

# 1 砷,锑,铋及其化合物

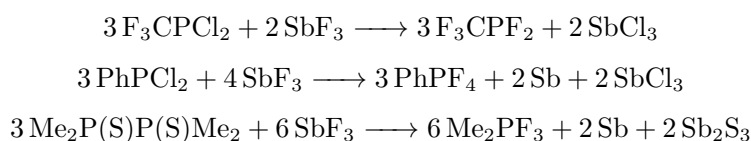
## 1.1 砷,锑,铋的卤化物

### 1.1.1 三卤化物MX<sub>3</sub>

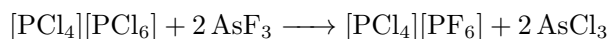
所有这三种元素都能与四种卤素形成三卤化物.你可以自行查阅它们的物理性质.

**三卤化物的反应** 这里主要介绍MF<sub>3</sub>和MCl<sub>3</sub>的反应.

**MF<sub>3</sub>的反应** AsF<sub>3</sub>和SbF<sub>3</sub>是重要的将氯化物(或者硫化物)氟化的试剂.有时在氟化过程中也伴随着氧化.一些典型的反应如下:



与SbF<sub>3</sub>相比,AsF<sub>3</sub>虽然是一个较弱的氟化剂,但更适合于制备高沸点氟化物,因为此时AsCl<sub>3</sub>较易蒸发除去.SbF<sub>3</sub>则更适合制备低沸点氟化物,因为后者容易自SbCl<sub>3</sub>中分馏出来.选择性的氟化反应也可以发生:



**三氯化物的反应** AsCl<sub>3</sub>和SbCl<sub>3</sub>通常作为非水溶剂使用.此外,它们还可以用于制备各种亚砷/锑酸酯或胺基衍生物.

BiCl<sub>3</sub>容易水解生成BiOCl.这是一种具有珠光白色的化合物,其板状结构的光波干涉产生类似于珍珠的珠光彩虹光反射,因此在古埃及被用于化妆品.

### 1.1.2 五卤化物MX<sub>5</sub>

我们主要讨论As和Sb的五卤化物.BiF<sub>5</sub>是具有强烈氧化性的物质,与水反应甚至生成O<sub>3</sub>,OF<sub>2</sub>等物质.

除此之外,AsF<sub>5</sub>和SbF<sub>5</sub>可以由对应的三氟化物或单质与F<sub>2</sub>反应得到.

与PCl<sub>5</sub>和SbCl<sub>5</sub>相比,AsCl<sub>5</sub>稳定性较差.这也许是d区收缩的又一例子.同样地,没有BiCl<sub>5</sub>的存在也可能是f区收缩的缘故.

气态的AsF<sub>5</sub>, (低温下)固态的AsCl<sub>5</sub>和液态的SbCl<sub>5</sub>均与PF<sub>5</sub>相似,含有分立的三角双锥构型的分子.而液态SbF<sub>5</sub>却有异常高的粘度,这是因为其中含有顺式桥连的{SbF<sub>6</sub>}八面体的聚合链.在固体中则是[SbF<sub>5</sub>]<sub>4</sub>四聚体.

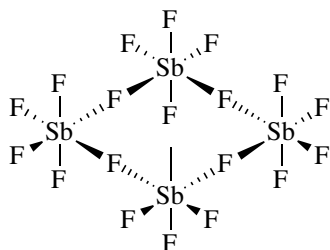
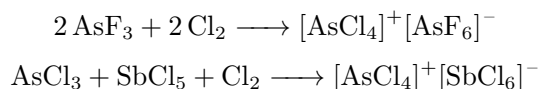


图 1: [SbF<sub>5</sub>]<sub>4</sub>的结构

这样的桥连结构在对应的卤素配合物中也很常见.我们将在后面讲到.

## 1.2 混合卤化物和低卤化物

**混合卤化物** 混合三卤化物比较难生成.相反,混合五卤化物则是容易得到的.例如:



此外还能得到一系列 $\text{SbF}_5$ 四聚体的类似分子,这里就不详细介绍了.

向 $\text{SbF}_5$ 加入少量 $\text{SbCl}_5$ 可以降低其粘度并显著升高其电导率,因为破坏了 $\text{F}-\text{F}$ 桥键并且生成了 $[\text{SbF}_5\text{Cl}]^-$ 等配离子.

**低卤化物** Bi的低卤化物有着神奇的成分和结构.将Bi与 $\text{BiCl}_3$ 的混合物加热后冷却即可得计量比为 $\text{Bi}_6\text{Cl}_7$ 的黑色低氯化物,其实际组成应当写作 $[\text{Bi}_9^{5+}]_2[\text{BiCl}_5^{2-}][\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}]$ .

另一个有趣的例子是 $\text{HfCl}_4/\text{BiCl}_3$ 氧化Bi所得到的 $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ ,其实际组成为 $[\text{Bi}^+] [\text{Bi}_9^{5+}] [\text{HfCl}_6^{2-}]_3$ .

### 1.2.1 卤离子配合物

## 1.3 砷,锑,铋的氧化物和含氧化合物

### 1.3.1 +3价氧化物和含氧化合物

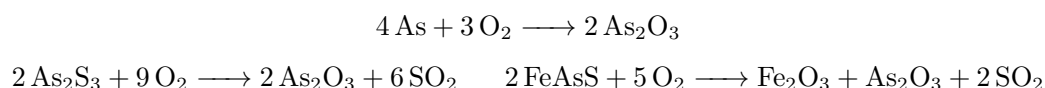
**$\text{As}_2\text{O}_3$ 与 $\text{H}_3\text{AsO}_3$**   $\text{As}_2\text{O}_3$ 是砷最重要的化合物.

#### Substance $\text{As}_2\text{O}_3$

砷华,又称砒霜,信石,化学式为 $\text{As}_2\text{O}_3$ (依照其常见的存在形式,写作 $\text{As}_4\text{O}_6$ 也许更合理),为白色至淡黄色晶体,有剧毒. $\text{As}_2\text{O}_3$ 可溶于水.

**$\text{As}_2\text{O}_3$ 的制备** 可以由以下几种方法制取 $\text{As}_2\text{O}_3$ .

1. 在空气中燃烧砷或者一些含砷矿物.



2. 水解 $\text{AsCl}_3$ .



**$\text{As}_2\text{O}_3$ 的结构** 气相中的 $\text{As}_2\text{O}_3$ 以 $\text{As}_4\text{O}_6$ 分子的形式存在,与 $\text{P}_4\text{O}_6$ 分子相似,可以冷却形成立方晶系的砷华.

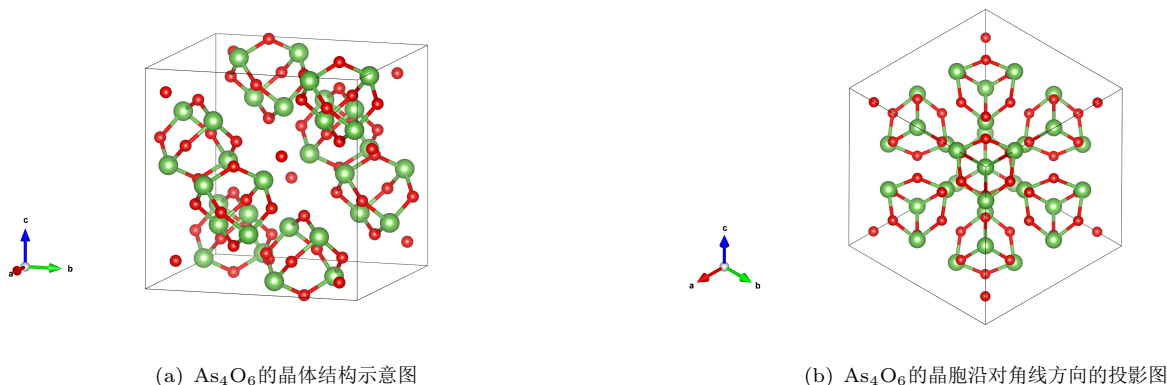


图 2: 立方 $\text{As}_4\text{O}_6$ 的晶体结构

单斜晶系的 $\text{As}_2\text{O}_3$ 可以由砷华在痕量水的存在下加热得到,为角锥形 $\{\text{AsO}_3\}$ 单元组成的二维结构.

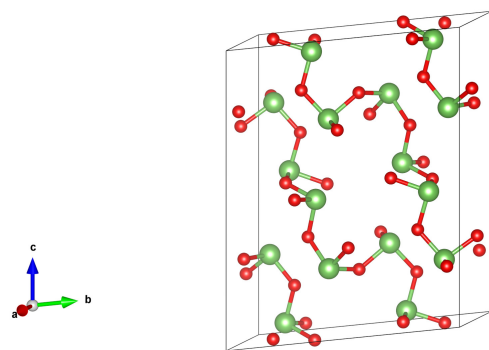


图 3: 单斜 $\text{As}_2\text{O}_3$ 的晶体结构

**$\text{As}_2\text{O}_3$ 的水溶液与 $\text{H}_3\text{AsO}_3$**   $\text{As}_2\text{O}_3$ 在水中的溶解度及存在的物种与溶液的pH值关系很大.在中性或碱性溶液中,主要的物种为亚砷酸 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ (尽管它并没有被单独分离出来).亚砷酸水溶液的 $^1\text{H}$ 核磁共振频谱中只有单一的讯号,反映其分子结构为 $\text{As}(\text{OH})_3$ ,而与亚磷酸不同.

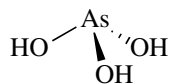
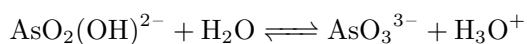
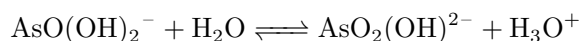
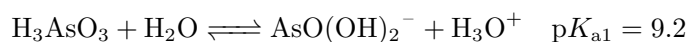
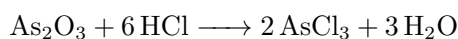


图 4:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 的结构

$\text{H}_3\text{AsO}_3$ 的亚砷酸是弱酸:

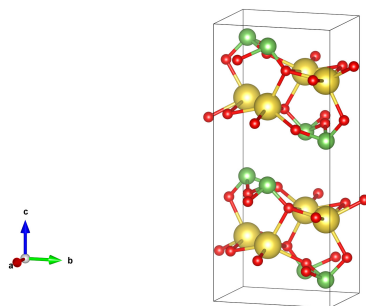


如果以 $\text{HCl}$ 溶液作为溶剂,那么 $\text{As}_2\text{O}_3$ 的溶解度随 $\text{HCl}$ 浓度的增加而先减小后增大.这是因为 $\text{As}_2\text{O}_3$ 与 $\text{HCl}$ 反应:

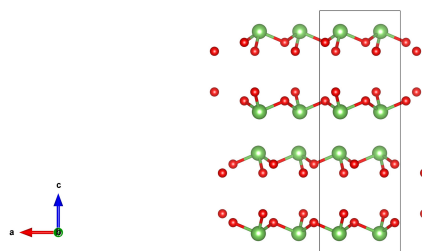


这恰好与 $\text{AsCl}_3$ 的水解互为逆过程.

**亚砷酸盐和偏亚砷酸盐** 偏亚砷酸盐,例如 $\text{NaAsO}_2$ 中含有多聚的链状阴离子.



(a)  $\text{NaAsO}_2$ 的晶体结构示意图



(b)  $\text{As}_4\text{O}_6$ 的晶胞沿 $b$ 轴的投影图(去除 $\text{Na}$ 原子)

图 5:  $\text{NaAsO}_2$ 的晶体结构及其中的 $\{\text{AsO}_2\}$ 长链

$\text{Cu}^{\text{II}}$ 的亚砷酸盐被用于绿色颜料,例如巴黎绿 $\text{Cu}_2(\text{OAc})(\text{AsO}_3)$ 和舍勒绿 $\text{CuHAsO}_3$ (或其脱水物 $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$ ).

**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一样也具有两种异构的晶型.

正交的Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结构与单斜As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>类似,被称作**锑华**;立方的Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>结构与立方As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>类似,被称作**方锑矿**.锑华是锑的重要矿物之一.

**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Bi(OH)<sub>3</sub>** Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是Bi最重要的化合物之一.

*Substance* 三氧化二铋,即铋华,化学式为Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,为黄色晶体或粉末.

**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结构** Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>室温下稳定存在的晶型为α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,具有多聚的层状结构,其中含有变形五配位的{BiO<sub>5</sub>}单元.对Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加热可得萤石型的β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其中有统计分布的O<sup>2-</sup>空穴.

**水溶液中的Bi<sup>III</sup>** Bi(OH)<sub>3</sub>明显应当作为一种碱性物质.它易溶于酸形成含Bi<sup>3+</sup>溶液,但pH升高时即生成含氧的沉淀.一般而言,在溶液中的Bi<sup>III</sup>写成BiO<sup>+</sup>应当更加合适.

在生成沉淀之前,还会产生多聚的含氧阳离子.比较重要的一个是[Bi<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>6+</sup>,其结构如下.

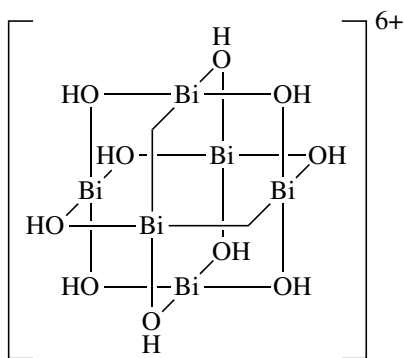


图 6: [Bi<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>6+</sup>的结构

### 1.3.2 +5价氧化物和含氧化合物

**As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>** 五氧化二砷是很早便知道的一种氧化物

**As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** 五氧化二砷As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的结构与P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>并不相同,其中含有等量的{AsO<sub>6</sub>}八面体和{AsO<sub>4</sub>}四面体,以共用角的方式形成管状孔穴结构.

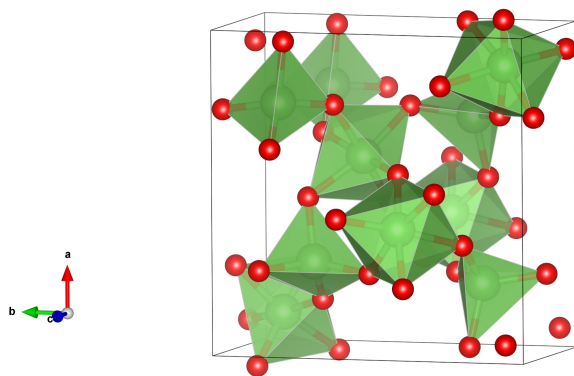
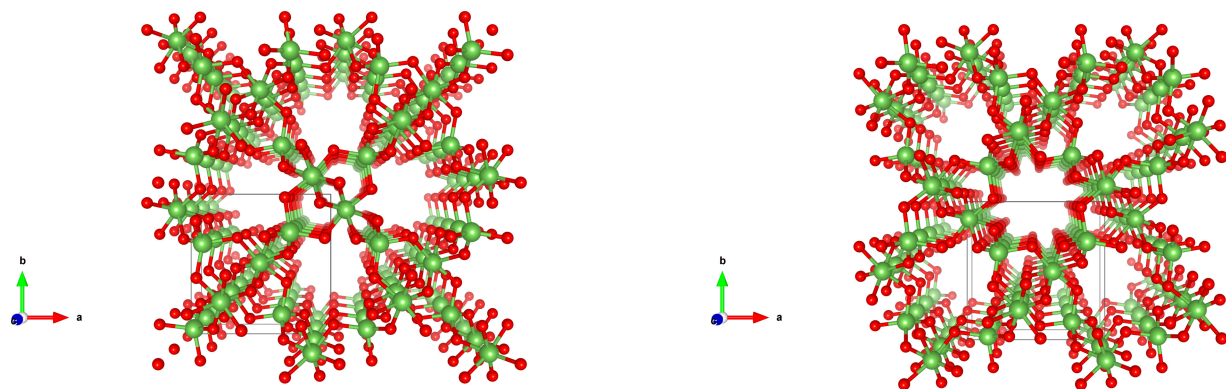
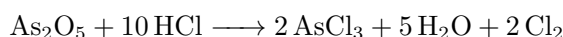


图 7: As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的晶体结构示意图

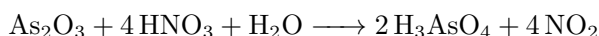
图 8:  $\text{As}_2\text{O}_5$  中的管状空穴结构

这也解释了 $\text{As}_2\text{O}_5$ 中只有一半的As能被Sb(六配位)或P四配位替换的现象.

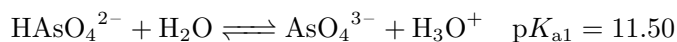
$\text{As}_2\text{O}_5$ 可由 $\text{As}_2\text{O}_3$ 与加压的 $\text{O}_2$ 反应得到,也可以由 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 脱水得到. $\text{As}_2\text{O}_5$ 具有较强的氧化性,它可以和HCl反应生成 $\text{Cl}_2$ :



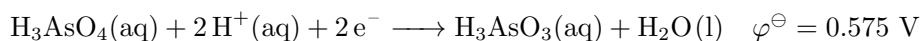
**$\text{H}_3\text{AsO}_4$**  砷酸 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 可以由浓 $\text{HNO}_3$ 氧化 $\text{As}_2\text{O}_3$ 制取:



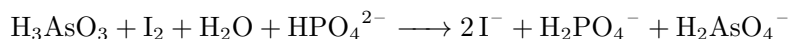
与磷酸一样, $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 也是三元酸.



$\text{H}_3\text{AsO}_4$ 的氧化性不强,但强于 $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



在弱酸性缓冲溶液(例如硼砂-硼酸或 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ - $\text{HPO}_4^{2-}$ )中, $\text{As}^{\text{III}}$ 能被 $\text{I}_2$ 定量氧化至 $\text{As}^{\text{V}}$ .这可以作为测定As含量的方法.



**$\text{Sb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H}_3\text{SbO}_4$**   $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 可以由 $\text{SbCl}_5$ 水解后脱水得到,但并不稳定.而 $\text{H}_3\text{SbO}_4$ 的性质则与 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 相似.

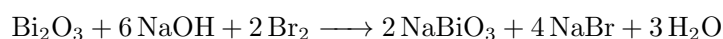
**$\text{Bi}^{\text{V}}$ 酸盐** 尚未明确地指出 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的存在.不过,铋酸盐已经被广泛地用作氧化剂,这其中最重要的就是 $\text{NaBiO}_3$ .

#### Substance $\text{NaBiO}_3$

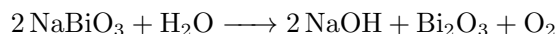
铋酸钠,化学式为 $\text{NaBiO}_3$ ,为黄色至棕黄色粉末,不溶于水.

如有必要,生成 $\text{NaBiO}_3$ 的反应需要记得标注沉淀符号. $\text{NaBiO}_3$ 参与反应时离子方程式不可拆写.

$\text{NaBiO}_3$ 可以由以下方法制备:



作为一种强氧化剂,NaBiO<sub>3</sub>在潮湿的环境下会缓慢分解:



在酸中分解得更快.与HCl反应则会氧化Cl<sup>-</sup>而产生Cl<sub>2</sub>.

NaBiO<sub>3</sub>可以定性和定量地检测Mn.在酸性条件下,NaBiO<sub>3</sub>可以将Mn<sup>2+</sup>定量氧化为MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>,出现标志性的紫色,且容易通过分光光度法定量检测.

## 1.4 砷,锑,铋的硫化物

### 1.4.1 砷的硫化物

#### Substance As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

雄黄,又称鸡冠石,化学式为As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>,为不溶于水的橙红色晶体.As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>的熔点为320°C,但非常容易升华.

#### Substance As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

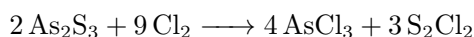
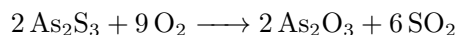
雌黄<sup>1</sup>,又称石黄,化学式为As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,为不溶于水的黄色晶体.

**各种硫化物的结构** 雌黄晶体和As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一样具有二维层状结构.

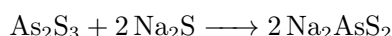
雄黄晶体中含有分立的As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>分子.正如P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>一样,As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>也有两种异构体.雄黄中的As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>采取对称的D<sub>2d</sub>形式,其结构与S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>正好相反,所有S原子(接近)共平面,As原子分立两侧.

当用As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>在S的CS<sub>2</sub>溶液加热以制取As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>时,偶尔能得到较少的针状桔红色晶体As<sub>4</sub>S<sub>5</sub>.它的结构与P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>有所不同,仅有一根As-As键,并且没有端基S原子.这也是As较难被氧化至As<sup>V</sup>的体现.

**雄黄与雌黄的反应** As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>在空气中燃烧即生成As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SO<sub>2</sub>.As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>与Cl<sub>2</sub>反应则生成AsCl<sub>3</sub>与S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

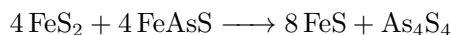
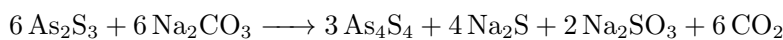


As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>不溶于水,但可以溶于碱性溶液或碱金属硫化物的溶液.

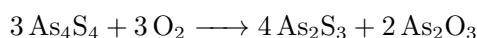


它也可以在多硫化物的溶液中生成硫代砷酸盐M<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>,产物非常难溶.

当As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>用沸腾的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液处理时可以得到As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>;或者采用黄铁矿与砷黄铁矿共热的办法制取.



在自然界中,雄黄会自发地转化为雌黄(即雄黄千年变雌黄).这可能是由于空气中的O<sub>2</sub>将As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>部分氧化所致.



### 1.4.2 锑,铋的硫化物

在这些物质中最重要的是Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

<sup>1</sup>所谓信口雌黄,就是用雌黄涂抹黄色的纸以达到修改文字的目的.

**Substance Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

三硫化二锑, 化学式为Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 黄红色无定形粉末或深灰色晶体.

辉锑矿的成分即为Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

**1.5 M–M键化合物与原子簇****1.5.1 M<sub>2</sub>R<sub>4</sub>型化合物**

联砷As<sub>2</sub>H<sub>4</sub>是亚砷酸盐的碱性溶液以BH<sub>4</sub><sup>-</sup>还原并酸化以使其形成AsH<sub>3</sub>时产生的少量副产品, 也可以由AsH<sub>3</sub>放电得到. As<sub>2</sub>H<sub>4</sub>是极不稳定的液体, 室温下即分解为成分复杂的氢化物. 将H替换为有机基团的类似物则稳定一些. 例如:

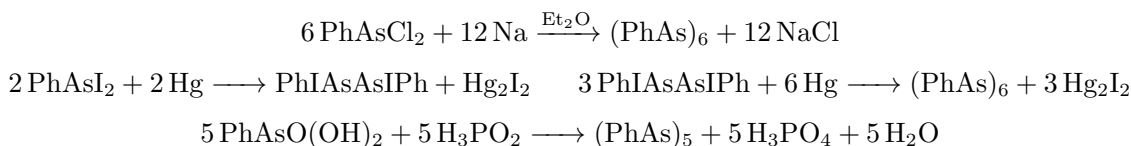


产物双甲砷是剧毒且有令人厌恶的气味的.

Sb和Bi的类似物则更不稳定.

**1.5.2 环状多聚物与异核原子簇**

环多聚砷(RAs)<sub>n</sub>可以由有机砷的二卤化物或砷酸还原而制备, 例如



其它基团, 例如Me, Et, CF<sub>3</sub>等等的类似物也可以由这些方法制备. 一个特殊的例子如下所示:

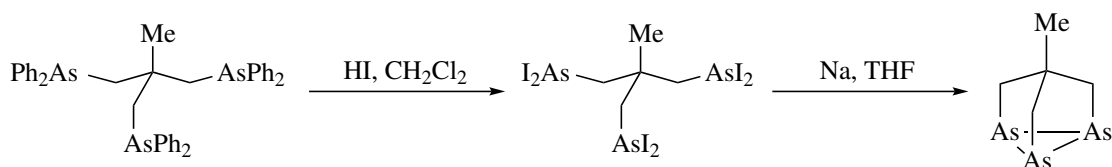


图 9: MeC(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub>的笼状结构

其中保留了[As<sub>3</sub>]环状结构.

AsR<sub>3</sub>可以作为良好的配体, 这些聚合物亦如此. 例如, (MeAs)<sub>5</sub>与Cr(CO)<sub>6</sub>反应可以生成Cr(CO)<sub>3</sub>(As<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 其结构示意图如下:

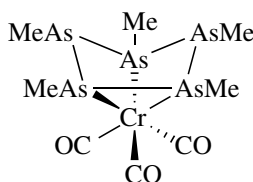
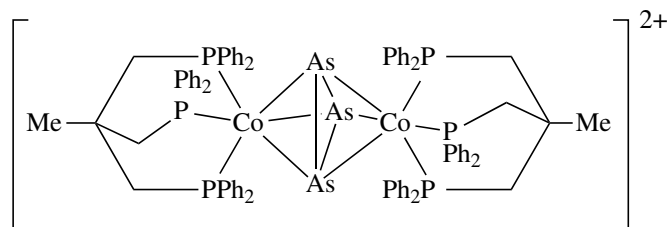


图 10: Cr(CO)<sub>3</sub>(As<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)的结构

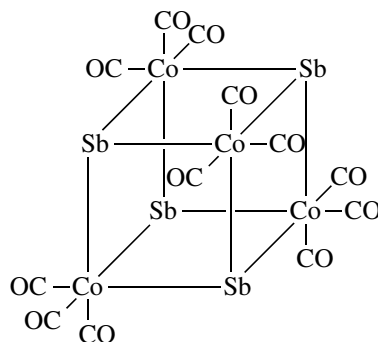
其余的更复杂的类似物可以自行查阅资料.

另外一件比较重要的事实是As和Co(CO)<sub>3</sub>基团是等电子的. 这意味着这两者可以在[As<sub>4</sub>]簇的基础上进行替换, 形成诸如As<sub>3</sub>Co(CO)<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>等笼状簇合物. 正因如此, Co<sub>2</sub><sup>+</sup>在适合的配体存在下可与As<sub>4</sub>反应生成与[Bi<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>类似的簇合离子, 其结构如下图所示.

图 11:  $[\text{As}_3\text{Co}_2\text{L}_2]_2^{2+}$  的结构示意图

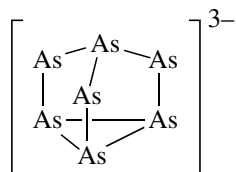
将Co替换为Ni,或进行单电子氧化/还原,即可得到电子数不同的,可能具有顺磁性的类似物.

对于Sb而言,可以得到更大的原子簇,例如 $\text{Sb}_4\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_4$ ,其结构如下所示,是一个变形的立方体.

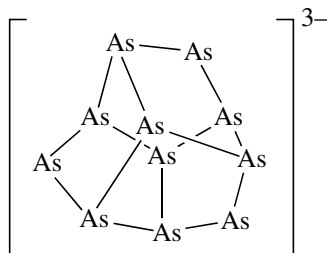
图 12:  $\text{Sb}_4\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_4$  的结构

### 1.5.3 同核阴离子簇

碱土金属的磷化物 $\text{M}_3\text{P}_{14}$ 中含有 $[\text{P}_7]^{3-}$ 离子,它与 $\text{P}_4\text{S}_3$ 是等电子体.类似的 $[\text{As}_7]^{3-}$ 和 $[\text{Sb}_7]^{3-}$ 也是存在的. $[\text{As}_7]^{3-}$ 还可以与 $\text{TMSCl}$ 发生取代反应生成对应的中性分子.

图 13:  $[\text{As}_7]^{3-}$  的立体结构

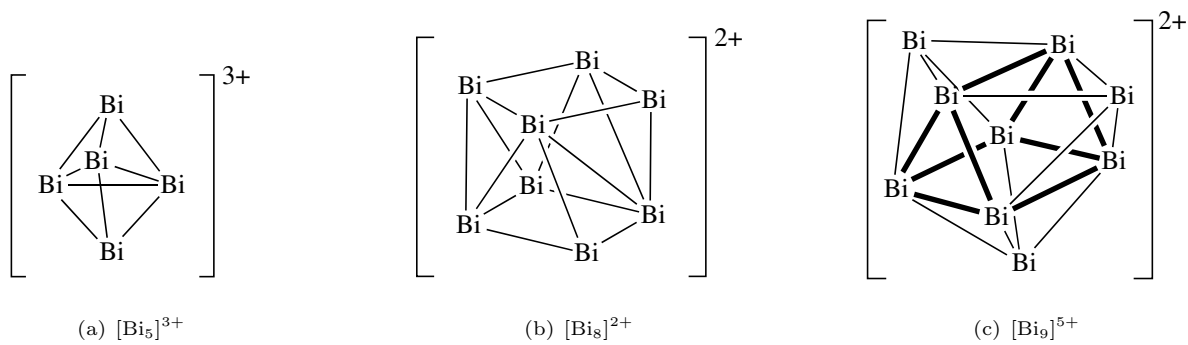
用 $\text{KAs}_2$ 与crypt在乙二胺中反应可以得到具有近 $D_3$ 对称性的 $[\text{As}_{11}]^{3-}$ ,其结构如下.

图 14:  $[\text{As}_{11}]^{3-}$  的立体结构

### 1.5.4 同核阳离子簇

铋可以形成多种同核阳离子簇.现在将其结构列举如下.



图 15:  $[\text{Bi}_n]^{m+}$  阳离子簇的结构

$[\text{Bi}_5]^{3+}$  和  $[\text{Bi}_8]^{2+}$  可以由以下方法制备.

