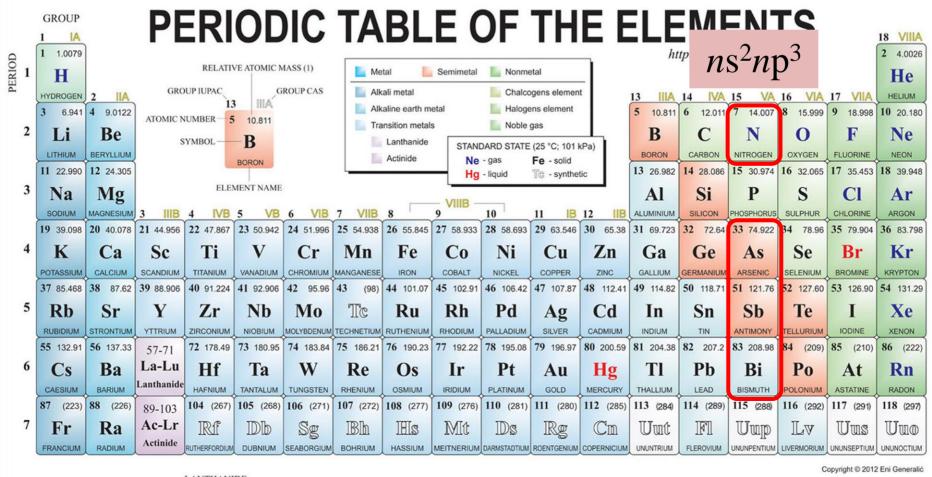
第13章 氮族和氧族

13.1 氮族元素

13.2 氧族元素



(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009) Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated. LANTHANIDE 57 138.91 58 140.12 59 140.91 60 144.24 61 (145) 62 150.36 63 151.96 64 157.25 65 158.93 66 162.50 67 164.93 68 167.26 69 168.93 70 173.05 71 174.97 Ce Nd Sm Gd Dv Ho Er Tm Yb La Th Eu Lu LANTHANUM PRASEODYMIUM NEODYMIUM PROMETHIUM SAMARIUM EUROPIUM GADOLINIUM TERBIUM DYSPROSIUM HOLMIUM 89 (227) 90 232.04 91 231.04 92 238.03 93 (237) 94 (244) 95 (243) 96 (247) 97 (247) 98 (251) 99 (252) 100 (257) 101 (258) 102 (259) 103 (262) Th Pa NID Pu Blk Es Fim Md No ILIP Am Cm Ac THORIUM PROTACTINIUM URANIUM NEPTUNIUM PLUTONIUM AMERICIUM CURIUM BERKELIUM CALIFORNIUM EINSTEINIUM FERMIUM MENDELEVIUM NOBELIUM LAWRENCIUM

13.1.1 氮及其化合物

1. 概述 N的价电子结构: 2s²2p³ ——氧化值多,形成的化合物复杂

- N₂: 1. 价态: -3 ~ +5 2. 化合物成键方式: 离子键, 共价键, 配位键

工业制备:利用氮和氧沸点(N₂: -196°C; O₂: -183°C)的不同, 通过精 馏分离液态空气的方法大规模制备N2。

实验室少量制备: 氧化性酸的铵盐加热分解

$$NH_4NO_2$$
 (aq) $\xrightarrow{\Delta}$ $N_2 + 2H_2O$
 $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\Delta}$ $N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$

N₂ 性质稳定,但也能与活泼金属(Li, Mg, Ca等)作用

$$6\text{Li} + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{Li}_3\text{N}; \quad 3\text{Mg} + \text{N}_2 \stackrel{\Delta}{\longrightarrow} \text{Mg}_3\text{N}_2$$

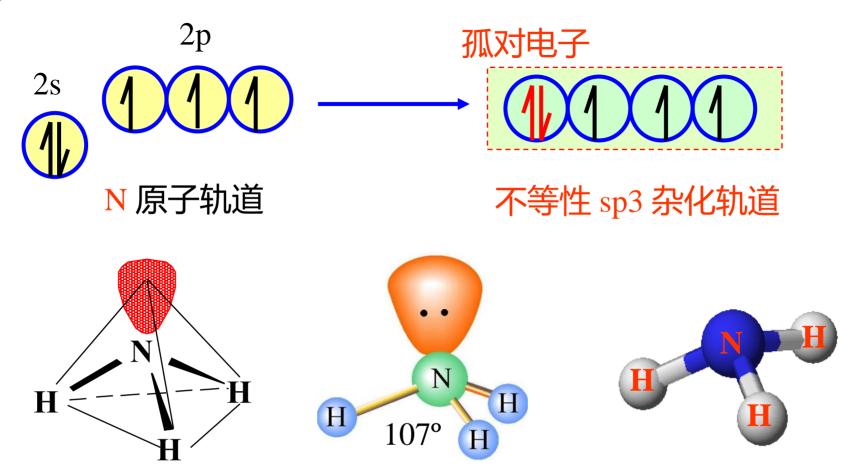
由于氮分子特别稳定,在工业上常用作保护气体,液氮也作为深度冷冻剂。

氮的应用

(化肥 氨(NH₃) 氨的人工固定 作药

2. 氨及铵盐

(1)氨



氨的性质

1. 极性大, 易溶于水; 极性NH₃>PH₃



- 2. 能形成氢键,易液化;熔沸点 NH₃>PH₃ 液态氨的蒸发焓比较大,是工业上常用的制冷剂
- 3. 有孤对电子: 能发生配位反应、有碱性
- 4. 液氨为良好溶剂,有微弱离解

NH3的制备:

工业上主要采用哈伯法,以 N_2 和 H_2 在500°C、30~70MPa

下,以铁催化剂合或氨: $N_2+3H_2 \Longrightarrow 2NH_3$

实验室中常用碱分解铵盐制取少量氨:

$$Ca(OH)_2+2NH_4Cl \xrightarrow{\triangle} CaCl_2+2H_2O+2NH_3$$



Fritz Haber 德国物理化学家

或将氨的浓溶液加热得 NH_3 气,由于 NH_3 中混有水蒸气,需通过CaO干燥去除水分。

氨的化学反应特征主要表现为:

A. 加合反应: 氨与水通过氢键形成氨水NH3·H2O。

氨水呈现弱碱性的原因是:

$$H = H_2O \rightleftharpoons \begin{bmatrix} H \\ H = N \rightarrow H \end{bmatrix}^+ + OH^-$$

$$\text{EDNH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \qquad K^{\theta} = 1.76 \times 10^{-5}$$

B. 氧化反应: NH3只具有还原性。

▶ 与氯、溴反应: 2NH₃+3Cl₂ === N₂+6HCl

可用于检验Cl₂气管 道是否漏气

▶ 与氧反应:
4NH₃+3O₂ = 300 ℃
无催化剂

➤ 与NaClO反应: 3NH₃ + NaClO === N₂H₄ + NaCl + H₂O 联氨 (肼) C. 取代反应: 活泼金属可以取代氨分子中的氢。

$$NH_3 - NH_2 = NH$$

$$2Na + 2NH_3 \stackrel{623K}{=} 2NaNH_2 + H_2$$

氨基钠在有机合成中有广泛的应用。

$$2Ca + 2NH_3 = 2CaNH + 2H_2 \uparrow$$

$$2A1 + 2NH_3 = 2A1N + 3H_2$$

亚氨基钙

氨基钠

 $\equiv N$

氮化铝

➤ 氨分子中的一个氢,若换上氢氧根即为<mark>羟胺NH₂OH</mark>(胲)。

羟胺为无色固体,易溶于水,其水溶液显弱碱性。

制备: 电解还原硝酸, 在铅阴极上得到羟胺

$$HONO_2 + 6H^+ + 6e \implies NH_2OH + 2H_2O \quad E^{\theta} = 0.76V$$

由于纯羟胺不稳定,常制成它的盐使用,如盐酸羟胺 $(NH_2OH) \cdot HCl$ 、硫酸羟胺 $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ 等。

(2) 铵盐

> 铵盐是氨和酸进行加合反应的产物,一般是无色晶状化合物。

➤ NH⁺₄ 离子半径(148pm)比 Na⁺ 离子的半径(95pm)大得多,但 却和K⁺离子的半径(133pm)和Rb⁺离子的半径(148pm)很接近,在晶体中可以互相替换以致有同晶现象,且铵盐和钾盐、铷 盐的溶解度相近,能沉淀K⁺和Rb⁺的试剂,也能作为 NH⁺₄的沉淀剂。

安盐易于水解,强酸的铵盐其水溶液显酸性,溶液中存在下列离子平衡:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

▶ 当铵盐与强碱作用生成NH₃,根据 NH₃的特殊气味和它对 石蕊试剂的反应是鉴定铵盐的常用方法。NH₃及 NH₄ 的 鉴定也常用奈斯勒试剂。

> 固体铵盐加热均易分解

• 无氧化性的酸或氧化性不够强的酸组成的铵盐,其热分解产物取决于酸有无挥发性。

非挥发性酸,加热时放出氨: (NH₄)₂SO₄ —— 2NH₃+H₂SO₄

挥发性酸,加热时氨和酸同时逸出,遇冷时又重新结合,如 NH₄Cl,利用这一特点可将不纯的氯化铵提纯。 • 由氧化性的酸组成的铵盐,加热分解产生的氨被氧化性酸氧化成氮或氮的氧化物。 $NH_4NO_2 = A N_2 + 2H_2O_3$

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{200^{\circ}C} N_2O + 2H_2O$$

温度更高则硝酸铵以另一种方式分解,同时放出大量的热:

$$2NH_4NO_3(s) \xrightarrow{300^{\circ}C} 2N_2(g) + O_2(g) + 4H_2O(g) \quad \Delta_r H_m^{\theta}(537K) = -236.1kJ \cdot mol^{-1}$$

如果在密闭容器中进行,则气体热膨胀就会引起爆炸,因此硝酸铵可用于制造炸药。

3. 氮的氧化物

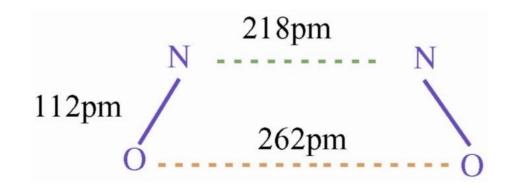
 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 等

分子轨道表示式如下: 三电子π键

NO: $[KK(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2(\pi_y)^2 = (\pi_z)^2(\pi_y^*)^1]$

- ➤ 极性小,难溶于水。
- ▶ 顺磁性: NO分子中有三电子键即有成单电子。

》 易聚合: 单电子可以互相偶合, 因而在低温时NO分子可以聚合成(NO)。分子, (NO)。呈现反磁性。



(NO)2结构示意图

▶ 氧化还原性:

氧化剂高锰酸钾能将NO氧化成 NO3

$$10NO+6KMnO_4+9H_2SO_4 = 6MnSO_4+10HNO_3+3K_2SO_4+4H_2O_4$$

还原剂红热的铁、镍、碳等又能将NO还原成N2:

$$2Ni+2NO = 2NiO+N_2$$
 $C+2NO = CO_2+N_2$

与氧化剂Cl₂反应生成氯化亚硝酰:2NO+Cl₂——2NO+Cl-

海氨 与还原剂金属钠(在液氨中)反应: NO+Na ── Na⁺NO⁻ ▶ 加和性: NO有孤对电子, 能与金属离子形成加合物

$$FeSO_4+NO = [Fe(NO)]SO_4$$

总结:

NO具有难溶于水,具顺磁性、易聚合、易与 O_2 反应,有氧化还原性、形成加合物等多种性质。

➤ 制备: 自然界——借雷电之助可使N₂和O₂合成NO

工业上——通过NH3氧化得到NO

实验室——可用金属铜与稀硝酸反应制得NO

神奇的NO——"两面人"

1980年前,一氧化氮还是个恶名昭彰、会破坏大气层、制造酸雨的环境污染毒物和致癌嫌犯,喜欢在不友善的地方显相,如车子的废气和香烟的烟。它刺激呼吸系统,与血红素结合生成亚硝基血红素而引起中毒。

但另一方面,NO又是一种重要的生物活性分子,广泛分布于人体内神经组织中,在舒张血管、调节血压及提高免疫能力等方面具有独特功能。

(2) NO₂

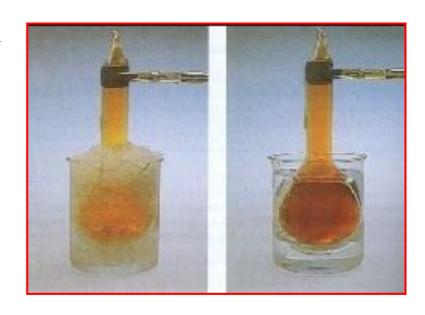
制备:
$$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$$
 $\stackrel{\triangle}{=}$ $2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

聚合: NO2 是奇电子分子, 低温易形成二聚体

$$N_2O_4(g)$$
 $\Longrightarrow 2NO_2(g)$ $\Delta_r H_m^\theta = 55.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 无色 红棕色

-10°C以下

为无色晶体



氧化还原性: NO。既有氧化性又有还原性,但以氧化性为主。

$$2NO_2+K==KNO_3+NO$$

$$NO_2 + C = CO_2 + 2NO$$

$$H_2S+NO_2$$
 NO+ H_2O+S

如遇强氧化剂,NO₂呈现还原性:

$$2NO_2+O_3 = N_2O_5+O_2$$

$$5NO_2+KMnO_4+H_2O = Mn(NO_3)_2+KNO_3+2HNO_3$$

$$E_{\rm A}^{\rm \Theta}/{\rm V}$$
 ${\rm NO_3}^{-} = \frac{0.80}{\rm NO_2} = {\rm NO_2} = \frac{1.07}{\rm HNO_2}$

$$NO_2$$
可歧化: $2NO_2+H_2O=HNO_2+HNO_3$

$$2NO_2+2NaOH$$
 Na $NO_2+NaNO_3+H_2O$

NO2在热水中歧化为HNO3和NO:

$$3NO_2+H_2O(热)$$
 ==== $2HNO_3+NO$

4. 亚硝酸及其盐

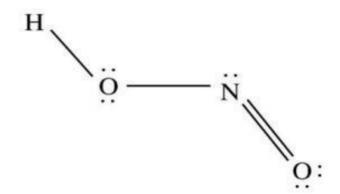
制备:
$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HNO_2$$

结构: 平面结构, 其中N原子采取sp²

不等性杂化。

弱酸性:

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^- \qquad K^\theta = 7.24 \times 10^{-4}$$



HNO。结构示意图

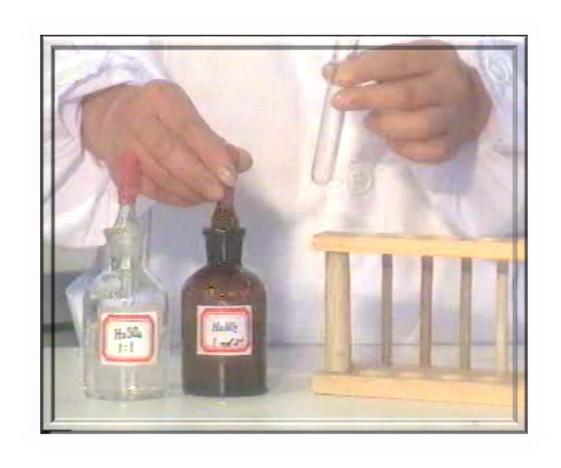
不稳定性: HNO₂仅存在于稀溶液中,浓溶液会立即分解

$$2HNO_2$$
 \longrightarrow $H_2O+N_2O_3$ 天蓝色

NO+NO₂

HNO2的浓溶液经加热分解:

$$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$



$$E^{\theta} = 0.98 V$$

$$NO_3^- +3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$$
 $E^\theta = 0.93V$

在酸性介质中主要表现为氧化性:

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = 2NO + I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2NO + I_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

可定量测定亚硝酸盐

遇强氧化剂才被氧化:

$$5HNO_2 + 2MnO_4 + H^+ = 5NO_3 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

$$5NO_{2}^{-}+2MnO_{4}^{-}+6H^{+}=5NO_{3}^{-}+2Mn^{2+}+3H_{2}O$$

5. 硝酸及其盐

(1) 硝酸的制备:工业上普遍采用氨氧化制硝酸。

$$4NH_{3}+5O_{2} \xrightarrow{750^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C} 4NO+6H_{2}O \qquad \Delta_{r}H_{m}^{\theta} = -902kJ \cdot mol^{-1}$$

由于反应放热,NO经冷却后进一步补充空气,并被氧化成NO₂,NO₂溶于水歧化成HNO₃和NO。

$$3NO_2+H_2O = 2HNO_3+NO$$

放出的NO又为空气氧化,又溶于水,可循环使用。

此外,借用电弧高温合成NO,但该法受到电力资源的限制。

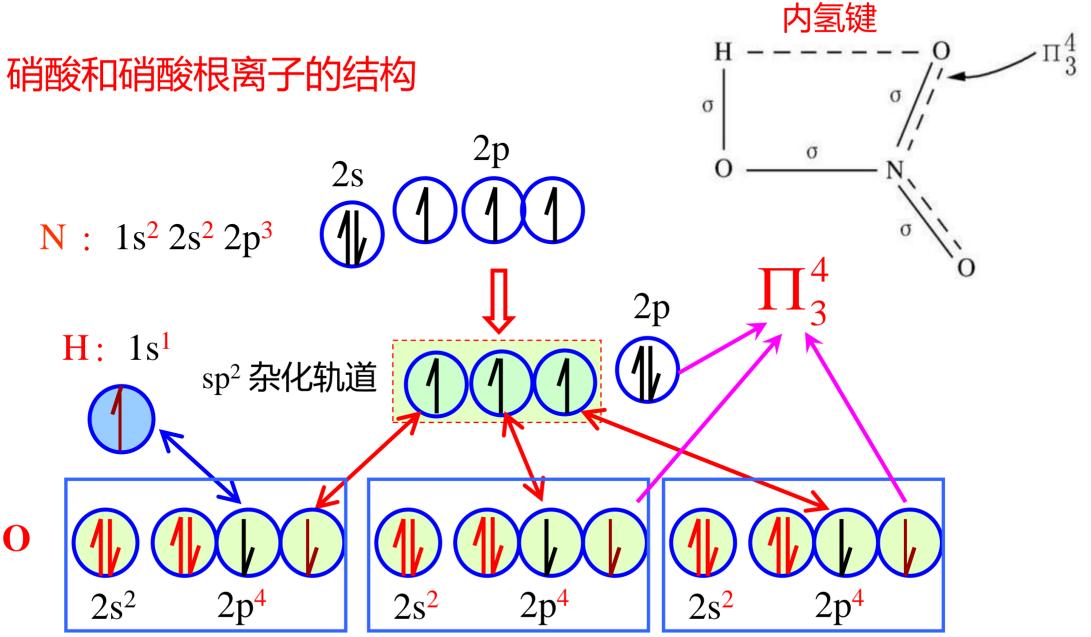
$$N_2(g)+O_2(g) = \frac{\text{ess}}{4300\text{K}} 2\text{NO}(g)$$

实验室可用硝酸盐和浓硫酸加热制取硝酸:

$$NaNO_3+H_2SO_4(\Rightarrow) \stackrel{>120^{\circ}C}{=} HNO_3+NaHSO_4$$

由于硝酸是挥发性酸,冷却其蒸气得硝酸。

(2) 硝酸和硝酸根离子的结构



同理, 硝酸根离子结构为π4键。 2s $N : 1s^2 2s^2 2p^3$ NO3离子结构 2p sp² 杂化轨道

(3) 硝酸的性质

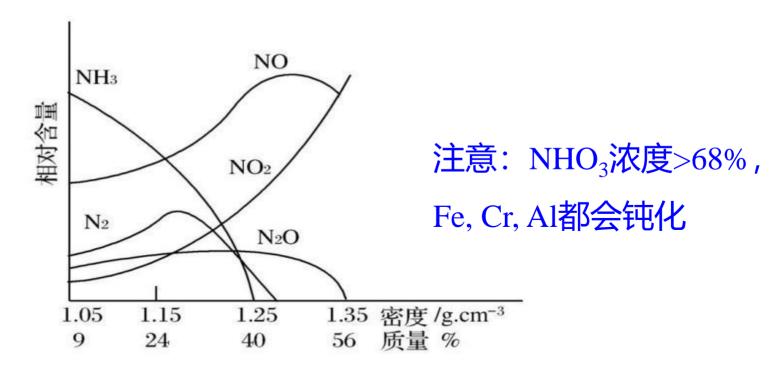
- > 纯硝酸为无色液体。溶有过多NO。的浓HNO。叫发烟硝酸。
- ➤ 硝酸可以任何比例与水混合,浓硝酸中主要存在HNO₃分子,稀硝酸中主要存在 NO₃离子。
- 希硝酸溶液比较稳定,而浓硝酸不稳定,见光或加热分解:

- 一种强氧化剂,其被还原的程度除与还原剂(活泼金属、不活泼金属、非金属)的本性有关外,还与硝酸的浓度有关。
 - 与非金属反应,如硫、磷、碳、硼等,无论浓硝酸、稀硝酸, 它的被还原产物主要为NO。

$$3C+4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$$

$$S+6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4+6NO+2H_2O$$

• 与金属反应(Au、Pt、Rh、Ir等除外), 其被还原产物比较复杂。 以硝酸与铁反应为例: HNO3浓度不同, 其还原产物不同。



随NHO₃浓度的改变,铁与HNO₃反应产物的相对含量的变化

• 如果金属的活泼性不同,硝酸的浓度也不同,情况更为复杂。

$$Cu+4HNO_3(x) = Cu(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$$

$$Mg+4HNO_3(x) = Mg(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$$

$$3Cu+8HNO_3(\Re) = 3Cu(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

$$4Mg+10HNO_3$$
(稀) = $4Mg(NO_3)_2+N_2O+5H_2O$

$$4Mg+10HNO_3$$
(极稀) = $4Mg(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$

由上可见,硝酸愈稀,金属愈活泼,硝酸被还原的程度愈大。

这可能是由于氮的氧化物与硝酸间存在着下列平衡关系:

$$NO+2HNO_3 \longrightarrow 3NO_2+H_2O$$
 HNO_3 浓度增大,平衡向右移动 HNO_3 浓度减小,平衡向左移动。

也可认为浓硝酸氧化性强可与氮的低氧化态被还原产物进一步反应,而使回升至较高氧化态NO₂。随着HNO₃浓度下降,氧化能力减弱,这种进一步氧化和回升能力减弱,以致极稀硝酸不可能将 NH₄ 离子进一步氧化。

> 硝酸盐热分解产物和金属离子有关。

A. 生成亚硝酸盐,放出O2气。

 $2MNO_3$ === $2MNO_2+O_2$ (M的活动顺序位于Mg以前)

B. 生成相应金属氧化物,放出NO2及O2。

 $2M(NO_3)_2 = 2MO + 4NO_2 + O_2$ (M的活动顺序位于Mg和Cu之间)

C. 生成金属,放出 NO_2 及 O_2 。

 $2MNO_3 = 2M + 2NO_2 + O_2$ (M的活动顺序位于Cu之后)

硝酸盐的水溶液在中性时几乎没有氧化性,只有在酸性介质中才有氧化性。

$$NO_{3}^{-} + 3Fe^{2+} + 4H^{+} = 3Fe^{3+} + NO + 2H_{2}O$$
 $NO+FeSO_{4} = [Fe(NO)]SO_{4}$ 棕色

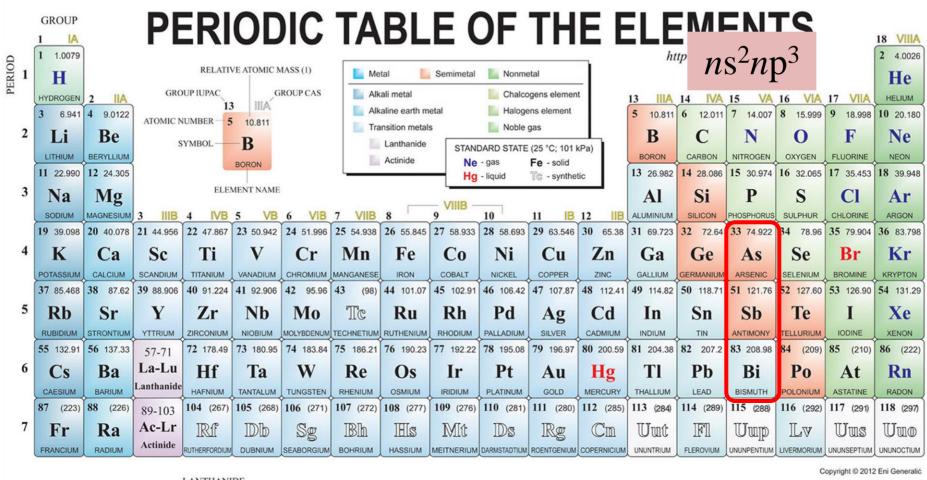
当所用强酸为浓硫酸,在浓 H_2SO_4 与溶液交界面上出现棕色环。这个反应可用来鉴定 NO_3^{-} 离子,称为棕色环试验。

NO₂ 离子在弱酸性(如HAc溶液)中与过量FeSO₄反应即可生成Fe(NO)SO₄,从而使溶液呈棕色,对 NO₃离子的鉴定有干扰,因此当有NO₂离子存在时,应先加NH₄Cl共热,消除其干扰:

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O$$



棕色环试验



(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009). Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

),	<u>LANTHANI</u>	DE													
09)	57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
th ve	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
in	LANTHANUM	CERIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERBIUM	LUTETIUM
	ACTINIDE														
er a	89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
n,	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	IBlk	Cí	Es	Fm	Md	No	Lr
J	ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM

13.1.3 砷、锑、铋及其化合物

1. 砷、锑、铋单质

砷、锑、铋都以+3氧化值的矿物存在于自然界中,在矿石中含 M_2S_3 和 M_2O_3 为主要成分的有:雄黄 As_4S_4 、雌黄 As_2S_3 、辉锑矿 Sb_2S_3 、辉铋矿 Bi_2S_3 、白砷石 As_2O_3 、方锑矿 Sb_2O_3 、铋华 Bi_2O_3 · H_2O 等。

从砷、锑、铋的硫化物矿制取相应的单质可以<mark>将矿石煅烧</mark>, 使先生成氧化物,再用碳还原。例如:

$$2As_2S_3+9O_2 = 2As_2O_3+6SO_2$$

 $As_2O_3+3C = 2As+3CO$

如果是氧化物矿,将矿石用碳还原即可。例如:

$$Bi_2O_3 \cdot H_2O + 3C = 2Bi + 3CO + H_2O$$

由于铋熔点低(271°C),可熔化流出。

2. 砷、锑、铋的氢化物

砷化氢AsH₃、锑化氢SbH₃、铋化氢 BiH₃ 都是气体,均具有大蒜味、有毒。这三种氢化物都不稳定。

马式试砷法:将含砷化合物的试样同锌与硫酸混合反应,生成气体导入加热的玻璃管中,在玻璃管上呈亮黑色的"砷镜"。

$$As_2O_3+6Zn+6H_2SO_4 = 2AsH_3+6ZnSO_4+3H_2O$$

$$2AsH_3 = 2As+3H_2$$

砷、锑、铋的三种氢化物都能分解析出氢气,都是强还原剂。它们不仅能与一般氧化剂(如KMnO₄)反应,还能还原Ag+离子为Ag。

$$5AsH_3 + 8MnO_4^- + 9H^+ = 5AsO_4^{3-} + 8Mn^{2+} + 12H_2O$$

$$AsH_3 + 6Ag^+ + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6Ag + 6H^+$$

因此,通常用AgNO3溶液以除去有害气体AsH3。

3. 砷、锑、铋的含氧化合物

砷、锑、铋的含氧化合物都以+3或+5氧化值存在。



(1) 砷、锑、铋的氧化物

具有+3氧化值的 As_2O_3 、 Sb_2O_3 和 Bi_2O_3 的稳定性依次增大;

具有+5氧化值的As₂O₅、Sb₂O₅、Bi₂O₅的稳定性却依次降低。

这由于"惰性电子对效应", As(III)中的4s²电子对、Sb(III)中5s²电子对、Bi(III)中6s²电子对依次更稳定的缘故, 因此As(V)、Sb(V)、Bi(V)稳定性相应地依次渐减。

 Bi_2O_5 极不稳定,很快自发分解: Bi_2O_5 $Bi_2O_3+O_2$

 As_2O_3 (俗称砒霜), 微溶于水, 在热水中溶解度稍大, 生成 H_3AsO_3 , 亚砷酸仅存在于溶液中。

As₂O₃两性偏酸性:

$$As_2O_3+6NaOH = 2Na_3AsO_3+3H_2O$$

$$As_2O_3+6HCl = 2AsCl_3+3H_2O$$

(2) 砷、锑、铋含氧酸及其盐的性质

A. 酸碱性

+3氧化值的H₃AsO₃、Sb(OH)₃、Bi(OH)₃都显两性,但碱性 依次增强,H₃AsO₃仅存在于溶液中,而Sb(OH)₃、Bi(OH)₃ 都是难溶于水的白色沉淀。

由于它们碱性弱,酸性也弱,所以 As(III)、Sb(III)、Bi(III)的 的盐都易水解。

+5氧化值的 H_3AsO_4 、 $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ 的酸性比相应的+3氧化值含氧酸强。 H_3AsO_4 为中强酸,其酸性接近于磷酸。锑酸则为弱酸($K^\theta = 4 \times 10^{-5}$),铋酸并不存在,但可制得其相应的盐。

B. 氧化还原性

- +3氧化值As(III)、Sb(III)、Bi(III)的含氧化合物还原性逐渐减弱;
- +5氧化值As(V)、Sb(V)、Bi(V)的含氧化合物的氧化性逐渐增强(同样可用惰性电子对效应解释)。
- +3氧化态以亚砷酸及其盐还原性最显著;
- +5氧化态以偏铋酸盐(铋酸不存在)的氧化性最强。

亚砷酸具有较强的还原性,可以与较弱的氧化剂(如碘)发生反应:

$$H_3AsO_3+I_2+H_2O = H_3AsO_4+2H^++2I^-$$

此反应调节溶液的酸度可以改变反应的方向和完全程度。

偏铋酸盐不论在酸性和碱性溶液中都有很强的氧化性:

$$5\text{NaBiO}_3(s) + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 5\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$$

此反应常用于鉴定Mn²⁺离子。

4) 砷、锑、铋的硫化物

在砷、锑的+3、+5氧化态的盐溶液和含氧酸盐以及铋的+3氧化值的盐的强酸性溶液中,当通入 H_2 S得到一系列的有色硫化物沉淀。

砷、锑、铋硫化物及其酸碱性

+3	氧 化	值	+5 氧 化 值					
As_2S_3	黄色	酸性	As_2S_5	黄色	酸性			
Sb_2S_3	橙红色	两性	Sb_2S_5	橙红色	酸性			
Bi_2S_3	黑色	弱碱性						

砷、锑、铋+3和+5氧化值硫化物的酸碱性与相应的氧化物很相似。由于 As_2S_3 显酸性,所以可溶于碱,不溶于浓HCl; Sb_2S_3 显两性,既可溶于碱又可溶于酸; Bi_2S_3 显碱性不溶于碱,可溶于浓HCl。

$$As_2S_3+6NaOH = Na_3AsO_3+Na_3AsS_3+3H_2O$$

$$Sb_2S_3+6NaOH == Na_3SbO_3+Na_3SbS_3+3H_2O$$

$$Sb_2S_3+12HCl == 2H_3SbCl_6+3H_2S$$

$$Bi_2S_3+6HC1 == 2BiCl_3+3H_2S$$

 $As_2S_3和Sb_2S_3$ 还可溶于碱金属硫化物 Na_2S 或(NH_4)₂S中生成相应的硫代亚砷酸盐和硫代亚锑酸盐。

$$As_2S_3+3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$

 $Sb_2S_3+3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_3$

 $As_2S_5和Sb_2S_5比相应+3氧化态的硫化物酸性强些,所以更易溶于碱或碱金属硫化物中,生成相应的硫代砷酸盐和硫代锑酸盐。$

$$4As_2S_5+24NaOH = 3Na_3AsO_4+5Na_3AsS_4+12H_2O$$

$$Sb_2S_5+3Na_2S = 2Na_3SbS_4$$

砷、锑的硫代酸盐都可与酸反应,放出硫化氢并析出相应的硫化物。

$$2 \operatorname{AsS}_{3}^{3-} + 6H^{+} = \operatorname{As}_{2}S_{3}\downarrow + 3H_{2}S\uparrow$$

$$2 \text{ SbS}_4^{3-} +6 \text{H}^+ = \text{Sb}_2 \text{S}_5 \downarrow +3 \text{H}_2 \text{S} \uparrow$$

硫代酸盐只能在中性或碱性溶液中存在。硫代酸盐的生成和 分解常用于这些元素离子的分离和鉴定。