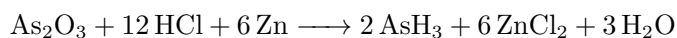


1 砷,锑,铋及其化合物

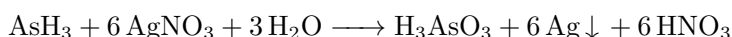
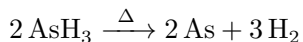
1.1 砷,锑,铋的氢化物

AsH_3 , SbH_3 和 BiH_3 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):



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:



此外,用 LiAlH_4 等还原剂还原 AsCl_3 也可以高效地生成 AsH_3 .

上述各种方法也可以用于产生 SbH_3 .

BiH_3 十分不稳定,难以制得.

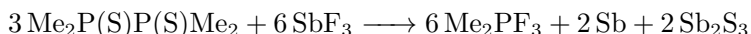
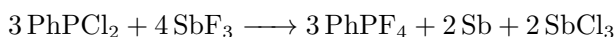
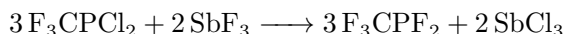
1.2 砷,锑,铋的卤化物

1.2.1 三卤化物 MX_3

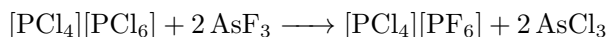
所有这三种元素都能与四种卤素形成三卤化物.你可以自行查阅它们的物理性质.

三卤化物的反应 这里主要介绍 MF_3 和 MCl_3 的反应.

MF_3 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:



与 SbF_3 相比, AsF_3 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_3 较易蒸发除去. SbF_3 则更适合制备低沸点氟化物,因为后者容易自 SbCl_3 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_3 和 SbCl_3 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_3 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 MX_5

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 PCl_5 和 SbCl_5 相比, AsCl_5 稳定性较差.这也许是 d 区收缩的又一例子.同样地,没有 BiCl_5 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 $\{\text{SbF}_6\}$ 八面体的聚合链. 在固体中则是 $[\text{SbF}_5]_4$ 四聚体.

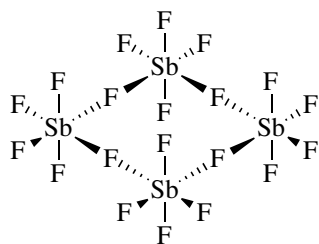
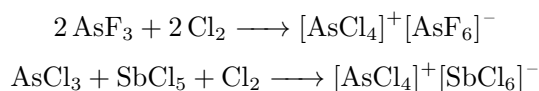


图 1: $[\text{SbF}_5]_4$ 的结构

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:



此外还能得到一系列 SbF_5 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 $\text{F}-\text{F}$ 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 BiCl_3 的混合物加热后冷却即可得计量比为 Bi_6Cl_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 $[\text{Bi}^+] [\text{Bi}_9^{5+}] [\text{HfCl}_6^{2-}]_3$.

1.2.4 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.

M^{III} 的卤离子配合物 一些典型的 M^{III} 配合物离子列举如下:

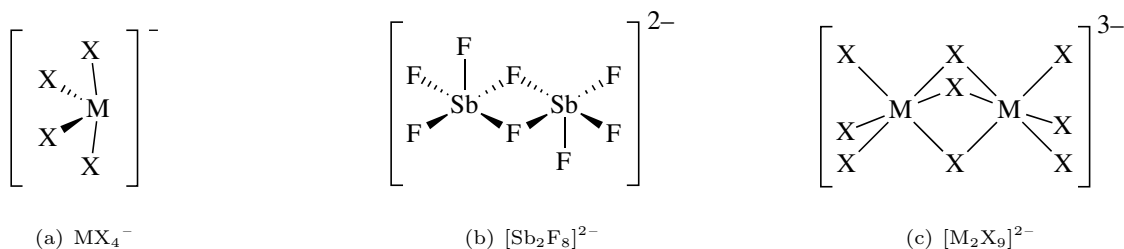
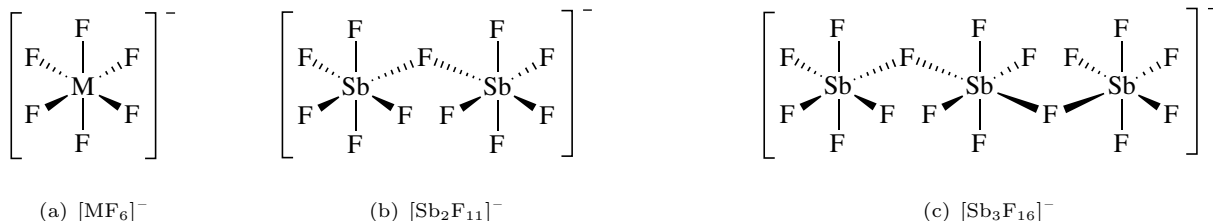


图 2: M^{III} 的典型卤离子配合物

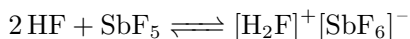
总而言之, 对于 M^{III} 的配合物而言, 孤对电子对结构的影响按照以下情况依次减弱:

- 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.

M^V的卤离子配合物 相比M^{III}而言,M^V有着更强的接受配位的能力.在以AsF₅或SbF₅为氧化剂的反应中,阴离子常常有以下几种:



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):



SbF₅与氟磺酸HSO₃F中的氧原子配位时可以产生更强的酸:



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

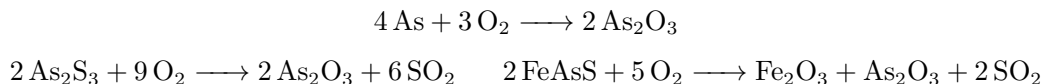
As₂O₃与H₃AsO₃ As₂O₃是砷最重要的化合物.

Substance As₂O₃

砷华,又称砒霜,信石,化学式为As₂O₃(依照其常见的存在形式,写作As₄O₆也许更合理),为白色至淡黄色晶体,有剧毒,气态具有大蒜味.As₂O₃可溶于水,但溶解度不算很高.

As₂O₃的制备 可以由以下几种方法制取As₂O₃.

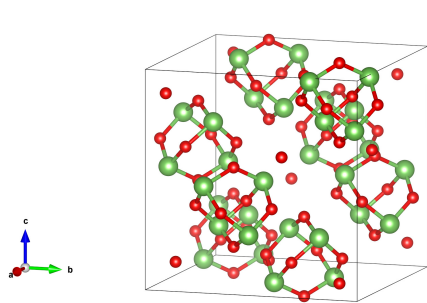
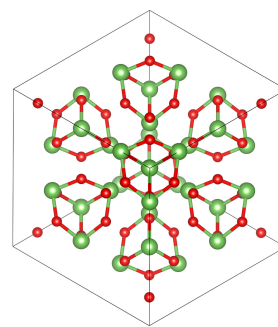
1. 在空气中燃烧砷或者一些含砷矿物.



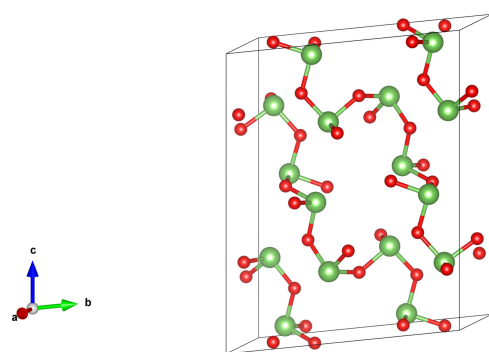
2. 水解AsCl₃.



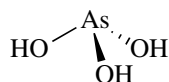
As₂O₃的结构 气相中的As₂O₃以As₄O₆分子的形式存在,与P₄O₆分子相似,可以冷却形成立方晶系的砷华.

(d) As_4O_6 的晶体结构示意图(e) As_4O_6 的晶胞沿对角线方向的投影图图 3: 立方 As_4O_6 的晶体结构

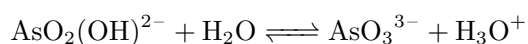
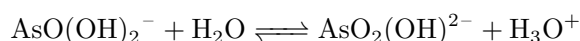
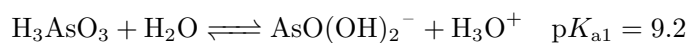
单斜晶系的 As_2O_3 可以由砷华在痕量水的存在下加热得到,为角锥形 $\{\text{AsO}_3\}$ 单元组成的二维结构.

图 4: 单斜 As_2O_3 的晶体结构

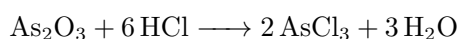
As_2O_3 的水溶液与 H_3AsO_3 As_2O_3 在水中的溶解度及存在的物种与溶液的pH值关系很大.在中性或碱性溶液中,主要的物种为亚砷酸 H_3AsO_3 (尽管它并没有被单独分离出来).亚砷酸水溶液的 ^1H 核磁共振频谱中只有单一的讯号,反映其分子结构为 $\text{As}(\text{OH})_3$,而与亚磷酸不同.

图 5: H_3AsO_3 的结构

H_3AsO_3 的亚砷酸是弱酸:

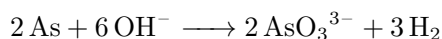


如果以 HCl 溶液作为溶剂,那么 As_2O_3 的溶解度随 HCl 浓度的增加而先减小后增大.这是因为 As_2O_3 与 HCl 反应:



这恰好与 AsCl_3 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 AsO_3^{3-} 的盐:



偏亚砷酸盐,例如 NaAsO_2 中含有多聚的链状阴离子.

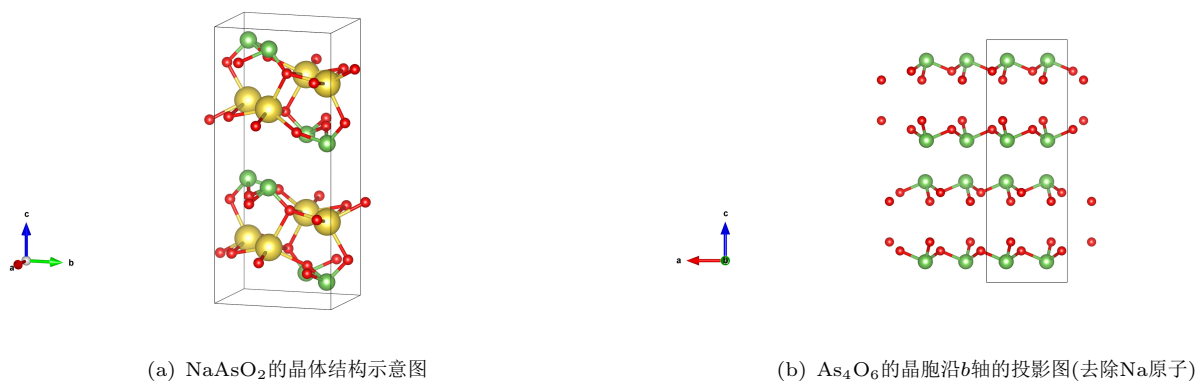
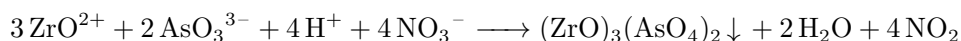


图 6: NaAsO_2 的晶体结构及其中的 $\{\text{AsO}_2\}$ 长链

Cu^{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 CuHAsO_3 (或其脱水物 $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$).

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:



产生的 $(\text{ZrO})_3(\text{AsO}_4)_2$ 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 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 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 Bi_2O_3 ,为黄色晶体或粉末.

Bi_2O_3 的结构 Bi_2O_3 室温下稳定存在的晶型为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$,具有多聚的层状结构,其中含有变形五配位的 $\{\text{BiO}_5\}$ 单元.对 Bi_2O_3 加热可得萤石型的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,其中有统计分布的 O^{2-} 空穴.

水溶液中的 Bi^{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 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 Bi^{III} 写成 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.

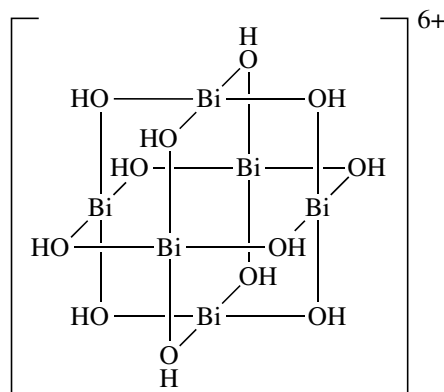


图 7: $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 的结构

1.3.2 +5价氧化物和含氧化合物

As₂O₅和H₃AsO₄ 五氧化二砷是很早便知道的一种氧化物.

As₂O₅ 五氧化二砷As₂O₅的结构与P₄O₁₀并不相同,其中含有等量的{AsO₆}八面体和{AsO₄}四面体,以共用角的方式形成管状孔穴结构.

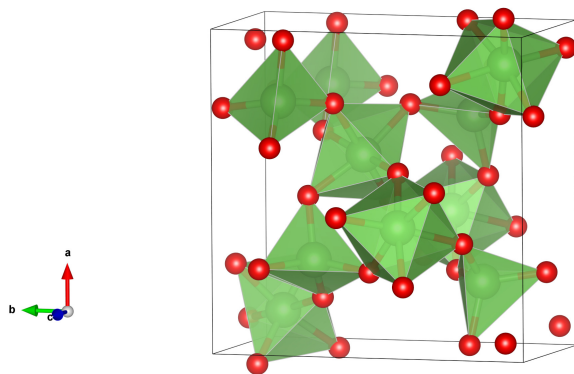


图 8: As₂O₅的晶体结构示意图

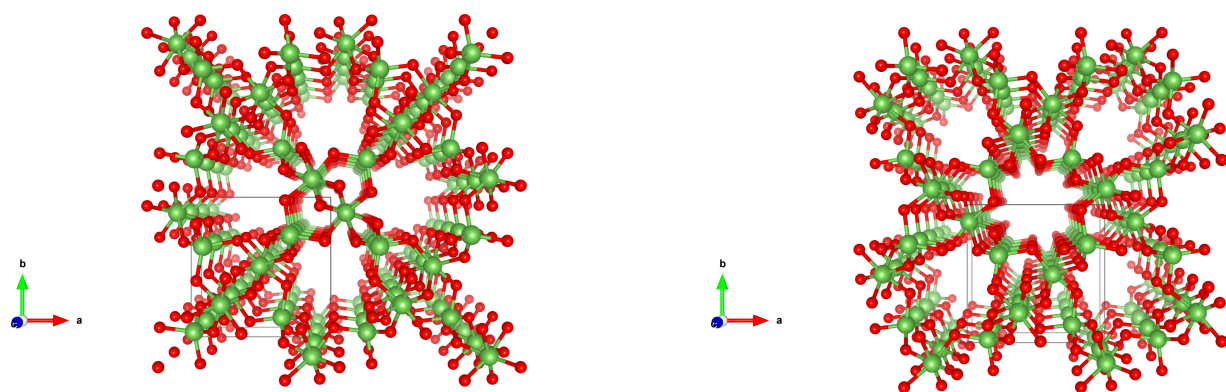
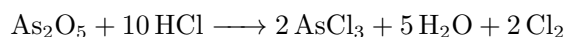


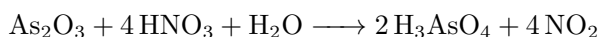
图 9: As₂O₅中的管状空穴结构

这也解释了As₂O₅中只有一半的As能被Sb(六配位)或P(四配位)替换的现象.

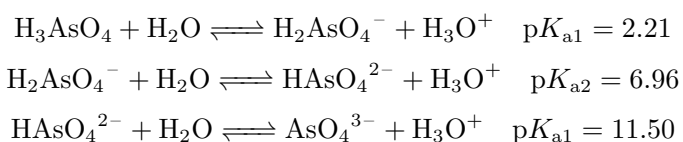
As₂O₅可由As₂O₃与加压的O₂反应得到,也可以由H₃AsO₄脱水得到.As₂O₅具有较强的氧化性,它可以和HCl反应生成Cl₂:



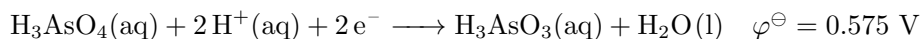
H₃AsO₄ 砷酸H₃AsO₄可以由浓HNO₃氧化As₂O₃制取:



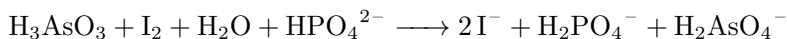
与磷酸一样,H₃AsO₄也是三元酸.



H₃AsO₄的氧化性不强,但强于H₃PO₄:



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.



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

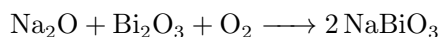
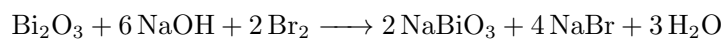
Bi^{V} 酸盐 尚未明确地指出 Bi_2O_5 的存在.不过,铋酸盐已经被广泛地用作氧化剂,这其中最重要的就是 NaBiO_3 .

Substance NaBiO_3

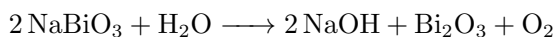
铋酸钠,化学式为 NaBiO_3 ,为黄色至棕黄色粉末,不溶于水.

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:

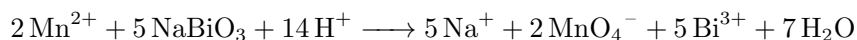


作为一种强氧化剂, NaBiO_3 在潮湿的环境下会缓慢分解:



在酸中分解得更快.与 HCl 反应则会氧化 Cl^- 而产生 Cl_2 .

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.



1.4 砷,锑,铋的硫化物

1.4.1 砷的硫化物

Substance As_4S_4

雄黄,又称鸡冠石,化学式为 As_4S_4 ,为不溶于水的橙红色晶体. As_4S_4 的熔点为 320°C ,但非常容易升华.

Substance As_2S_3

雌黄¹,又称石黄,化学式为 As_2S_3 ,为不溶于水的黄色晶体.

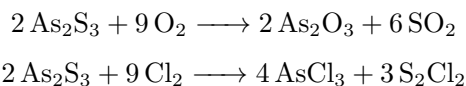
各种硫化物的结构 雌黄晶体和 As_2O_3 一样具有二维层状结构.

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.

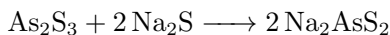
当用 As_4S_3 在S的 CS_2 溶液加热以制取 As_4S_4 时,偶尔能得到较少的针状桔红色晶体 As_4S_5 .它的结构与 P_4S_5 有所不同,仅有一根As-As键,并且没有端基S原子.这也是As较难被氧化至 As^{V} 的体现.

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 .

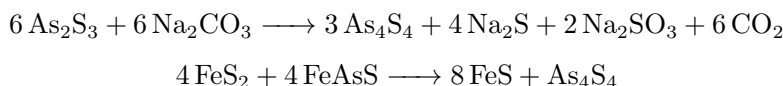


As_2S_3 不溶于水,但可以溶于碱性溶液或碱金属硫化物的溶液.

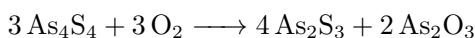


它也可以在多硫化物的溶液中生成硫代砷酸盐 M_3AsS_4 ,产物非常难溶.

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.



1.4.2 锑,铋的硫化物

在这些物质中最重要的是 Sb_2S_3 .

Substance **Sb₂S₃**

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 .

1.5 M–M键化合物与原子簇

1.5.1 M_2R_4 型化合物

联砷 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:

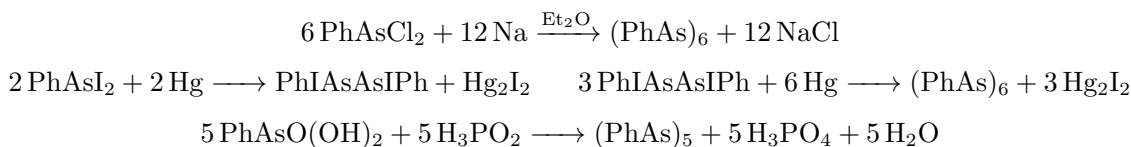


产物双甲砷是剧毒且有令人厌恶的气味的.

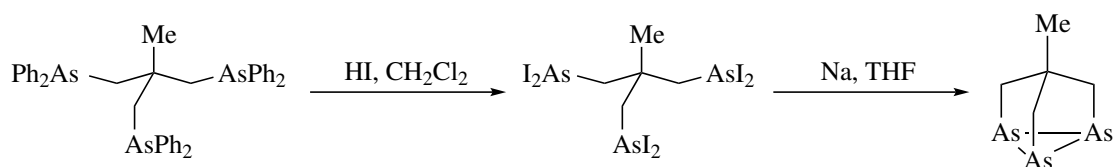
Sb和Bi的类似物则更不稳定.

1.5.2 环状多聚物与异核原子簇

环多聚砷 $(\text{RAs})_n$ 可以由有机砷的二卤化物或砷酸还原而制备,例如

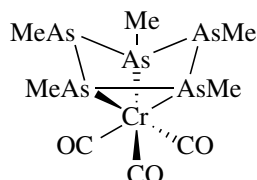


其它基团,例如Me, Et, CF_3 等等的类似物也可以由这些方法制备.一个特殊的例子如下所示:

图 10: $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{As})_3$ 的笼状结构

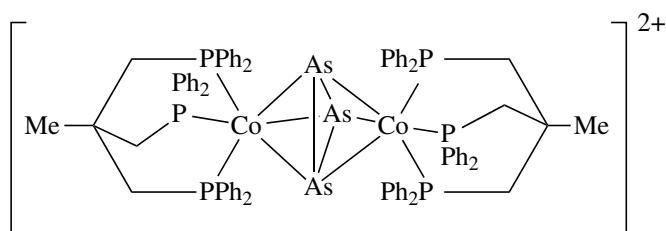
其中保留了 $[\text{As}_3]$ 环状结构.

AsR_3 可以作为良好的配体,这些聚合物亦如此.例如, $(\text{MeAs})_5$ 与 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 反应可以生成 $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{As}_5\text{Me}_5)$,其结构示意图如下:

图 11: $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{As}_5\text{Me}_5)$ 的结构

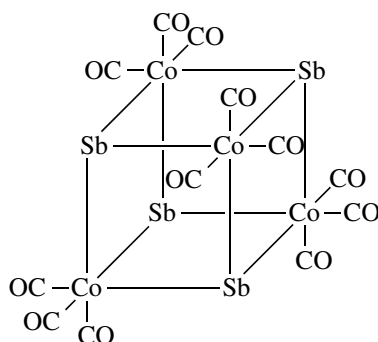
其余的更复杂的类似物可以自行查阅资料.

另外一件比较重要的事实是As和 $\text{Co}(\text{CO})_3$ 基团是等电子的.这意味着这两者可以在 $[\text{As}_4]$ 簇的基础上进行替换,形成诸如 $\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3$, $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO}_6)$ 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 $[\text{Bi}_5]^{2+}$ 类似的簇合离子,其结构如下图所示.

图 12: $[\text{As}_3\text{Co}_2\text{L}_2]^{2+}$ 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 13: $\text{Sb}_4\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_4$ 的结构

1.5.3 同核阴离子簇

碱土金属的磷化物 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.

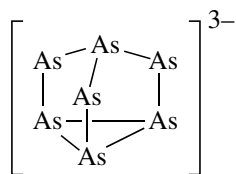


图 14: $[As_7]^{3-}$ 的立体结构

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.

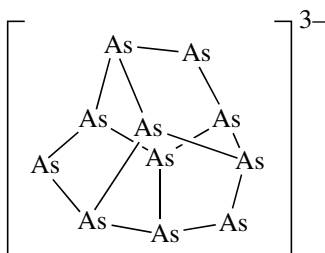


图 15: $[As_{11}]^{3-}$ 的立体结构

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.

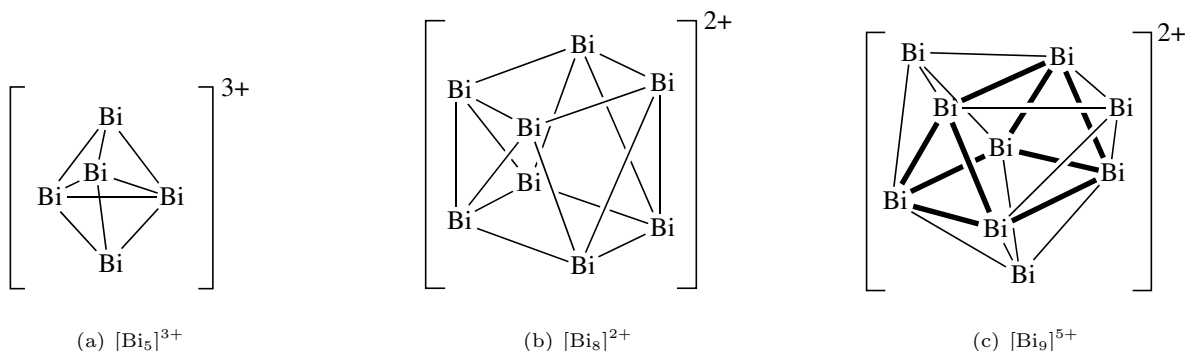


图 16: $[Bi_n]^{m+}$ 阳离子簇的结构

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

