

# 1 砷,锑,铋及其化合物

## 1.1 砷,锑,铋的氧化物和含氧化合物

### 1.1.1 +3价氧化物和含氧化合物

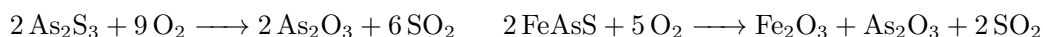
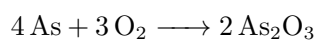
**As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>** As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是砷最重要的化合物.

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

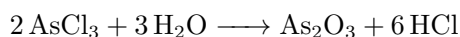
砷华,又称砒霜,信石,化学式为As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(依照其常见的存在形式,写作As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>也许更合理),为白色至淡黄色晶体,有剧毒.As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可溶于水.

**As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备** 可以由以下几种方法制取As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. 在空气中燃烧砷或者一些含砷矿物.



2. 水解AsCl<sub>3</sub>.



**As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结构** 气相中的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>分子的形式存在,与P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>分子相似,可以冷却形成立方晶系的砷华.

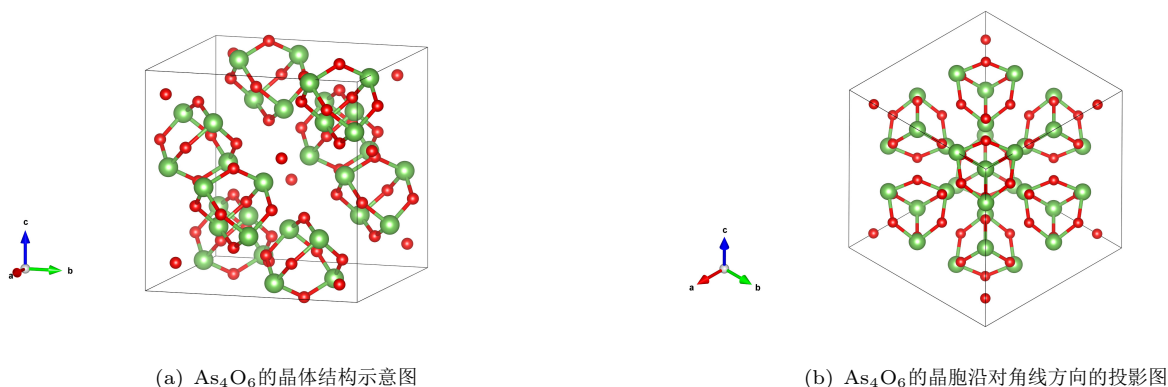


图 1: 立方As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>的晶体结构

单斜晶系的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以由砷华在痕量水的存在下加热得到,为角锥形{AsO<sub>3</sub>}单元组成的二维结构.

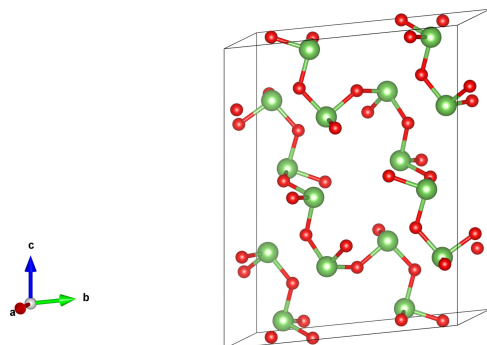
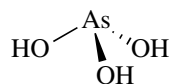
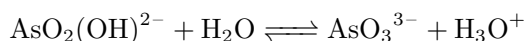
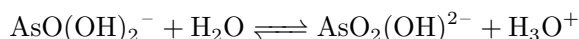
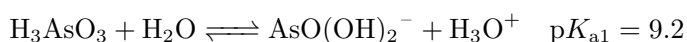


图 2: 单斜As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶体结构

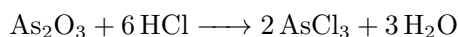
**As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的水溶液与H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>** As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在水中的溶解度及存在的物种与溶液的pH值关系很大.在中性或碱性溶液中,主要的物种为亚砷酸H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>(尽管它并没有被单独分离出来).亚砷酸水溶液的<sup>1</sup>H核磁共振频谱中只有单一的讯号,反映其分子结构为As(OH)<sub>3</sub>,而与亚磷酸不同.

图 3: H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>的结构

H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>的亚砷酸是弱酸:

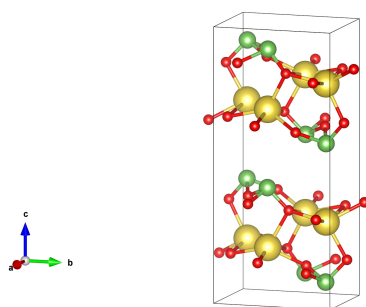
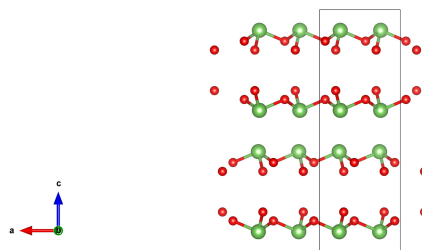


如果以HCl溶液作为溶剂,那么As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的溶解度随HCl浓度的增加而先减小后增大.这是因为As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与HCl反应:



这恰好与AsCl<sub>3</sub>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NaAsO<sub>2</sub>中含有多聚的链状阴离子.

(a) NaAsO<sub>2</sub>的晶体结构示意图(b) As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>的晶胞沿b轴的投影图(去除Na原子)图 4: NaAsO<sub>2</sub>的晶体结构及其中的{AsO<sub>2</sub>}长链

Cu<sup>II</sup>的亚砷酸盐被用于绿色颜料,例如巴黎绿Cu<sub>2</sub>(OAc)(AsO<sub>3</sub>)和舍勒绿CuHAsO<sub>3</sub>(或其脱水物Cu<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

**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 $\text{Bi}^{\text{III}}$**   $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 明显应当作为一种碱性物质.它易溶于酸形成含 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液,但pH升高时即生成含氧的沉淀.一般而言,在溶液中的 $\text{Bi}^{\text{III}}$ 写成 $\text{BiO}^+$ 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 $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ ,其结构如下.

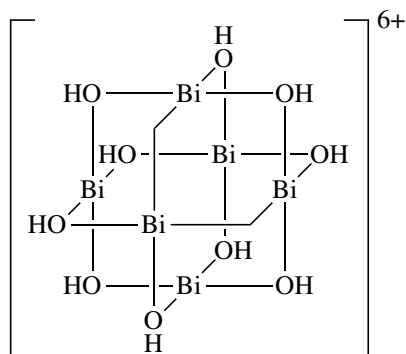


图 5:  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$  的结构

### 1.1.2 +5价氧化物和含氧化合物

**$\text{As}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H}_3\text{AsO}_4$**  五氧化二砷是很早便知道的一种氧化物

**$\text{As}_2\text{O}_5$ 的结构** 五氧化二砷 $\text{As}_2\text{O}_5$ 的结构与 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 并不相同,其中含有等量的 $\{\text{AsO}_6\}$ 八面体和 $\{\text{AsO}_4\}$ 四面体,以共用角的方式形成管状孔穴结构.

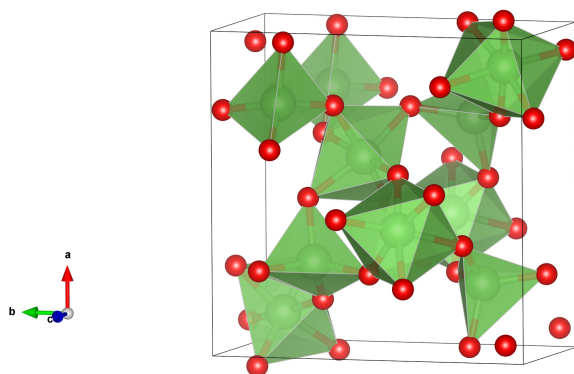


图 6:  $\text{As}_2\text{O}_5$ 的晶体结构示意图

## 1.2 砷,锑,铋的硫化物

### 1.2.1 砷的硫化物

#### Substance $\text{As}_4\text{S}_4$

雄黄,又称鸡冠石,化学式为 $\text{As}_4\text{S}_4$ ,为不溶于水的橙红色晶体. $\text{As}_4\text{S}_4$ 的熔点为 $320^\circ\text{C}$ ,但非常容易升华.

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

雌黄<sup>1</sup>,又称石黄,化学式为 $\text{As}_2\text{S}_3$ ,为不溶于水的黄色晶体.

**各种硫化物的结构** 雌黄晶体和 $\text{As}_2\text{O}_3$ 一样具有二维层状结构.

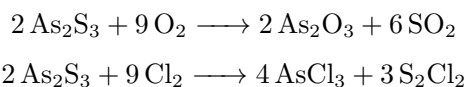
雄黄晶体中含有分立的 $\text{As}_4\text{S}_4$ 分子.正如 $\text{P}_4\text{S}_4$ 一样, $\text{As}_4\text{S}_4$ 也有两种异构体.雄黄中的 $\text{As}_4\text{S}_4$ 采取对称的 $D_{2d}$ 形式,其

<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.

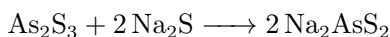
结构与 $S_4N_4$ 正好相反,所有S原子(接近)共平面,As原子分立两侧.

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.

**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 $S_2Cl_2$ .

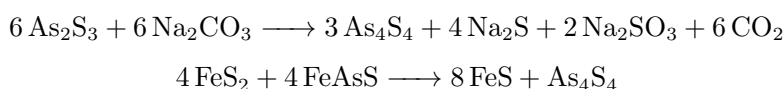


$As_2S_3$ 不溶于水,但可以溶于碱性溶液或碱金属硫化物的溶液.

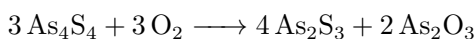


它也可以在多硫化物的溶液中生成硫代砷酸盐 $M_3AsS_4$ ,产物非常难溶.

当 $As_2S_3$ 用沸腾的 $Na_2CO_3$ 溶液处理时可以得到 $As_4S_4$ ;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 $O_2$ 将 $As_4S_4$ 部分氧化所致.



### 1.2.2 锑,铋的硫化物

在这些物质中最重要的是 $Sb_2S_3$ .

#### Substance **$Sb_2S_3$**

三硫化二锑,化学式为 $Sb_2S_3$ ,黄红色无定形粉末或深灰色晶体.

辉锑矿的成分即为 $Sb_2S_3$ .

## 1.3 M-M键化合物与原子簇

### 1.3.1 $M_2R_4$ 型化合物

联肼 $As_2H_4$ 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:

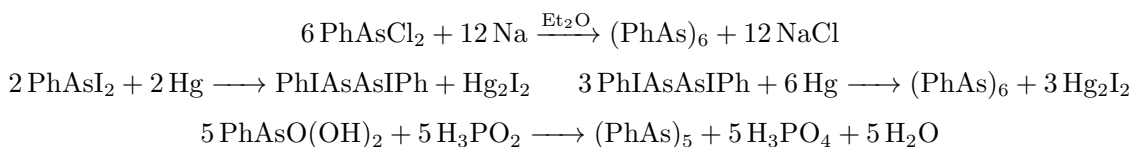


产物双甲胂是剧毒且有令人厌恶的气味的.

Sb和Bi的类似物则更不稳定.

### 1.3.2 环状多聚物与异核原子簇

环多聚肼 $(RAs)_n$ 可以由有机肼的二卤化物或肼酸还原而制备,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:

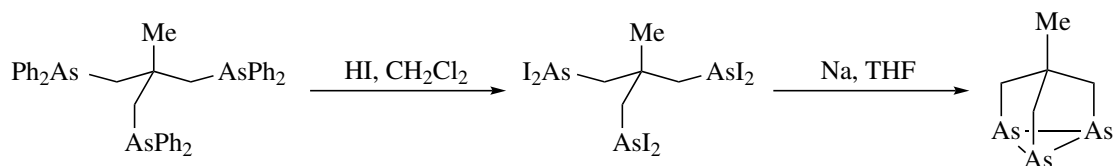


图 7: MeC(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub>的笼状结构

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:

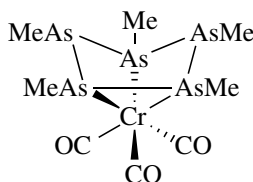


图 8: Cr(CO)<sub>3</sub>(As<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)的结构

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.

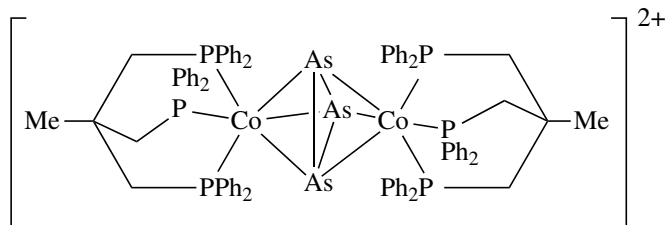


图 9: [As<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>的结构示意图

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<sub>4</sub>{Co(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>,其结构如下所示,是一个变形的立方体.

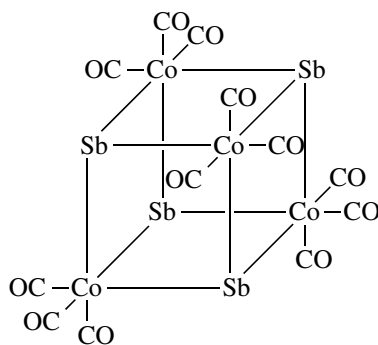


图 10: Sb<sub>4</sub>{Co(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>的结构

### 1.3.3 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 $TMSCl$ 发生取代反应生成对应的中性分子.

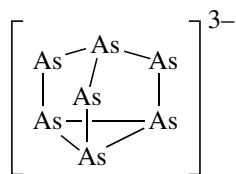


图 11:  $[As_7]^{3-}$  的立体结构

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.

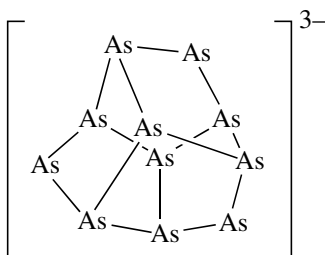


图 12:  $[As_{11}]^{3-}$  的立体结构

### 1.3.4 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.

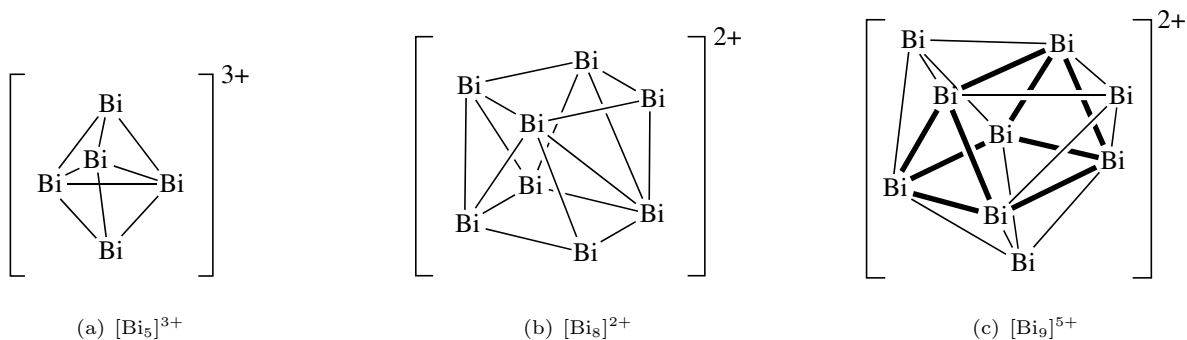


图 13:  $[Bi_n]^{m+}$  阳离子簇的结构

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

