1 砷,锑,铋及其化合物

1.1 砷,锑,铋的氢化物

AsH₃,SbH₃和BiH₃都是稳定性差,无色的剧毒气体.

 AsH_3 的生成与分解可以用作检测微量的砷.首先,用Zn/HCl还原试样中的砷(以 As_2O_3 为例):

$$\mathrm{As_2O_3} + 12\,\mathrm{HCl} + 6\,\mathrm{Zn} \longrightarrow 2\,\mathrm{AsH_3} + 6\,\mathrm{ZnCl_2} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

马氏试砷法是将 AsH_3 通到热的玻璃表面形成黑色的砷镜,古氏试砷法则是将 AsH_3 通入 $AgNO_3$ 溶液形成黑色的Ag沉淀.反应的方程式分别如下:

$$2\,AsH_3 \stackrel{\Delta}{-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-} 2\,As + 3\,H_2$$

$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O \longrightarrow H_3AsO_3 + 6\,Ag\downarrow + 6\,HNO_3$$

此外,用LiAlH₄等还原剂还原AsCl₃也可以高效地生成AsH₃.

上述各种方法也可以用于产生SbH3.

BiH3十分不稳定,难以制得.

1.2 砷,锑,铋的卤化物

1.2.1 三卤化物MX₃

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MF₃和MCl₃的反应.

MF₃的反应 AsF_3 和 SbF_3 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:

$$\begin{split} 3\,F_3CPCl_2 + 2\,SbF_3 & \longrightarrow 3\,F_3CPF_2 + 2\,SbCl_3 \\ 3\,PhPCl_2 + 4\,SbF_3 & \longrightarrow 3\,PhPF_4 + 2\,Sb + 2\,SbCl_3 \\ 3\,Me_2P(S)P(S)Me_2 + 6\,SbF_3 & \longrightarrow 6\,Me_2PF_3 + 2\,Sb + 2\,Sb_2S_3 \end{split}$$

与SbF₃相比,AsF₃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AsCl₃较易蒸发除去.SbF₃则更适合制备低沸点氟化物,因为后者容易自SbCl₃中分馏出来.选择性的氟化反应也可以发生:

$$[PCl_4][PCl_6] + 2 AsF_3 \longrightarrow [PCl_4][PF_6] + 2 AsCl_3$$

三氯化物的反应 AsCl₃和SbCl₃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. BiCl₃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.

1.2.2 五卤化物MX₅

我们主要讨论As和Sb的五卤化物. BiF_5 是具有强烈氧化性的物质,与水反应甚至生成 O_3 , OF_2 等物质.

除此之外, AsF_5 和 SbF_5 可以由对应的三氟化物或单质与 F_2 反应得到.

与PCl₅和SbCl₅相比,AsCl₅稳定性较差.这也许是d区收缩的又一例子.同样地,没有BiCl₅的存在也可能是f区收缩的缘故.

气态的 AsF_5 ,(低温下)固态的 $AsCl_5$ 和液态的 $SbCl_5$ 均与 PF_5 相似,含有分立的三角双锥构型的分子.而液态 SbF_5 却有异常高的粘度,这是因为其中含有顺式桥连的 $\{SbF_6\}$ 八面体的聚合链.在固体中则是 $[SbF_5]_4$ 四聚体.

图 1: [SbF₅]₄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.

1.2.3 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:

$$2 \operatorname{AsF}_{3} + 2 \operatorname{Cl}_{2} \longrightarrow [\operatorname{AsCl}_{4}]^{+} [\operatorname{AsF}_{6}]^{-}$$
$$\operatorname{AsCl}_{3} + \operatorname{SbCl}_{5} + \operatorname{Cl}_{2} \longrightarrow [\operatorname{AsCl}_{4}]^{+} [\operatorname{SbCl}_{6}]^{-}$$

此外还能得到一系列SbF₅四聚体的类似分子,这里就不详细介绍了.

向 SbF_5 加入少量 $SbCl_5$ 可以降低其粘度并显著升高其电导率,因为破坏了F-F桥键并且生成了[SbF_5Cl] "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BiCl₃的混合物加热后冷却即可得计量比为Bi₆Cl₇的黑色低 氯化物,其实际组成应当写作 $[Bi_9^{5+}]_2[BiCl_5^{2-}][Bi_2Cl_8^{2-}].$

另一个有趣的例子是 $HfCl_4/BiCl_3$ 氧化Biff19 Hf_3Cl_{18} 19 Hf_3Cl_{18} 19 Hf_3Cl_{18} 29 Hf_3Cl_{18} 31 Hf_3Cl_{18} 31

1.2.4 卤离子配合物

 M^{III} 和 M^{V} 的卤化物都有强烈的接收卤离子(或氧原子)形成配合物的倾向.

 $\mathbf{M}^{\mathbf{III}}$ 的**卤离子配合物** 一些典型的 $\mathbf{M}^{\mathbf{III}}$ 配合物离子列举如下:

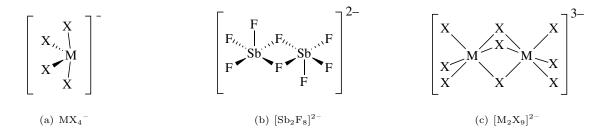


图 2: M^{III}的典型卤离子配合物

总而言之,对于MIII的配合物而言,孤对电子对结构的影响按照以下情况依次减弱:

- a. 中心原子的配位数从4增加至5到6.
- b. 中心原子的周期数增加.
- c. 卤素的周期数增加.

 $\mathbf{M}^{\mathbf{V}}$ 的**卤离子配合物** 相比 $\mathbf{M}^{\mathbf{III}}$ 而言, $\mathbf{M}^{\mathbf{V}}$ 有着更强的接受配位的能力.在以 \mathbf{AsF}_5 或 \mathbf{SbF}_5 为氧化剂的反应中,阴离子常常有以下几种:

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} F & F & F \\ F & F \end{bmatrix}$$

SbF₅具有极强的Lewis酸性.无水HF在SbF₅中按照下式反应,酸性显著增强(即氟锑酸):

$$2 HF + SbF_5 \rightleftharpoons [H_2F]^+ [SbF_6]^-$$

SbF₅与氟磺酸HSO₃F中的氧原子配位时可以产生更强的酸:

$$SbF_5 + 2HSO_3F \Longrightarrow [H_2SO_3F]^+[SbF_5(OSO_2F)]^-$$

再向此溶液中加入SO₃即可得到超酸.

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

 As_2O_3 与 H_3AsO_3 As_2O_3 是砷最重要的化合物.

Substance As_2O_3

砷华,又称砒霜,信石,化学式为 As_2O_3 (依照其常见的存在形式,写作 As_4O_6 也许更合理),为白色至淡黄色晶体,有剧毒,气态具有大蒜味. As_2O_3 可溶于水,但溶解度不算很高.

 As_2O_3 的制备 可以由以下几种方法制取 As_2O_3 .

1. 在空气中燃烧砷或者一些含砷矿物.

$$4\,\mathrm{As} + 3\,\mathrm{O}_2 \longrightarrow 2\,\mathrm{As}_2\mathrm{O}_3$$

$$2\,\mathrm{As}_2\mathrm{S}_3 + 9\,\mathrm{O}_2 \longrightarrow 2\,\mathrm{As}_2\mathrm{O}_3 + 6\,\mathrm{SO}_2 \qquad 2\,\mathrm{FeAsS} + 5\,\mathrm{O}_2 \longrightarrow \mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{As}_2\mathrm{O}_3 + 2\,\mathrm{SO}_2$$

2. 水解AsCl₃.

$$2 \operatorname{AsCl}_3 + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \operatorname{As}_2 O_3 + 6 \operatorname{HCl}$$

 $\mathbf{As_2O_3}$ 的结构 气相中的 $\mathbf{As_2O_3}$ 以 $\mathbf{As_4O_6}$ 分子的形式存在,与 $\mathbf{P_4O_6}$ 分子相似,可以冷却形成立方晶系的砷华.

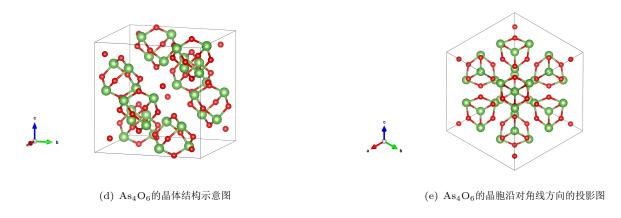


图 3: 立方As₄O₆的晶体结构

单斜晶系的 As_2O_3 可以由砷华在痕量水的存在下加热得到,为角锥形 $\{AsO_3\}$ 单元组成的二维结构.

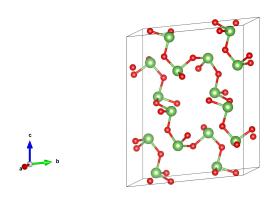


图 4: 单斜As₂O₃的晶体结构

 $\mathbf{As_2O_3}$ 的水溶液与 $\mathbf{H_3AsO_3}$ $\mathbf{As_2O_3}$ 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 $\mathbf{H_3AsO_3}$ (尽管它并没有被单独分离出来).亚砷酸水溶液的 1 H核磁共振频谱中只有单一的讯号,反映其分子结构为 $\mathbf{As(OH)_3}$,而与亚磷酸不同.

图 5: H₃AsO₃的结构

H₃AsO₃的亚砷酸是弱酸:

$$\begin{aligned} \mathrm{H_3AsO_3} + \mathrm{H_2O} & \Longrightarrow \mathrm{AsO(OH)_2}^- + \mathrm{H_3O}^+ \quad \mathrm{p}K_{\mathrm{a1}} = 9.2 \\ \mathrm{AsO(OH)_2}^- + \mathrm{H_2O} & \longleftrightarrow \mathrm{AsO_2(OH)^{2-}} + \mathrm{H_3O}^+ \\ \mathrm{AsO_2(OH)^{2-}} + \mathrm{H_2O} & \longleftrightarrow \mathrm{AsO_3^{3-}} + \mathrm{H_3O}^+ \end{aligned}$$

如果以HC1溶液作为溶剂,那么 As_2O_3 的溶解度随HC1浓度的增加而先减小后增大.这是因为 As_2O_3 与HC1反应:

$$As_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

这恰好与AsCl3的水解互为逆过程.

亚砷酸盐和偏亚砷酸盐 As溶于浓碱中即产生AsO₃3-的盐:

$$2 \text{ As} + 6 \text{ OH}^- \longrightarrow 2 \text{ AsO}_3^{3-} + 3 \text{ H}_2$$

偏亚砷酸盐,例如NaAsO2中含有多聚的链状阴离子.



(a) NaAsO₂的晶体结构示意图

(b) As_4O_6 的晶胞沿b轴的投影图(去除Na原子)

图 6: $NaAsO_2$ 的晶体结构及其中的 $\{AsO_2\}$ 长链

 Cu^{II} 的亚砷酸盐被用于绿色颜料,例如巴黎绿 $Cu_2(OAc)(AsO_3)$ 和舍勒绿 $CuHAsO_3($ 或其脱水物 $Cu_2As_2O_5)$. AsO_3 ³⁻的一种小众应用是用于沉淀分析Zr.在含 ZrO_2 ⁺的溶液中加入浓硝酸后加入 Na_3AsO_3 溶液,即发生反应:

$$3 \operatorname{ZrO}^{2+} + 2 \operatorname{AsO_3}^{3-} + 4 \operatorname{H}^+ + 4 \operatorname{NO_3}^- \longrightarrow (\operatorname{ZrO})_3 (\operatorname{AsO_4})_2 \downarrow + 2 \operatorname{H_2O} + 4 \operatorname{NO_2}$$

产生的(ZrO)₃(AsO₄)₂可以称重后得出Zr的含量.

 Sb_2O_3 Sb_2O_3 和 As_2O_3 一样也具有两种异构的晶型.

正交的 Sb_2O_3 结构与单斜 As_2O_3 类似,被称作**锑华**;立方的 Sb_4O_6 结构与立方 As_4O_6 类似,被称作**方锑矿**.锑华是锑的重要矿物之一.

 Bi_2O_3 与 $Bi(OH)_3$ Bi_2O_3 是Bi最重要的化合物之一.

Substance 三氧化二铋,即铋华,化学式为Bi₂O₃,为黄色晶体或粉末.

 $\mathbf{Bi_2O_3}$ 的结构 $\mathbf{Bi_2O_3}$ 室温下稳定存在的晶型为 α - $\mathbf{Bi_2O_3}$,具有多聚的层状结构,其中含有变形五配位的{ $\mathbf{BiO_5}$ }单元.对 $\mathbf{Bi_2O_3}$ 加热可得萤石型的 β - $\mathbf{Bi_2O_3}$,其中有统计分布的 $\mathbf{O^{2-}}$ 空穴.

水溶液中的 $\mathbf{Bi^{III}}$ $\mathrm{Bi}(\mathrm{OH})_3$ 明显应当作为一种碱性物质.它易溶于酸形成含 Bi^{3+} 溶液,但 pH 升高时即生成含氧的沉淀.一般而言,在酸性不太强的溶液中的 $\mathrm{Bi^{III}}$ 写成 $\mathrm{BiO^{+}}$ 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[Bi₆(OH)₁₂]⁶⁺,其结构如下.

图 7: [Bi₆(OH)₁₂]⁶⁺的结构

1.3.2 +5价氧化物和含氧化合物

 As_2O_5 和 H_3AsO_4 五氧化二砷是很早便知道的一种氧化物.

 $\mathbf{As_2O_5}$ 五氧化二砷 $\mathbf{As_2O_5}$ 的结构与 $\mathbf{P_4O_{10}}$ 并不相同,其中含有等量的 $\{\mathbf{AsO_6}\}$ 八面体和 $\{\mathbf{AsO_4}\}$ 四面体,以共用角的方式形成管状孔穴结构.

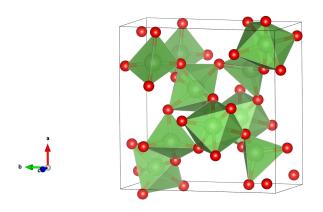


图 8: As₂O₅的晶体结构示意图

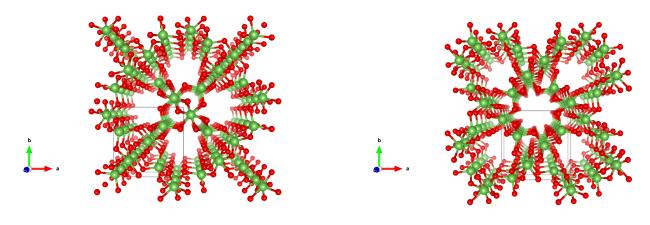


图 9: As₂O₅中的管状空穴结构

这也解释了 As_2O_5 中只有一半的As能被Sb(六配位)或P四配位替换的现象.

 As_2O_5 可由 As_2O_3 与加压的 O_2 反应得到,也可以由 H_3AsO_4 脱水得到. As_2O_5 具有较强的氧化性,它可以和HCl反应生成 Cl_2 :

$$As_2O_5 + 10 HCl \longrightarrow 2 AsCl_3 + 5 H_2O + 2 Cl_2$$

 $\mathbf{H_3AsO_4}$ 砷酸 $\mathbf{H_3AsO_4}$ 可以由浓 $\mathbf{HNO_3}$ 氧化 $\mathbf{As_2O_3}$ 制取:

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 4NO_2$$

与磷酸一样,H₃AsO₄也是三元酸.

$$H_{3}AsO_{4} + H_{2}O \Longrightarrow H_{2}AsO_{4}^{-} + H_{3}O^{+} \quad pK_{a1} = 2.21$$
 $H_{2}AsO_{4}^{-} + H_{2}O \Longrightarrow HAsO_{4}^{2-} + H_{3}O^{+} \quad pK_{a2} = 6.96$
 $HAsO_{4}^{2-} + H_{2}O \Longrightarrow AsO_{4}^{3-} + H_{3}O^{+} \quad pK_{a1} = 11.50$

H₃AsO₄的氧化性不强,但强于H₃PO₄:

$$H_3AsO_4(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_3AsO_3(aq) + H_2O(1)$$
 $\varphi^{\ominus} = 0.575 \text{ V}$

在弱酸性缓冲溶液(例如硼砂-硼酸或 $H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-})中, As^{III} 能被 I_2 定量氧化至 As^V .这可以作为测定As含量的方法.

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O + HPO_4^{2-} \longrightarrow 2I^- + H_2PO_4^- + H_2AsO_4^-$$

 $\mathbf{Sb_2O_5}$ 和 $\mathbf{H_3SbO_4}$ $\mathbf{Sb_2O_5}$ 可以由 $\mathbf{SbCl_5}$ 水解后脱水得到,但并不稳定.而 $\mathbf{H_3SbO_4}$ 的性质则与 $\mathbf{H_3AsO_4}$ 相似.

 $\mathbf{Bi}^{\mathbf{V}}$ 酸盐 尚未明确地指出 $\mathbf{Bi}_{2}O_{5}$ 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 $\mathbf{NaBi}O_{3}$.

Substance NaBiO₃

铋酸钠,化学式为NaBiO3,为黄色至棕黄色粉末,不溶于水.

如有必要,生成 $NaBiO_3$ 的反应需要记得标注沉淀符号. $NaBiO_3$ 参与反应时离子方程式不可拆写. $NaBiO_3$ 可以由以下方法制备:

$$\begin{aligned} \mathrm{Bi_2O_3} + 6\,\mathrm{NaOH} + 2\,\mathrm{Br_2} &\longrightarrow 2\,\mathrm{NaBiO_3} + 4\,\mathrm{NaBr} + 3\,\mathrm{H_2O} \\ \mathrm{Na_2O} + \mathrm{Bi_2O_3} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow 2\,\mathrm{NaBiO_3} \end{aligned}$$

作为一种强氧化剂,NaBiO3在潮湿的环境下会缓慢分解:

$$2 \operatorname{NaBiO}_3 + \operatorname{H}_2 O \longrightarrow 2 \operatorname{NaOH} + \operatorname{Bi}_2 O_3 + O_2$$

在酸中分解得更快.与HCl反应则会氧化Cl⁻而产生Cl₂.

 $NaBiO_3$ 可以定性和定量地检测Mn.在酸性条件下, $NaBiO_3$ 可以将 Mn^{2+} 定量氧化为 MnO_4 ⁻,出现标志性的紫色,且容易通过分光光度法定量检测.

$$2\,{\rm Mn}^{2+} + 5\,{\rm NaBiO_3} + 14\,{\rm H}^+ \longrightarrow 5\,{\rm Na}^+ + 2\,{\rm MnO_4}^- + 5\,{\rm Bi}^{3+} + 7\,{\rm H_2O}$$

1.4 砷,锑,铋的硫化物

1.4.1 砷的硫化物

Substance As₄S₄

雄黄,又称鸡冠石,化学式为As₄S₄,为不溶于水的橙红色晶体.As₄S₄的熔点为320℃,但非常容易升华.

Substance As_2S_3

雌黄¹,又称石黄,化学式为As₂S₃,为不溶于水的黄色晶体.

各种硫化物的结构 雌黄晶体和 As_2O_3 一样具有二维层状结构.

雄黄晶体中含有分立的 As_4S_4 分子.正如 P_4S_4 一样, As_4S_4 也有两种异构体.雄黄中的 As_4S_4 采取对称的 D_{2d} 形式,其结构与 S_4N_4 正好相反.所有S原子(接近)共平面,As原子分立两侧.

当用 AS_4S_3 在S的 CS_2 溶液加热以制取 As_4S_4 时,偶尔能得到较少的针状桔红色晶体 As_4S_5 .它的结构与 P_4S_5 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^V的体现.

¹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.

雄黄与雌黄的反应 As_2S_3 在空气中燃烧即生成 As_2O_3 与 SO_2 . As_2S_3 与 Cl_2 反应则生成 $AsCl_3$ 与 S_2Cl_2 .

$$2 \operatorname{As}_2 \operatorname{S}_3 + 9 \operatorname{O}_2 \longrightarrow 2 \operatorname{As}_2 \operatorname{O}_3 + 6 \operatorname{SO}_2$$
$$2 \operatorname{As}_2 \operatorname{S}_3 + 9 \operatorname{Cl}_2 \longrightarrow 4 \operatorname{AsCl}_3 + 3 \operatorname{S}_2 \operatorname{Cl}_2$$

As₂S₃不溶于水,但可以溶于碱性溶液或碱金属硫化物的溶液.

$$As_2S_3 + 2Na_2S \longrightarrow 2Na_2AsS_2$$

它也可以在多硫化物的溶液中生成硫代砷酸盐M3AsS4,产物非常难溶.

 $\mathrm{SAS}_{2}S_{3}$ 用沸腾的 $\mathrm{Na}_{2}\mathrm{CO}_{3}$ 溶液处理时可以得到 $\mathrm{AS}_{4}S_{4}$;或者采用黄铁矿与砷黄铁矿共热的办法制取.

$$6\,\mathrm{As_2S_3} + 6\,\mathrm{Na_2CO_3} \longrightarrow 3\,\mathrm{As_4S_4} + 4\,\mathrm{Na_2S} + 2\,\mathrm{Na_2SO_3} + 6\,\mathrm{CO_2}$$

$$4\,\mathrm{FeS_2} + 4\,\mathrm{FeAsS} \longrightarrow 8\,\mathrm{FeS} + \mathrm{As_4S_4}$$

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O2将As4S4部分氧化所致.

$$3 \operatorname{As}_4 \operatorname{S}_4 + 3 \operatorname{O}_2 \longrightarrow 4 \operatorname{As}_2 \operatorname{S}_3 + 2 \operatorname{As}_2 \operatorname{O}_3$$

1.4.2 锑,铋的硫化物

在这些物质中最重要的是Sb₂S₃.

Substance Sb₂S₃

三硫化二锑,化学式为Sb₂S₃,黄红色无定形粉末或深灰色晶体.

辉锑矿的成分即为Sb₂S₃.

1.5 M-M键化合物与原子簇

1.5.1 M₂R₄型化合物

联胂 As_2H_4 是亚砷酸盐的碱性溶液以 BH_4 还原并酸化以使其形成 AsH_3 时产生的少量副产品,也可以由 AsH_3 放电得到. As_2H_4 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:

$$2 \operatorname{Ma_2AsI} + 2 \operatorname{Li} \xrightarrow{\operatorname{THF}} \operatorname{As_2Me_4} + 2 \operatorname{LiI}$$

产物双甲胂是剧毒且有令人厌恶的气味的气体.

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

环多聚胂 $(RAs)_n$ 可以由有机胂的二卤化物或胂酸还原而制备,例如

$$\begin{split} 6\operatorname{PhAsCl}_2 + 12\operatorname{Na} \xrightarrow{\operatorname{Et}_2\operatorname{O}} (\operatorname{PhAs})_6 + 12\operatorname{NaCl} \\ 2\operatorname{PhAsI}_2 + 2\operatorname{Hg} &\longrightarrow \operatorname{PhIAsAsIPh} + \operatorname{Hg}_2\operatorname{I}_2 & 3\operatorname{PhIAsAsIPh} + 6\operatorname{Hg} &\longrightarrow (\operatorname{PhAs})_6 + 3\operatorname{Hg}_2\operatorname{I}_2 \\ 5\operatorname{PhAsO}(\operatorname{OH})_2 + 5\operatorname{H}_3\operatorname{PO}_2 &\longrightarrow (\operatorname{PhAs})_5 + 5\operatorname{H}_3\operatorname{PO}_4 + 5\operatorname{H}_2\operatorname{O} \end{split}$$

其它基团,例如Me, Et, CF3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 10: MeC(CH₂As)₃的笼状结构

其中保留了[As3]环状结构.

 AsR_3 可以作为良好的配体,这些聚合物亦如此.例如, $(MeAs)_5$ 与 $Cr(CO)_6$ 反应可以生成 $Cr(CO)_3(As_5Me_5)$,其结构示意如下:

图 11: Cr(CO)₃(As₅Me₅)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 $AsanCo(CO)_3$ 基团是等电子的.这意味着这两者可以在 $[As_4]$ 簇的基础上进行替换,形成诸如 $As_3Co(CO)_3$, $As_2Co_2(CO_6)$ 等笼状簇合物.正因如此, Co_2 +在适合的配体存在下可与 As_4 反应生成与 $[Bi_5]^{2+}$ 类似的簇合离子,其结构如下图所示.

$$\begin{bmatrix} PPh_2 & As & Ph_2P \\ P & As & Ph_2P \\ PPh_2 & As & Ph_2P \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} PPh_2 & As & Ph_2P \\ PPh_2 & As & Ph_2P \\ Ph_2 & As & Ph_2P \\ \end{bmatrix}$$

图 12: [As₃Co₂L₂]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 $Sb_4\{Co(CO)_3\}_4$,其结构如下所示,是一个变形的立方体.

图 13: Sb₄{Co(CO)₃}₄的结构

1.5.3 同核阴离子簇

碱土金属的磷化物 M_3P_{14} 中含有 $[P_7]^{3-}$ 离子,它与 P_4S_3 是等电子体.类似的 $[As_7]^{3-}$ 和 $[Sb_7]^{3-}$ 也是存在的. $[As_7]^{3-}$ 还可以与TMSC1发生取代反应生成对应的中性分子.

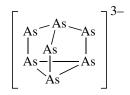


图 14: [As₇]³⁻的立体结构

用 KAs_2 与crypt在乙二胺中反应可以得到具有近 D_3 对称性的 $[As_{11}]^{3-}$,其结构如下.

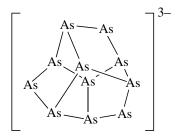
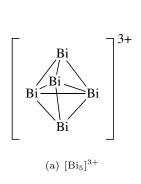
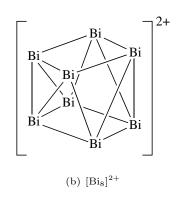


图 15: [As₁₁]³⁻的立体结构

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.





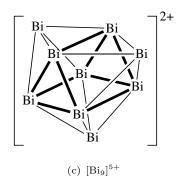


图 $16: [Bi_n]^{m+}$ 阳离子簇的结构

 $[Bi_5]^{3+}$ 和 $[Bi_8]^{2+}$ 可以由以下方法制备.

$$\begin{split} & BiCl_3 + 4\,Bi + 4\,AlCl_3 \xrightarrow{NaAlCl_4} [Bi_5][AlCl_4]_3 \\ & 2\,BiCl_3 + 14\,Bi + 4\,AlCl_3 \xrightarrow{NaAlCl_4} 2\,[Bi_8][AlCl_4]_2 \\ & 10\,Bi + 9\,AsF_5 \xrightarrow{SO_2} 2\,[Bi_5][AsF_6]_3 \cdot 2\,SO_2 + 3\,AsF_3 \end{split}$$