





PH<sub>3</sub>的分子结构应当是什么形状的？



有些书中说它是  
纯p轨道成键



与NH<sub>3</sub>比较？

碱性： NH<sub>3</sub>>PH<sub>3</sub>

溶解性： NH<sub>3</sub>>PH<sub>3</sub>

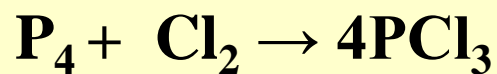
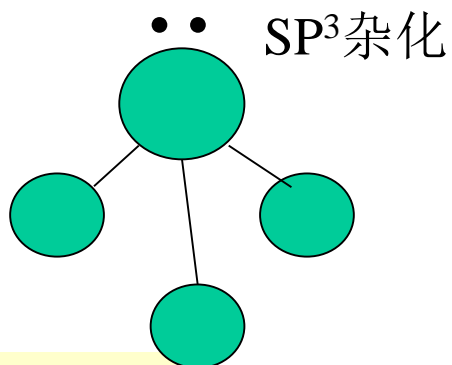
还原性： NH<sub>3</sub><PH<sub>3</sub>

配位性： NH<sub>3</sub><PH<sub>3</sub>

# 磷的卤化物 $PX_3$ 、 $PX_5$ ，最重要磷 $PCl_3$ 、 $PCl_5$

## 分子结构

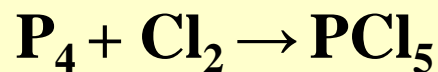
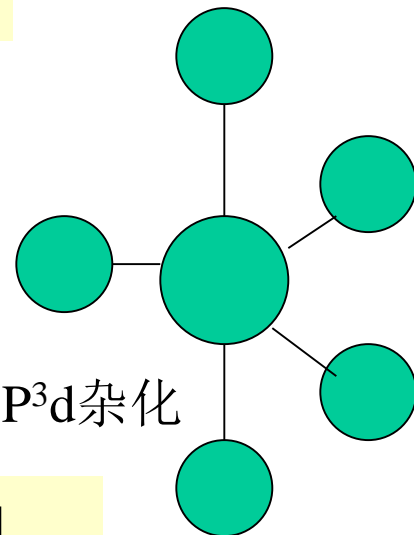
$PCl_3$   
三角锥体



气态或液态

$PCl_5$   
三角双锥体

$SP^3d$ 杂化



## $PX_3$ 和 $PX_5$ 某些性质

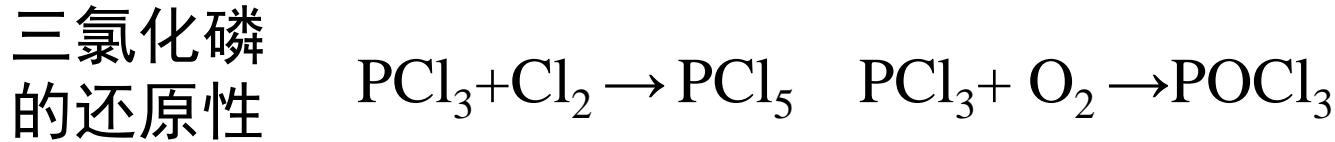
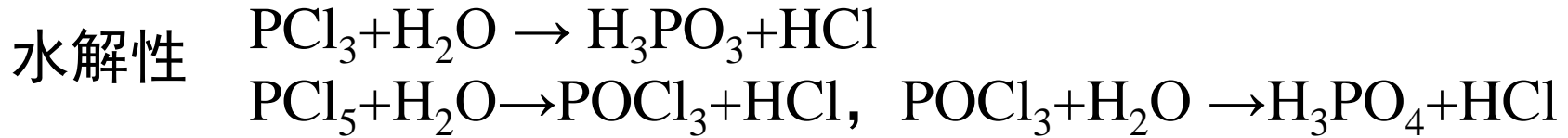
化合物	沸点/K	熔点/K	$\Delta_f H_m^\theta / KJ \text{ mol}^{-1}$
$PF_3$	171.5	121.5	
$PCl_3$	349	161.2	-339(l)
$PBr_3$	446	233	-199(l)
$PI_3$		334	-45.6(s)
$PF_5$	198	190	
$PCl_5$	433升华		-463(s)
$PBr_5$	分解	373	-280(s)
$PI_5$	未知		

( $r_P$ 不大而 $r_I$ 大, P原子周围容纳不下I,或I易变形)

$PCl_5$  **固态**  
为正四面体  
 $[PCl_4]^+$  和正八  
面体  $[PCl_6]^-$  **离**  
**子晶体**

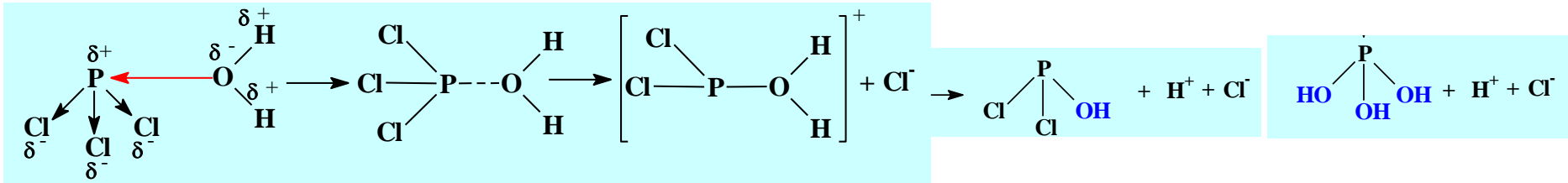
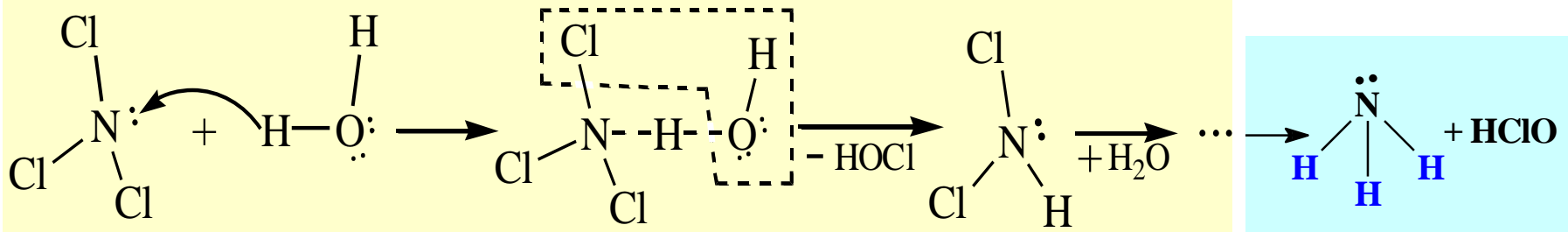


# 卤化磷化学性质



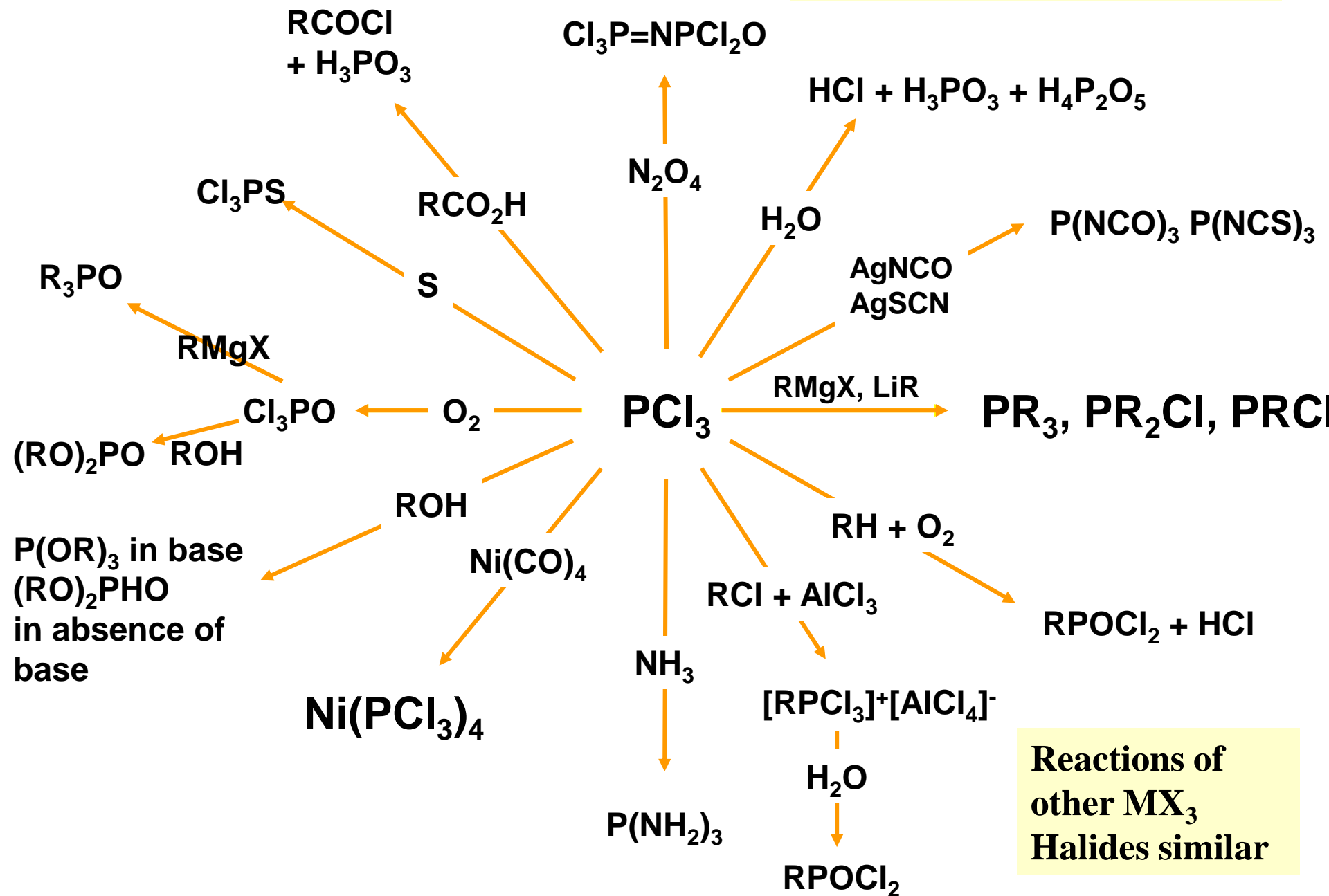
$\text{PCl}_3$ 的水解与 $\text{NCl}_3$ 的水解有什么不同?

N的电负性(3.04)比Cl(3.16)略小,但由于N原子半径小,它与质子结合的能力比氯原子强,所以水解中是N夺取质子:



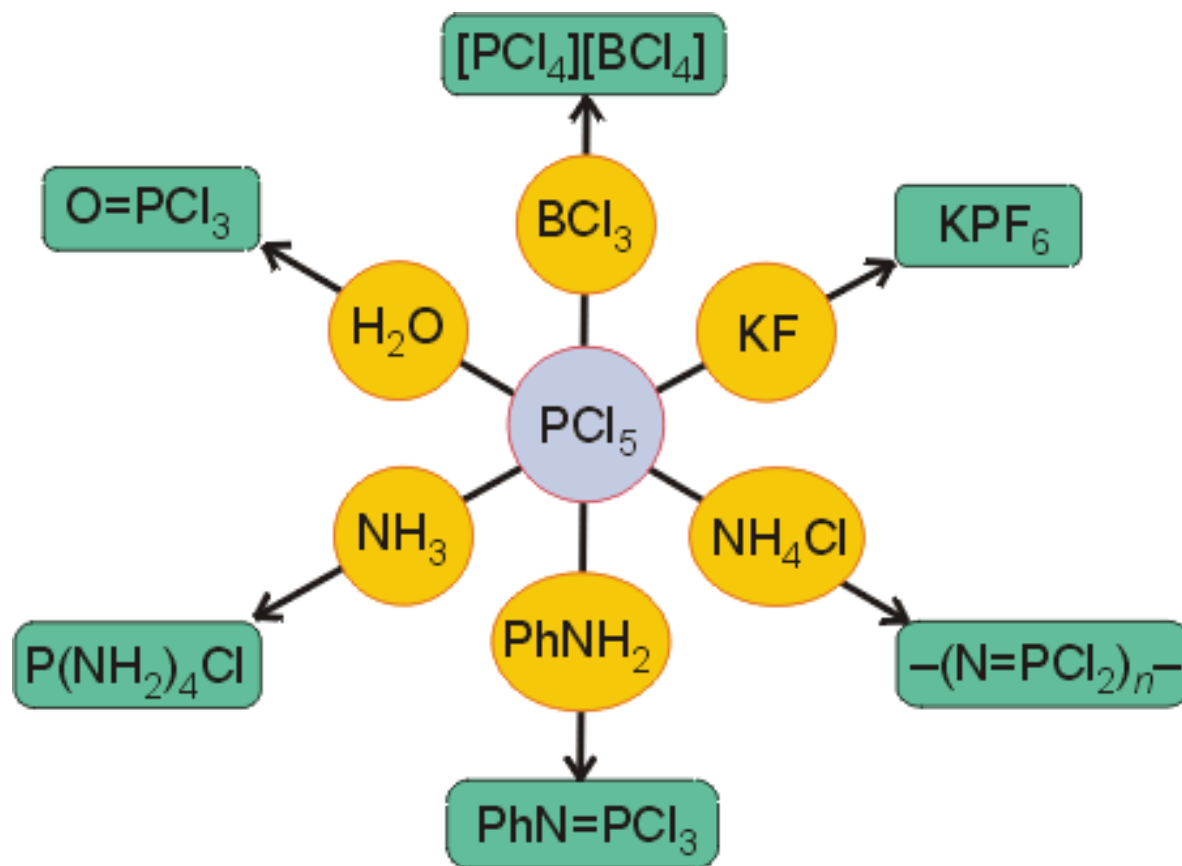


# Reactions of $\text{PCl}_3$



Reactions of  
 other  $\text{MX}_3$   
 Halides similar

## Reactions of $\text{PCl}_5$



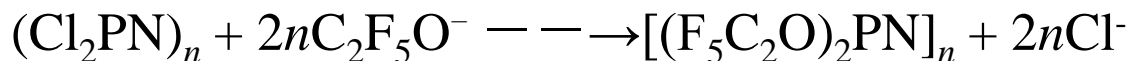
磷的硫化物  $\text{P}_4\text{S}_3$ 、 $\text{P}_4\text{S}_5$ 、 $\text{P}_4\text{S}_7$ 、 $\text{P}_4\text{S}_{10}$  p477

# 磷氮烯和聚磷氮烯无机高分子

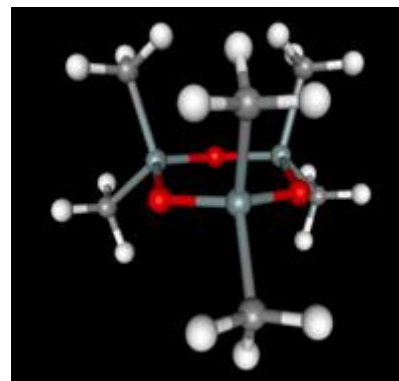
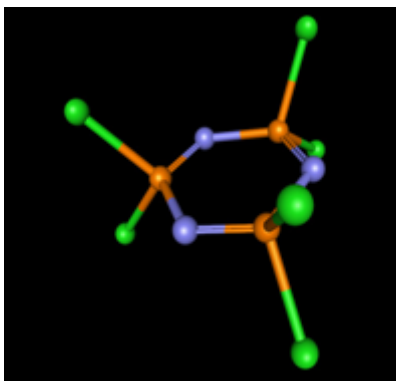
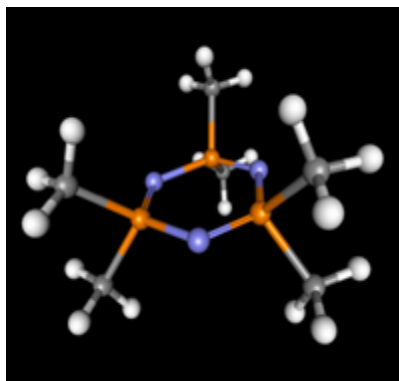
氮与磷形成一类叫**磷氮烯**的化合物，它们是由  $R_2PN$  单元组成的键状和环状化合物。环状二氯磷氮烯是制备复杂磷氮烯的原料



三聚物加热到  $290^\circ C$  变成聚磷氮烯，并可通过下述反应获得非常稳定的材料：



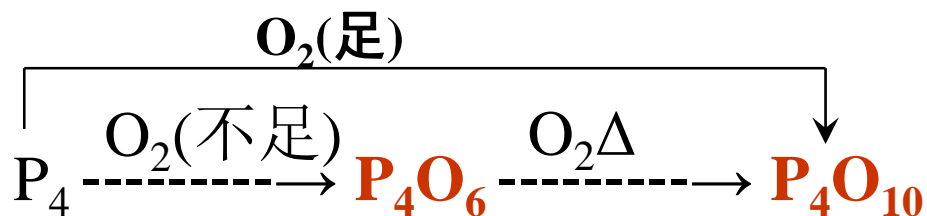
像硅酮橡胶一样，聚磷氮烯在低温下仍能保持其弹性，这是因为 P-N-P 基团和它的等电子基团 Si-O-Si 一样具有很高的柔韧性。



你能找到这几个化合物之间的关联吗？

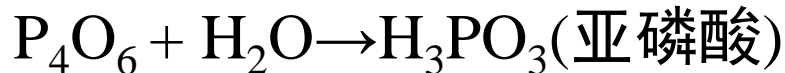
## 磷的氧化物

## 磷的氧化物、含氧酸及其盐p477



❖均易于与水反应

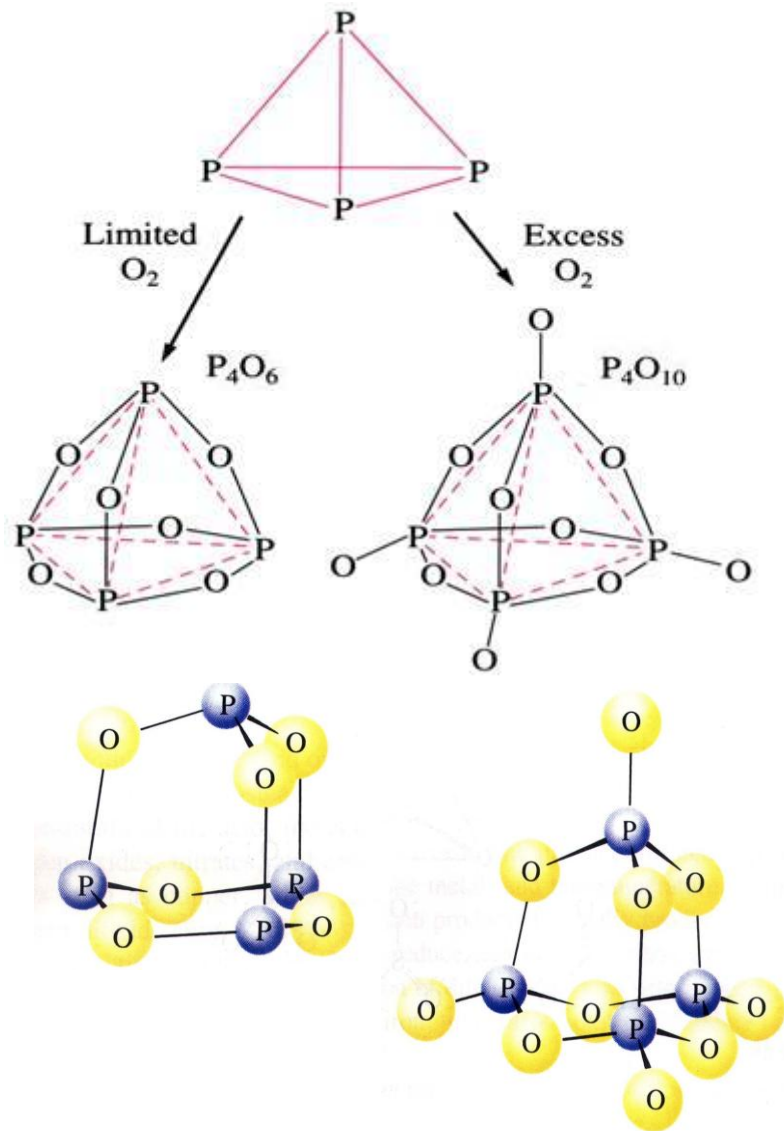
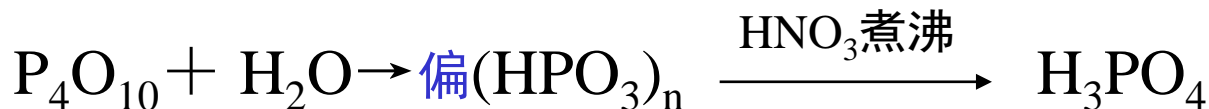
### $\text{P}_4\text{O}_6$



强毒性、易溶于有机溶剂(非极性)

### $\text{P}_4\text{O}_{10}$

五氧化二磷与水作用激烈，放出大量热，生成P(V)的各种含氧酸p478



## ❖ $P_4O_{10}$ 与水反应

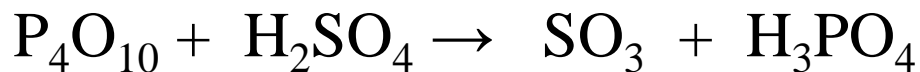
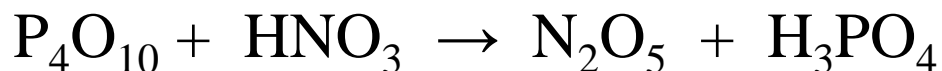
## $P_4O_{10}$ 性质

❖  $P_4O_{10}$  为白色粉末状固体，熔点693K，573K时升华。是最常用的一种高效率的干燥剂。

几种常用干燥剂的干燥效率/298K

干燥剂	$CaCl_2$	$CaO$	$NaOH$	浓 $H_2SO_4$	硅胶	$P_4O_{10}$
水蒸气含量/ $g\ m^{-3}$	0.34	0.20	0.16	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-5}$

❖  $P_4O_{10}$  甚至可以夺取酸中的  $H_2O$ :



❖ 能与醇发生酯化反应



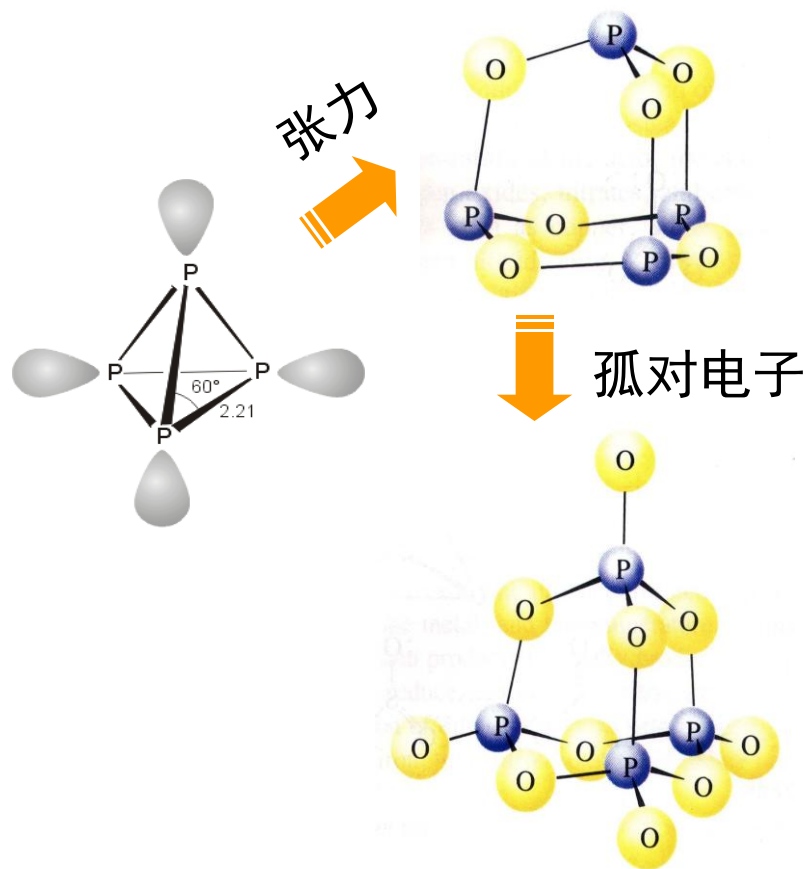
❖ 用途：干燥剂、生产生物玻璃p461



为什么磷的氧化物是 $P_4O_6$ 和 $P_4O_{10}$ ，而不是 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ ？

与 $P_4$ 的含有**张力键**有关， $P_4$ 分子中 P 原子的配位数为3，但P上还保存一对**孤对电子**。

$P_4O_6$ 形成是 P-P 键在  $O_2$  分子进攻下断开而形成 P-O-P 键；  
 $P_4O_{10}$ 是在 $O_2$ 供应充分时， $P_4O_6$ 的 P上孤对电子易配位到 O 原子上的缘故。



与氮氧化物不同，**四面体方式成键**是磷氧化物特点

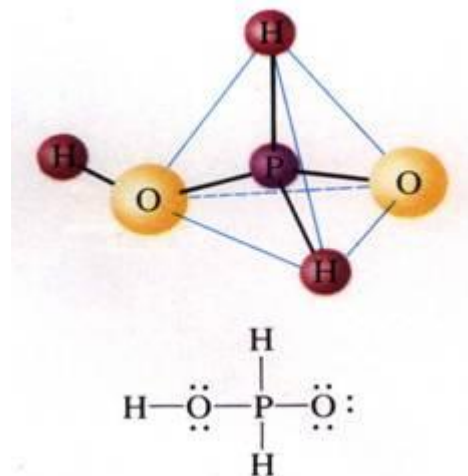
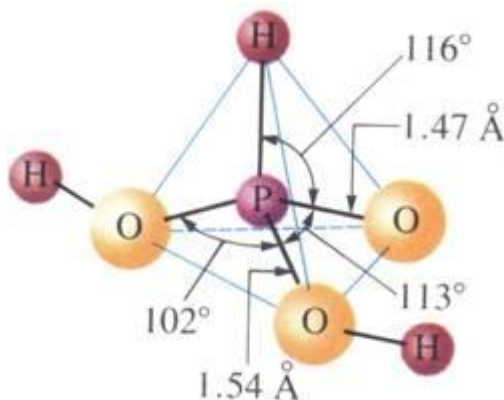
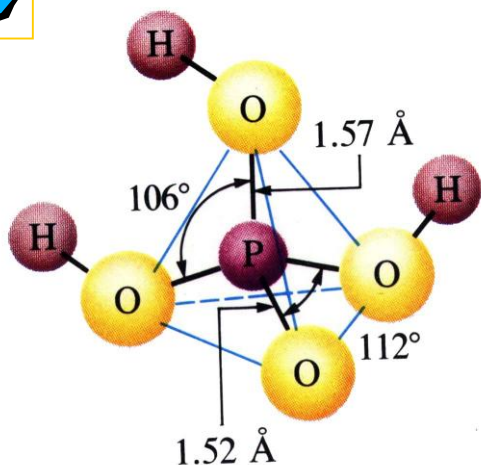
# 磷的含氧酸及其盐

❖命名：含水量： 1正酸－1分子 $\text{H}_2\text{O}$ ＝偏...酸  
2正酸－1分子 $\text{H}_2\text{O}$ ＝焦...酸  
氧化态：高...酸 ...酸 亚...酸 次...酸

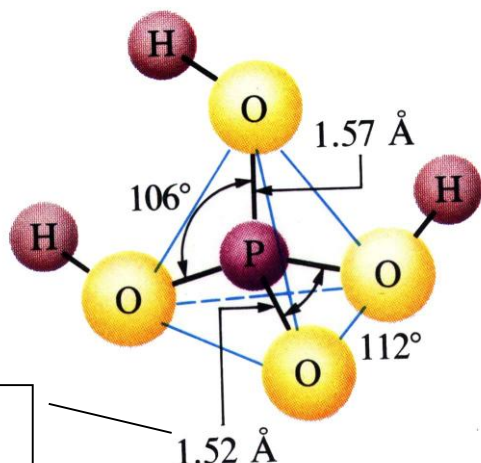
名 称	正 磷 酸	焦 磷 酸	三 磷 酸	偏 磷 酸	亚 磷 酸	次 磷 酸
化 学 式	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$(\text{HPO}_3)_n$	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_2$
磷的氧化态	+V	+V	+V	+V	+III	+I



判断它们分别是几元酸？

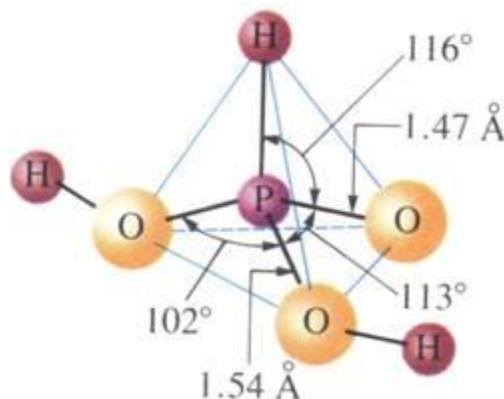


# 磷的含氧酸的结构

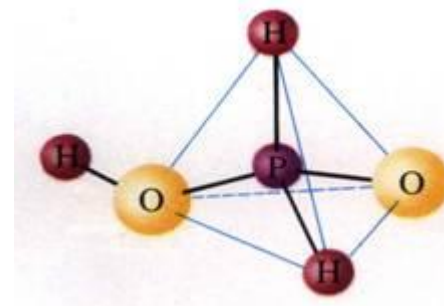


1σ配键  
2d←pπ  
配键p463

$\text{H}_3\text{PO}_4$ 三元酸



$\text{H}_3\text{PO}_3$ 二元酸



$\text{H}_3\text{PO}_2$ 一元酸

由于氧的p轨道与磷的d轨道能量相差较大，它们形成的键不很有效，从键能和键长(共价单键P-O键长171pm)上看介于单键和双键之间。

$\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 互为等电子体，也都有2d←pπ键。

在磷酸分子中存在有分子间氢键，所以磷酸是粘稠性液体，当磷酸中的一个羟基被H原子取代后，使得另一个羟基氢原子形成氢键的能力降低，比较易于电离，因而亚磷酸的酸性比磷酸有所增强。

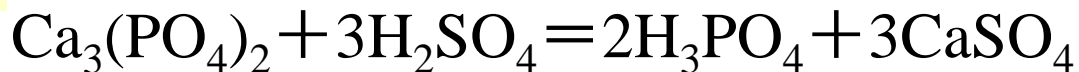
酸性： $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_3 \sim \text{H}_2\text{PO}_2$

可以预见，酸根的热稳定性： $\text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_2^-$



# 正磷酸及其盐

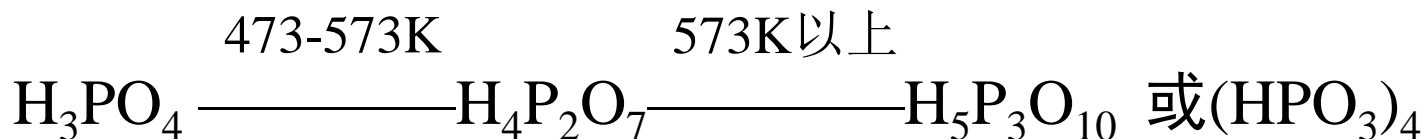
**磷酸制备** 工业上(不纯)用76%的硫酸分解磷酸钙制备:



纯的磷酸(无色晶体)—黄磷燃烧 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ —水吸收制

## 磷酸性质

- (1) **三元中强酸**  $K_1=7.5 \times 10^{-3}$   $K_2=6.2 \times 10^{-8}$   $K_3=2.2 \times 10^{-13}$
- (2) 不论在酸性溶液还是碱性溶液中, 几乎都**没有氧化性**
- (3) 磷酸根离子具有很**强的配位能力**(O配位), 能与许多金属离子生成可溶性的配合物。如无色的配合物  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$ 。利用这一性质, 分析化学上常用它作掩蔽剂
- (4) 磷酸受**强热时脱水**, 依次生成焦磷酸、三磷酸(链状结构)和多聚的偏磷酸(环状结构)。



# 磷酸盐

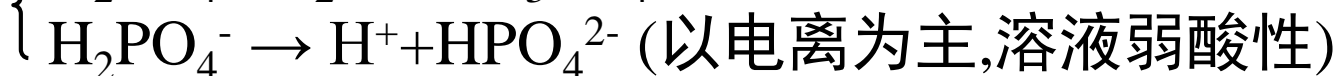
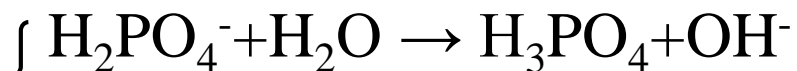
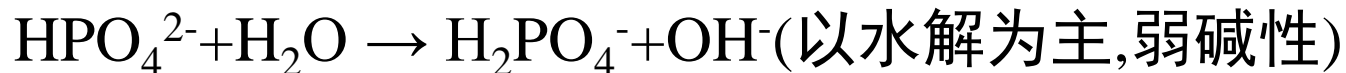
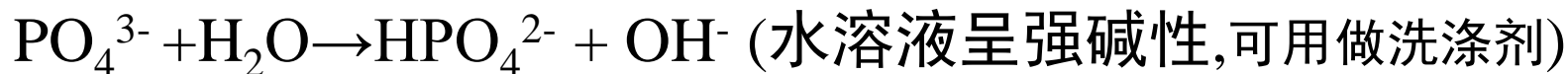
## ❖溶解性

正盐 $M_3PO_4$ 和一氢盐 $M_2HPO_4$ 的碱金属和铵的盐易溶于水，重金属盐都不溶于水，所有磷酸二氢盐都易溶于水。

磷酸二氢钙是重要的**磷肥**：



## ❖水解性



# 磷的污染

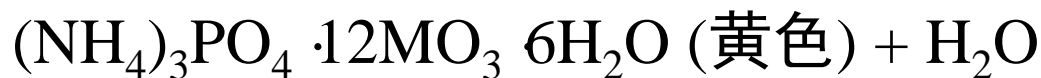
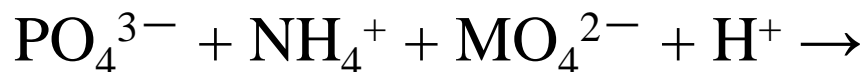
## $\text{PO}_4^{3-}$ 的鉴定

### ❖ 硝酸银法:



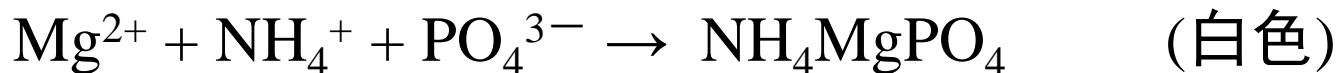
### ❖ 钼磷酸铵法

$\text{PO}_4^{3-}$  试液与适量浓硝酸及过量饱和钼酸铵溶液混合



### ❖ 白色磷酸铵镁的生成

在含有  $\text{HPO}_4^{2-}$  的试液中加入适量的氨水和氯化镁溶液



## 焦磷酸及其盐

❖ 焦磷酸是无色玻璃状固体，易溶于水，在冷水中会慢慢地转变为正磷酸。焦磷酸水溶液的酸性强于正磷酸，它是一个四元酸。

❖ 常见的盐有两种类型： $M_2H_2P_2O_7$ ,  $M_4P_2O_7$

将磷酸氢二钠加热： $Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7(\text{焦}) + H_2O$

❖  $P_2O_7^{4-}$  与  $Cu^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  等离子反应，均有沉淀生成，但由于这些金属离子能与  $P_2O_7^{4-}$  离子形成配离子而溶解。

$Cu^{2+} + P_2O_7^{4-} \rightarrow Cu_2P_2O_7 \downarrow (\text{浅蓝}) \rightarrow + P_2O_7^{4-} \rightarrow [Cu(P_2O_7)_2]^{6-} (\text{蓝})$

❖  $AgNO_3 + H_3PO_4 \rightarrow \text{黄} \downarrow$ 、 $AgNO_3 + H_4P_2O_7 \rightarrow Ag_4P_2O_7 \text{白} \downarrow$

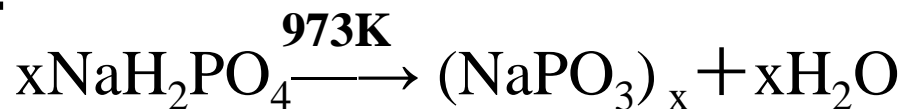
$AgNO_3 + (HPO_3)_n \rightarrow AgPO_3 \text{白} \downarrow$

偏磷酸可以使蛋白溶液沉淀( $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + \text{HAc} + \text{蛋白质溶液}$ ) (焦磷酸不会使蛋白质溶液产生沉淀)

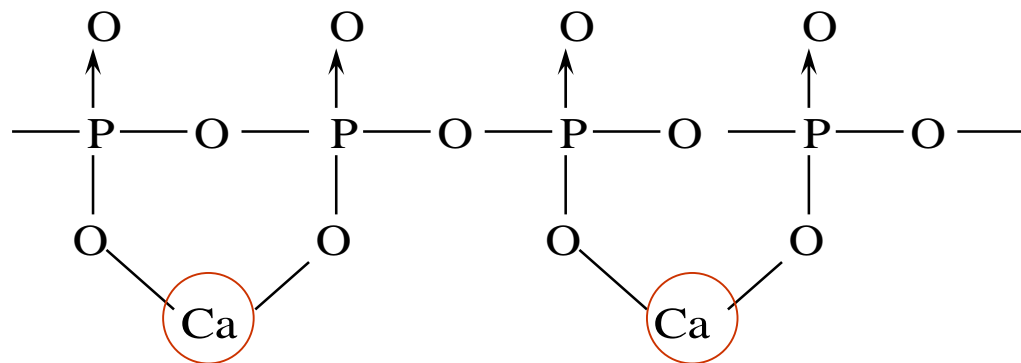
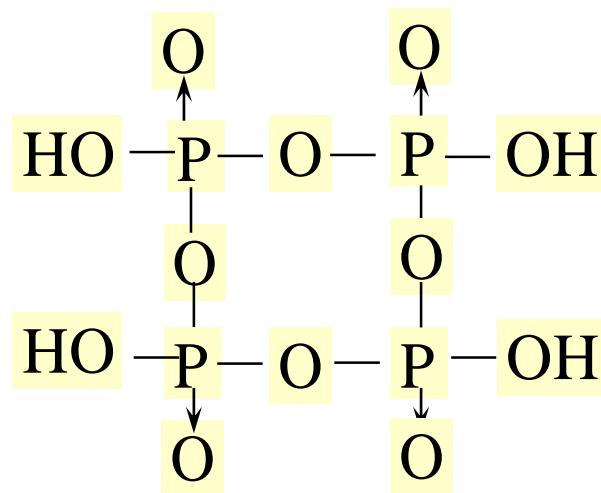
## 多聚(偏)磷酸及其盐

2个以上 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 分子之间脱水生成多磷酸仍以 $\text{PO}_4^{3-}$ 四面体为结构单元，链状结构。

❖  $(\text{HPO}_3)_n (n \geq 3)$ ，分子为环状结构。是无色玻璃状固体，易溶于水，常用的是它的钠盐，称为格氏盐，由磷酸二氢钠加热得到：



加热熔融后，聚冷而得到**格氏盐**。主要用作**软水剂和去垢剂**。

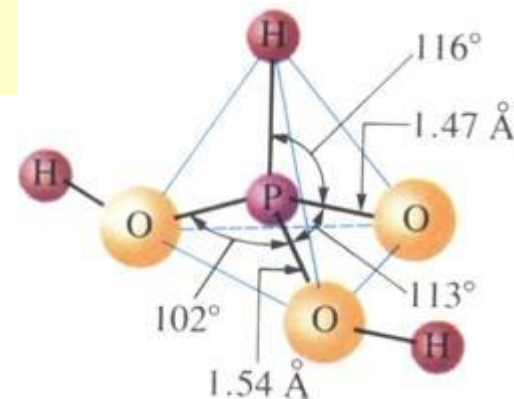


❖  $\text{PO}_3^-$  和  $\text{Ag}^+$  生成白色沉淀，又能使蛋白凝固  
据此可以与焦磷酸根区别  $\text{Ag}^+ + \text{PO}_3^- \rightarrow \text{AgPO}_3 \downarrow$

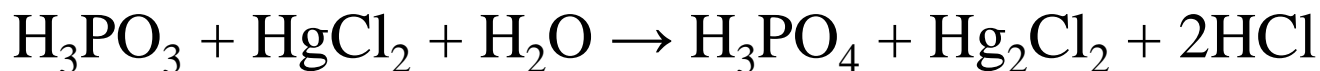
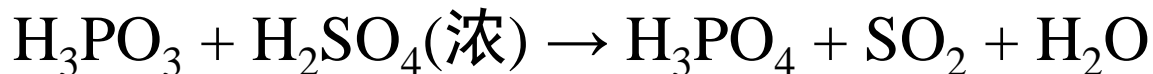
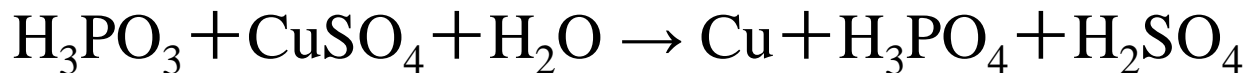
## 亚磷酸及其盐

### ❖ $\text{H}_3\text{PO}_3$ 二元酸

$$K_1 = 1.0 \times 10^{-2}, K_2 = 2.6 \times 10^{-7}$$



### ❖ 亚磷酸及其盐具有还原性。能使 $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ 等还原为金属



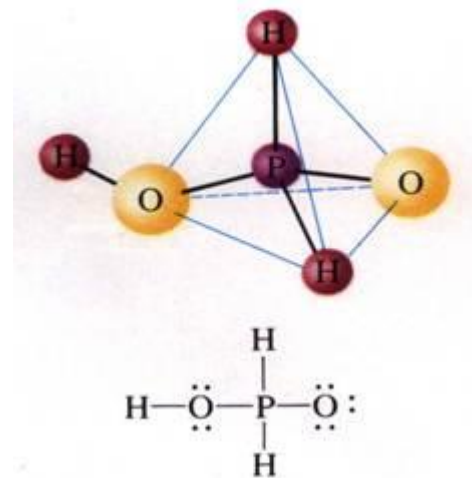
### ❖ 受热歧化:



## 次磷酸及其盐

❖  $\text{H}_3\text{PO}_2$  **一元酸**  $K=1.0 \times 10^{-2}$

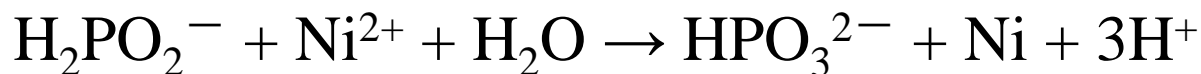
钡盐与硫酸反应得到：



❖ **强还原剂**——还原性比亚磷酸更强

能使  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  等还原为金属

$\text{KH}_2\text{PO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  常用于**化学镀镍**：



❖ **热不稳定性**：



# 磷含氧酸及其盐小结

## 酸性变化一般规律

❖同一元素不同氧化态，高价偏酸，但磷酸的含氧酸例外

❖缩合度增加，酸性增强。

	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_2$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$K_{a1}^\ominus$	$6.3 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$6.7 \times 10^{-3}$

## 磷酸盐

磷酸盐	正盐	酸式盐	
	$\text{M}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{HPO}_4$	$\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$
溶解性	大多数难溶 (除 $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ )		大多数易溶
水溶液 酸碱性	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$
	$\text{PH} > 7$	$\text{PH} > 7$	$\text{PH} < 7$
	水解为主	水解 > 解离	水解 < 解离
稳定性	稳定	相对不稳定	

## 磷的含氧阴离子结构和性质

### 结构

$\text{PO}_4$ 四面体



次磷酸根

温和还原剂



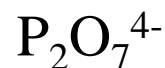
亚磷酸根

温和还原剂



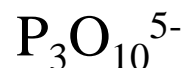
磷酸根

强碱性



焦磷酸根

碱性



三磷酸根

配位试剂



## 14.4 砷锑铋 Arsenic and Antimony and Bismuth

砷、锑、铋的性质较为相似——**砷族元素**。在地壳中含量不大，它们都是亲硫元素



砷、锑、铋有时以游离态存在于自然界中，但主要以**硫化物矿**存在：雄黄 $\text{As}_4\text{S}_4$ 、雌黄 $\text{As}_2\text{S}_3$ 、砷硫铁矿 $\text{FeAsS}$ 、砷硫铜矿 $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ 、辉锑矿 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、辉铋矿 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 等。

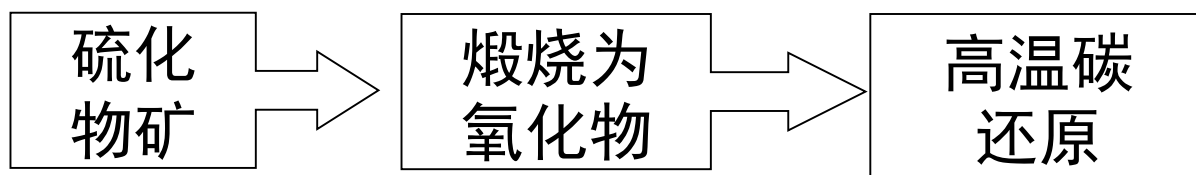
方锑矿 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，赭铋石 $\text{Bi}_2\text{O}_3$



## 单质

砷、锑为准金属，铋为金属。

### 单质制备

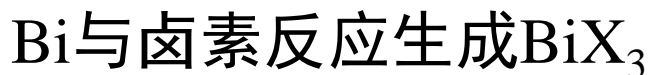
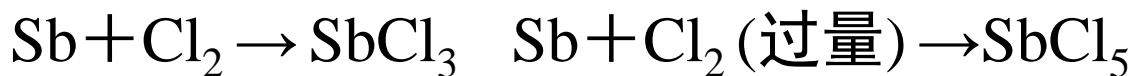
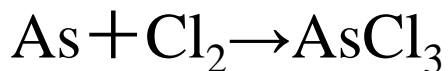


铋、锑矿也可直接用铁粉还原  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 2\text{Sb} + 3\text{FeS}$

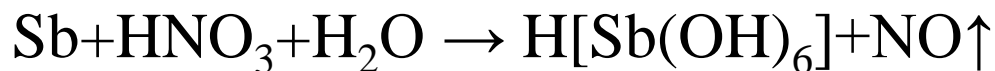
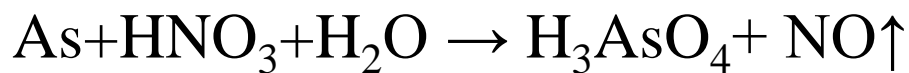
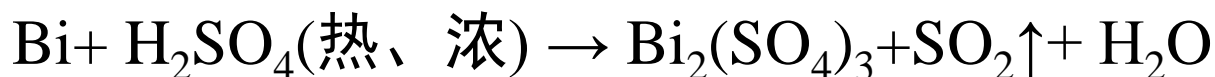
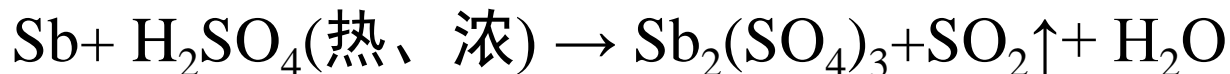
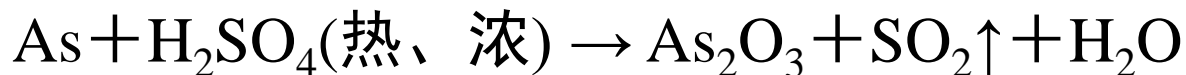
砷锑是典型的半金属，它们与ⅢA和ⅥA的金属形成的合金是优良的**半导体材料**，具有工业意义的锑合金达200种以上，铋是典型的金属，它与铅、锡的合金用于作保险丝，它的**熔点544K**和**沸点1743K**相差一千多度，用于作原子能反应堆中做冷却剂。

## 化学性质

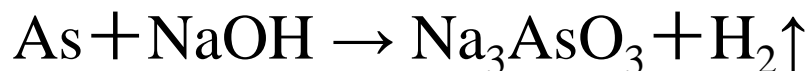
❖ 高温下与非金属氧硫卤素反应生成相应的二元化合物。



❖ 不溶于稀酸，溶于氧化性酸



❖ Sb、Bi 不与碱作用，As 可以与熔碱作用



# 氢化物和卤化物

## 氢化物

无色恶臭有毒气体  
结构类 $\text{NH}_3$ ,  $\Delta_f G^\ominus > 0$

稳定性:  $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$

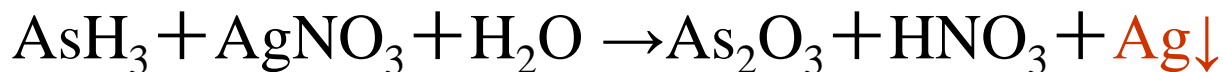
制备:  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 \uparrow + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

化学性质: 自燃:  $\text{AsH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

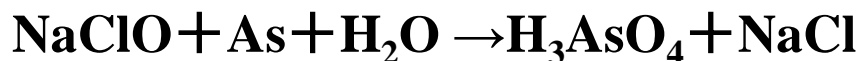
缺氧分解(500K):  $\text{AsH}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{As} + \text{H}_2$

❖ 马氏试砷法: 试样+锌+盐酸, 产生气体导入热玻璃管—亮黑色砷镜

❖ 强还原性 砷还可以使 $\text{AgNO}_3$ 析出黑色沉淀银—“古氏试砷法”



❖ 锑相似, 可生成锑镜, 砷镜可溶于次氯酸钠, 锑镜不溶:



❖ 配位性: 磷, 砷及其烃基取代衍生物都是低氧化态金属原子的重要配位体。

$\text{AsH}_3$ 砷	$\text{SbH}_3$	$\text{BiH}_3$
稳定性	高	低
碱性	强	弱
熔沸点	低	高
还原性	低	高

# 卤化物

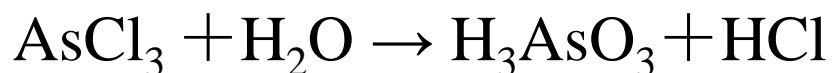
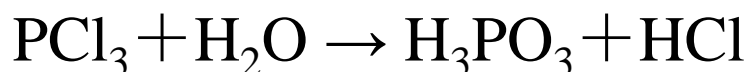
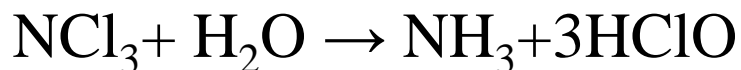
制备:  $M + X_2 \rightarrow MX_3$  ( $M = P, As, Sb, Bi$ )

$M_2O_3 + HX \rightarrow MX_3 + H_2O$  ( $M = Sb, Bi$ )

性质:

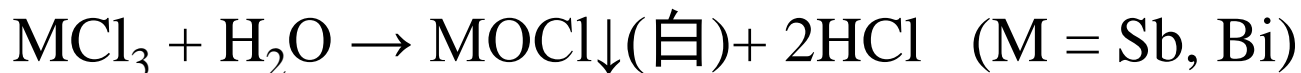
$MX_3$  均能发生水解(依P, As, Sb, Bi 顺序减弱)

❖ 水解



} 相同

配制这类溶液时必须用盐酸溶解

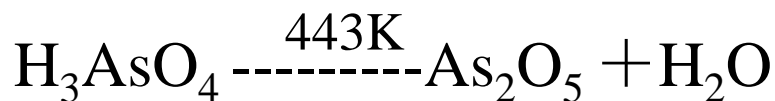
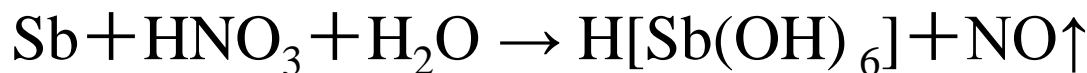
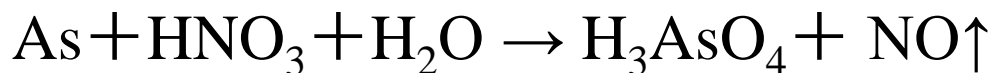
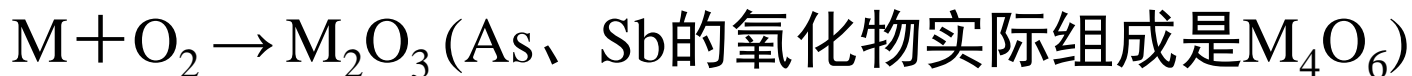


❖ 常温下: 颜色、形态、熔点/K

X	F	Cl	Br	I
AsX <sub>3</sub>	无色液体267K	无色液体256.8K	无色固体304K	红色固体413K
SbX <sub>3</sub>	无色固体565K	无色固体346K	无色固体370K	红色固体444K
BiX <sub>3</sub>	灰白色固体 998~1003K	白色固体506.5K	黄色固体492K	固体681

# 氧化物及其水合物

## 制备



用酸处理 $\text{NaBiO}_3$ 则得到红棕色的 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ，它不稳定，很快分解为 $\text{Bi}_2\text{O}_3$

## 性质

$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
$\text{H}_3\text{AsO}_3$ (两性偏酸)	$\text{Sb}(\text{OH})_3$ (两性)	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ (碱性)
$\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_2\text{O}_5$
$\text{H}_3\text{AsO}_4$ (酸性)	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (两性偏酸)	极不稳定

(1) 酸碱性: 酸性  $\rightarrow$  递减;  $\downarrow$  增强

(2) 还原性:  $+III \rightarrow$  递减; 氧化性:  $+V \rightarrow$  增强

# 含氧酸及其盐

❖  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  亚砷酸在水中有如下平衡:



加酸, 平衡 $\leftarrow$ , 生成As(III)盐; 加碱, 平衡 $\rightarrow$ , 生成亚砷酸盐。

❖ 碱性溶液中的亚砷酸盐是一种还原剂, 能将碘这样的弱氧化剂还原为 $\text{I}^-$ :



典型的可逆反应例子,  $\text{pH}=5\sim 9$ 时, 反应向右进行,  $\text{pH}<4$ 时反应不完全, 强酸溶液中反应向左进行,  $\text{pH}$ 太大时,  $\text{I}_2$ 会歧化。

❖ 水溶液中族氧化态含氧酸氧化性的变化趋势为:



$\text{AsO}_4^{3-}$  的性质与  $\text{PO}_4^{3-}$  相似, 因而也容易进入细胞里, 在细胞里易被还原为有毒的 As(III) 物种, 毒性可能产生于 As(III) 这个软原子对含硫氨基酸中 S 原子的亲和力. Bi(V)是上述系列中最强的氧化剂,  $\text{NaBiO}_3$  在酸性溶液中可将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化生成  $\text{MnO}_4^-$ :  $\text{Mn}^{2+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+$

定性检定溶液中是否有  $\text{Mn}^{2+}$  的重要反应



# 硫化物和硫代酸盐

## 硫化物

❖ 砷、锑、铋在自然界主要以硫化物形式存在；盐溶液中通入 $H_2S$ (或加入可溶性硫化物)可得相应硫化物沉淀(鉴定、分离依据):

硫化物	$As_2S_3$	$As_2S_5$	$Sb_2S_3$	$Sb_2S_5$	$Bi_2S_3$
颜色	黄色	黄色	橙红	橙红	棕黑
浓盐酸中	不溶	不溶	溶	反应	溶
碱 NaOH	溶	溶	溶	溶	不溶
$Na_2S$ 或 $(NH_4)_2S$	溶	溶	溶	溶	不溶

❖ 难以制得  $Bi_2S_5$  是因为  $Bi(V)$  具有太强的氧化性

❖ 由于  $M(III)$  与  $S^{2-}$  间的“极化效应”，在水中的溶解度很小

❖ 酸碱性、氧化还原性及变化规律与相应的氧化物相似

❖  $Na_2S + M_2S_3 \rightarrow Na_3MS_3$  ( $M=As, Sb$ ),  $Bi_2S_3$  不反应

❖  $Na_2S + M_2S_5 \xrightarrow{H^+} Na_3MS_4 + H_2S \uparrow$  ( $M=As, Sb$ )

硫代(亚)砷酸根?



## 硫化物和硫代酸盐的生成

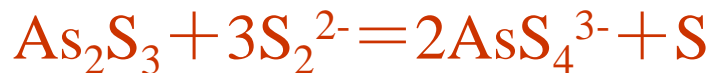
❖ 盐溶液中通入 $\text{H}_2\text{S}$ (或加入可溶性硫化物) 可得相应硫化物沉淀



❖ 必须在浓的强酸溶液中才能得到五硫化二砷



❖ 硫化物溶于碱或硫化钠或多硫化铵中生成硫代酸盐



❖ 硫代酸盐和硫代亚酸盐在酸中不稳定，分解为硫化物和硫化氢





## 为什么As, Sb, Bi硫化物的颜色依次加深?

由于  $S^{2-}$  离子是一个易变形的大阴离子, 与18电子结构或18+2电子结构的阳离子相结合组成硫化物时, 随着 $M^{n+}$ 离子半径增大, 离子间的相互极化和变形作用强烈, 产生了所谓的“附加极化力”。结果依 As, Sb, Bi 的离子半径增大, 化学键的共价性逐渐增加, 颜色就逐渐变深。

阳离子极化力	$As^{3+} > Sb^{3+} > Bi^{3+}$		
离子半径 /pm	58	76	103
附加极化力	$As^{3+} < Sb^{3+} < Bi^{3+}$		
总极化力	$As^{3+} < Sb^{3+} < Bi^{3+}$		
$M_2S_5$ 的共价性	$As_2S_3 < Sb_2S_3 < Bi_2S_3$		
硫化物的颜色	黄	橙	黑

# 氧化还原性质和惰性电子对效应

同族元素的化合物，从上到下，低氧化态趋于稳定，高氧化态趋于不稳定的现象，称为惰性电子对现象

惰性电子对效应强烈地影响着本区元素的性质

Tl, Pb 和 Bi 的族氧化态化合物往往不稳定，要么是极强的氧化剂 (如  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ), 要么难以制备出来 (如  $\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbS}_2$ ,  $\text{PbBr}_4$ ,  $\text{PbI}_4$ ). Ga, Ge, As 形成稳定的族氧化态, 而 Ga( I ), Ge( II ), As(III)的化合物则是还原剂 (如  $\text{AsO}_3^{3-}$ )。

原子序数较大的元素 $ns^2$ 电子成键能力弱的原因

1. 原子半径增大，电子云重叠程度差
2. 原子半径增大， $ns$ 电子的钻穿效应使 $ns$ 和 $np$ 电子的能量差增大， $ns$ 电子趋于惰性



N (V) 和 Bi (V) 的氧化能力比本族中介于它们之间的三种元素在 +5 氧化态时都要强。试用元素周期表中的有关变化趋势对此作解释。

*p* 区元素的电负性?氮在正氧化态时一般是个好氧化剂。铋的电负性小得多, 但惰性电子对效应使之更有利于形成 +3 氧化态。

磷、砷、锑的电负性小于氮, 而且不显惰性电子对效应

	As <sup>(V)</sup>	Sb <sup>(V)</sup>	Bi <sup>(V)</sup>
半径	小	—————→	大
参与成键轨道	4s	5s	6s
轨道重叠程度	大	—————→	小
键能	大	—————→	小

类似: Pb<sup>(IV)</sup>、Tl<sup>(III)</sup>化合物呈强氧化性。

## 重要化合物及其性质

- ❖  $\text{AsF}_5$ ：不稳定，是一种强氧化剂。
- ❖  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ：白色固体(含有杂质易呈红色)。磷酸钙和它的碱式盐 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可用作杀虫剂,对棉铃虫棉象虫有效。磷酸钙也用作杀鼠剂。
- ❖  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ：白色晶体,工业品呈粉红色，有剧毒。
- ❖ 乙酸亚砷酸铜： $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 。又称巴黎绿。翠绿色粉末；不溶于水和醇而溶于酸。可做杀虫剂和木材防腐剂。
- ❖  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ：白色颜料(次于 $\text{TiO}_2 \approx \text{ZnS}-\text{BaSO}_4$ ),用于油漆等工业,并可制备各种锑化物，还可做透明的珐琅质白颜料、催化剂。
- ❖  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ：溶于碱但难溶于酸(两性偏酸),其盐 $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 与 $\text{Na}^+$ 生成 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 白色沉淀，用来检验 $\text{Na}^+$ 的存在。

❖ 碳酸氧铋和硝酸氧铋：做药物，可治疗皮肤损伤和肠胃疾病等。《维敏胶囊》(胶态果胶铋胶囊)治胃病

❖  $\text{BiF}_5$ ：有机化学中常用的氟化剂。

❖  $\text{NaBiO}_3$ ：铋酸钠又称偏铋酸钠。黄色或棕色无定形粉末；不溶于冷水，在热水中分解。它是强氧化剂，在酸性介质中能使二价锰氧化到七价：



铋酸钠在分析化学中用以定性检测 $\text{Mn}^{2+}$ 离子。

铋酸钠可由 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 在浓氢氧化钠溶液中与氯等强氧化剂作用而得：

