

第14章 氮族元素

§1 氮族元素的通性

§2 氮和氮的化合物

§3 磷及其化合物

§4 砷、锑、铋

苏州大学

§1 氮族元素的通性

一、氮族元素概述

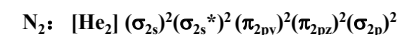
VA		N(氮)	P(磷)	As(砷)	Sb(锑)	Bi(铋)
N P As Sb Bi <i>ns²np³</i>	氧化值	+5 -3	+5 +3 -3	+5 +3 -3	+5 +3 (-3)	(+5) +3
	最大配位数	4	6	6	6	6
	M ₂ O ₃	酸性	酸性	两性	两性	碱性
	MH ₃	氮	磷	砷	SbH ₃	BiH ₃
		碱性减弱, 稳定性下降				

氮半径小, 易形成双键、三键

2

§2 氮和氮的化合物

一、氮 (Nitrogen)



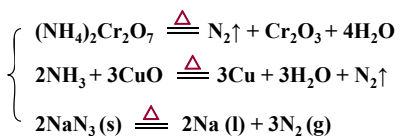
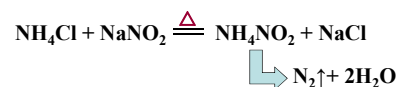
性质: 无色无味的气体, 熔点为 -210°C , 沸点为 -195.79°C 。

用途: 主要用于合成氨, 由于常温下的化学惰性, 氮气常被用来做保护气体, 液氮可以做制冷剂。

3

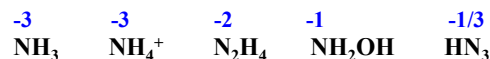
制备:

- 工业上用分馏液态空气的方法制备氮气。
- 实验室采用将氨或铵盐氧化的方法制备氮气。



4

二、氮的氢化物



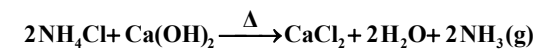
氢化物的酸碱性取决于与氢直接相连的原子的电子云密度, 电子云密度越小, 酸性越强。

5

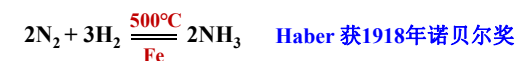
(1) 氨

● 制备

实验室制法:



工业制氨:



6

Nobel Prize

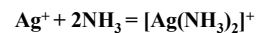
截至2007年，氮肥领域的研究已经催生了三位诺贝尔化学奖得主。1918年，德国化学家弗里茨·哈伯因为发明合成氨方法而获得诺贝尔化学奖。1931年，卡尔·博施因为改进合成氨方法获得诺贝尔化学奖。

2007年度诺贝尔化学奖授予了德国化学家格哈德·埃特尔(Gerhard Ertl)，理由是他发现了哈伯-博施法合成氨的作用机理，并以此为开端推动了表面化学动力学的发展。这也是合成氨研究领域诞生的第三位诺贝尔奖得主。

7

● 氨的化学性质：

◆ 配位反应：



◆ 取代反应：



但在加热条件下，氨与金属反应生成氮化物。



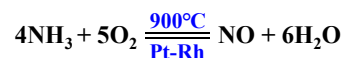
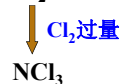
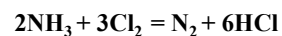
8

◆ 氨解反应：氨的自偶解离产生 NH_2^- 和 NH_4^+ ，若化合物在氨中解离，解离出的带正电的部分与 NH_2^- 结合，解离出的带负电部分与 NH_4^+ 结合。



9

◆ 氧化反应：在水溶液中被强氧化剂(Cl_2 , H_2O_2 , KMnO_4 等)氧化。



10

(2) 铵盐

铵盐易于热分解，实质是质子的转移。分解产物和阴离子对应的酸的氧化性、挥发性以及分解温度有关，呈现以下规律：

● 若对应的酸有挥发性而无氧化性，则分解产物为 NH_3 和相应的酸，如 NH_4Cl 、 NH_4HCO_3 ；



11

● 若酸是不挥发性的，则只有 NH_3 挥发逸出，而酸或酸式盐残留在容器中，如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ；



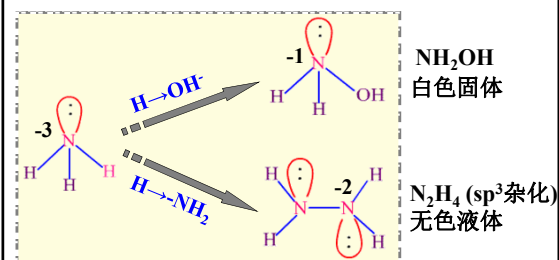
12

● 若对应的酸有氧化性，则分解出来的 NH_3 立即被氧化成氮或氮的氧化物，并放出大量的热，因此受热往往会发生爆炸，如 NH_4NO_3 。



13

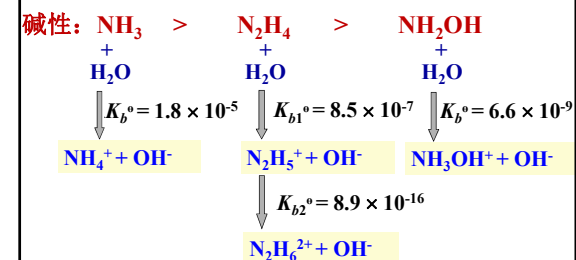
(3) 联氨 (肼 Hydrazine)



N上都有孤对电子，都有配位能力，但 $-\text{OH}$ 吸电子能力 $> -\text{NH}_2$ ，所以 NH_2OH 配位能力和碱性 $< \text{N}_2\text{H}_4$ 。

14

氨、联氨及羟胺都是路易斯碱，水溶液为碱性：



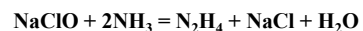
小结：碱性依 NH_3 ， N_2H_4 ， NH_2OH 的顺序下降。

15

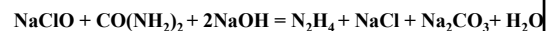
● 制备

N_2H_4 ：

a. NaClO 氧化过量的 NH_3 。



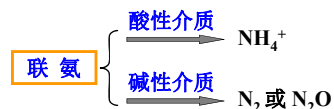
b. 以尿素和 NaClO 在一定条件下反应制得：



16

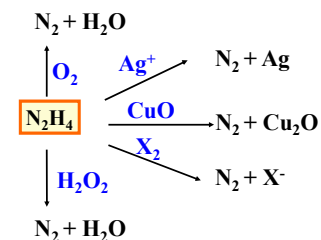
● 性质

联氨既是氧化剂又是还原剂，在酸性介质中以氧化性为主，但其作为氧化剂的反应速度都很慢，无实际意义；碱性介质中以还原性为主。

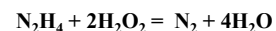
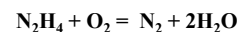
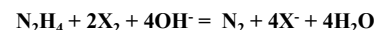
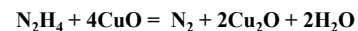
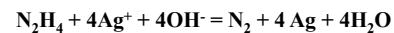


17

联氨是常用的强还原剂，其氧化产物（如 N_2 、 N_2O 等）可以离开反应体系，不会给反应溶液引进杂质。

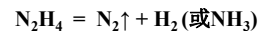


18

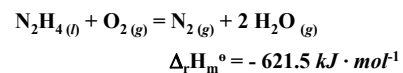


19

不稳定，易分解：

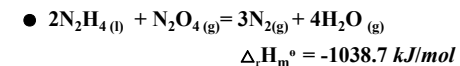


燃烧放出大量的热，所以可作火箭燃料：

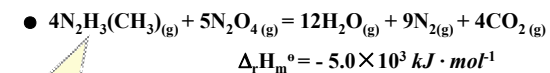


20

把氧化剂 O_2 换成其他氧化剂，如 N_2O_4 、 H_2O_2 等：



N_2H_4 可换成其他甲基衍生物，如 CH_3NHNH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 等：



联氨的甲基
衍生物

21

N_2H_4 作为火箭推进剂的优点：

- 1 kg 燃料可产生 19422 kJ 热量
- 燃烧后产物为小分子气体，有利于形成高压喷射
- mp: 2°C, bp: 114°C, 常温为液体，便于携带
- 弱碱，对容器腐蚀小



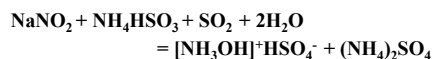
22

(4) 羟胺 (Oxyammonia)

● 制备

NH_2OH ：

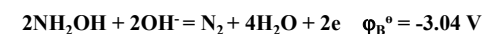
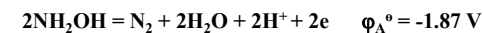
用 SO_2 还原亚硝酸盐。



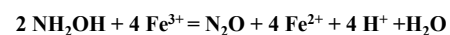
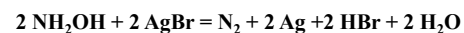
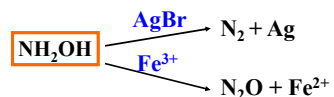
23

● 性质

羟胺既有氧化性，又有还原性，作为氧化剂的反应速度很慢，无实际意义，但其在酸性溶液或碱性溶液中都是好的还原剂。

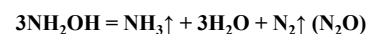


24



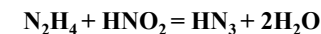
25

白色固体，不稳定，熔点 32 °C，易分解：

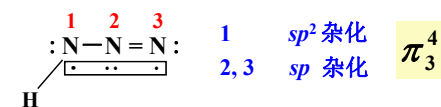


26

(5) 叠氮酸 HN_3 (Azide)

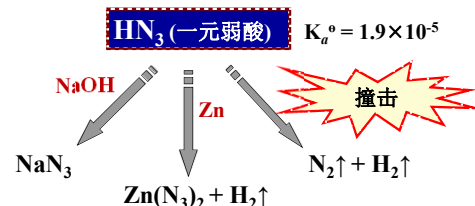


无色、有刺激性臭味的液体，毒性大，易爆



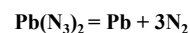
N_3^- 的性质类似于卤离子。

27



注意：重金属叠氮化物 AgN_3 , $\text{Cu(N}_3)_2$, $\text{Pb(N}_3)_2$, $\text{Hg(N}_3)_2$ 加热或受撞击会发生爆炸！！

$\text{Pb(N}_3)_2$, $\text{Hg(N}_3)_2$ 可做雷管的起爆剂。



28

安全气囊



汽车的安全气囊内有叠氮化钠 (NaN_3) 或硝酸铵 (NH_4NO_3) 等物质。当汽车在高速行驶中受到猛烈撞击时，这些物质会迅速发生分解反应，产生大量气体，充满气囊。叠氮化钠分解产生氮气和固态钠；硝酸铵分解产生大量的一氧化二氮 (N_2O) 气体和水蒸气。

新型安全气囊加入了可分级电脑或释放压力的装置，以防止一次突然点爆产生的巨大压力对人头部产生的伤害，特别在乘客未佩戴安全带的时候，可导致生命危险。

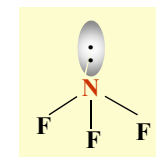
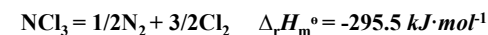
29

三、氮的卤化物

NF_3 NCl_3 sp^3 杂化，三角锥形

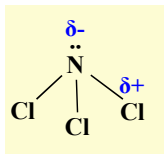
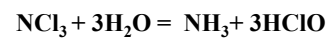


在 90 °C，爆炸分解：



30

水解:

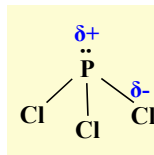
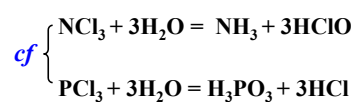


原因在于:

1. NCl_3 中正电性较大的 Cl 亲电子能力强, 易接受 H_2O 中 O 上的孤对电子(亲核体)的进攻。

31

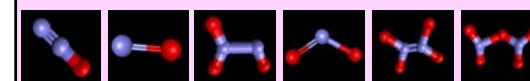
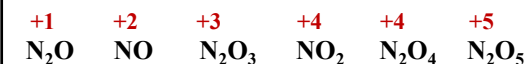
2. NCl_3 中 N 的价电子层没有可利用的 d 轨道, 原子体积又小, 不能接受 H_2O 中 O 上的孤对电子(亲核体)的进攻, 而是 N 上的孤对电子进攻 H_2O 中的 H 原子。



32

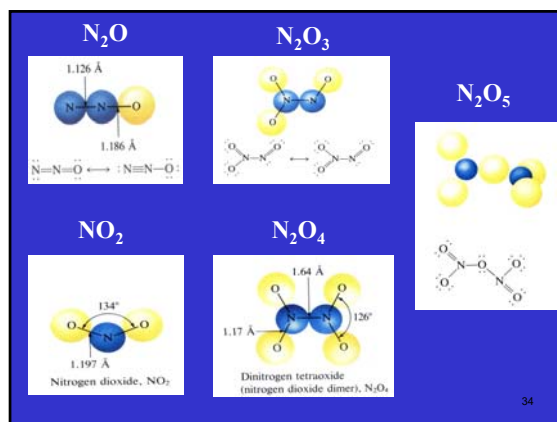
四、氮的含氧化合物

1. 氮氧化物



牙科麻醉剂, 不活泼	顺磁性气体	能形成蓝色固体, 气相分解为 NO_2 和 NO	红棕色顺磁性气体	气态与 NO_2 呈平衡	$[\text{NO}_2][\text{NO}_2]$ 为无色离子型固体, 气相不稳定
------------	-------	--	----------	-----------------------	--

33



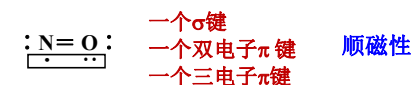
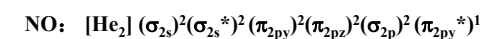
34

◆ (1) N_2O (Nitrous oxide)

N_2O 是极性分子, 在水中有一定的溶解度, 不稳定, 易分解。在约 250°C 加热分解硝酸铵, 可得到无色 N_2O 气体:



35

◆ (2) NO (Nitric oxide)

$$\Delta x = x_{\text{O}} - x_{\text{N}} = 3.5 - 3.0 = 0.5$$

所以: NO 极性小, 难溶于水

36

Nitric Oxide (NO)

Despite being a simple molecule, NO is an important biological regulator and is therefore a fundamental component in the fields of neuroscience, physiology, and immunology. It was proclaimed “Molecule of the Year” in 1992. Research into its function led to the 1998 Nobel Prize for discovering the role of as a cardiovascular signalling molecule.

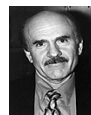
37

神奇的一氧化氮 —— “两面人”

汽车尾气中的 NO 会造成大气的公害，大气中的氧可将 NO 氧化为 NO₂，但在低浓度条件下氧化速率极慢，使得某些大都市上空的“光化学烟雾”长期弥漫，NO 是造成光化学烟雾的祸首。“天不转地在转”，这个祸首当今竟成了“明星”。科学家发现 NO 可令血管放松和扩阔，帮助血液流通；美国 Pfizer 药厂利用这个发现，生产出 Viagra。NO 气体还具有治疗哮喘和关节炎，抵御肿瘤，杀死感性细菌、真菌和寄生虫的能力。三位美国药理学学家由于发现 NO 的药理作用而获得 1998 年诺贝尔医学奖。



Ferid Murad



Louis J. Ignarro



Robert F. Furchgott

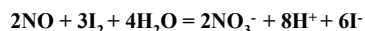
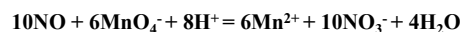
38

“明星小分子” —— NO 在人体中负责的功能：

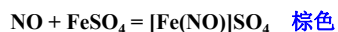
- ◆ 心血管疾病的防止
- ◆ 中枢神经系统帮助增强睡眠、记忆和学习力
- ◆ 抗发炎、消肿胀
- ◆ 主体防御：防止病毒入侵、增强免疫力
- ◆ 消化系统：促进蠕动及代谢
- ◆ 呼吸系统：帮助顺畅
- ◆ 泌尿及生殖系统：增进膀胱内运作

39

NO 既可以作氧化剂，又可作还原剂：



NO 分子中有孤对电子，能与金属离子发生加合反应：

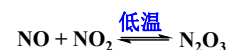


硫酸亚硝酰合铁

40

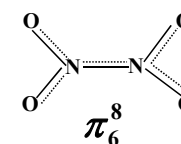
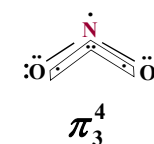
◆ (3) N₂O₃ (Dinitrogen trioxide)

N₂O₃ 熔点为 -100.7 °C，沸点约为 3.5 °C，固态为蓝色，液态为淡蓝色。在低温下 NO 和 NO₂ 作用可生成 N₂O₃，但气态的 N₂O₃ 不稳定，迅速分解：

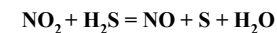
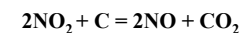
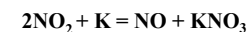


41

◆ (4) NO₂ 和 N₂O₄ (Dinitrogen tetroxide)



既可以作氧化剂，又可作还原剂，以氧化性为主：

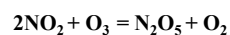
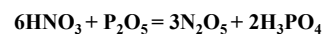


作为氧化剂

42

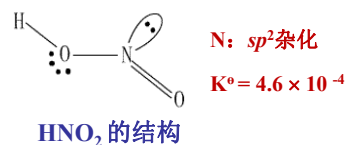
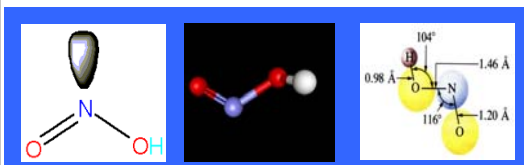
◆ (5) N_2O_5 (Dinitrogen pentoxide)

N_2O_5 是硝酸的酸酐，常温下为固态，是强氧化剂。将 HNO_3 脱水或用强氧化剂氧化 NO_2 都能得到 N_2O_5 ：



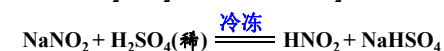
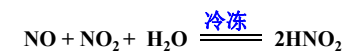
43

2、亚硝酸及其盐 (Nitrous acid and Nitrite)



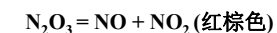
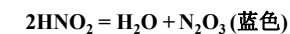
44

● 制备



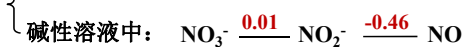
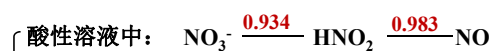
● 性质

亚硝酸不稳定，在接近 0°C 时逐渐分解：



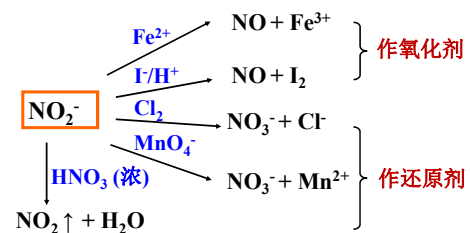
45

亚硝酸及其盐既具有氧化性又具有还原性：



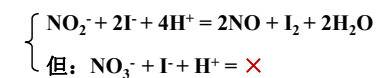
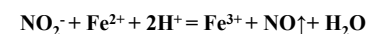
46

酸性溶液中以氧化性为主，还原产物主要为 NO ；
 但如遇到更强氧化剂时， NO_2^- 作还原剂，氧化产物为 NO_3^- ：



47

作氧化剂：

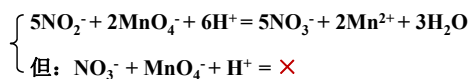
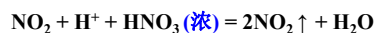
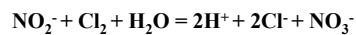


小结：

NO_3^- 不能氧化 I^- (稀酸介质)，说明氧化性 $\text{NO}_3^- < \text{NO}_2^-$

48

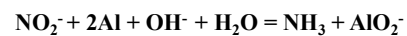
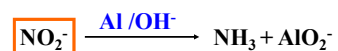
作还原剂:



因为 NO_3^- 不具有还原性。

49

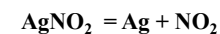
在碱性溶液中，遇到更强还原剂时， NO_2^- 作氧化剂:



50

亚硝酸盐有毒、致癌，易溶于水，但重金属盐较难溶于水 (AgNO_2 浅黄色微溶)

金属活泼性差 (极化)，对应亚硝酸盐稳定性差。



亚硝酸盐遇到仲胺可形成
亚硝胺，可引起消化系统癌症

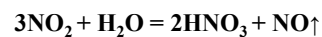
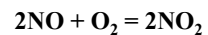
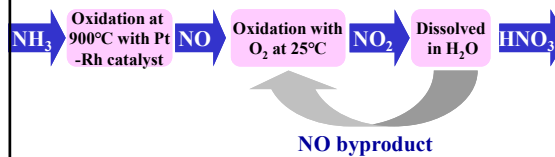
51

3. 硝酸及其盐 (Nitric acid and Nitrate)

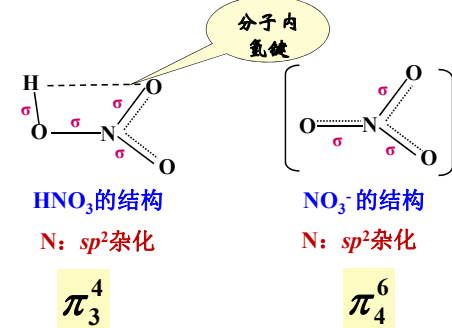


硝酸是重要的工业三酸之一，是制造炸药、硝酸盐和许多其他化学品的重要原料，工业上利用 NH_3 的氧化产物 NO_2 制 HNO_3 。

52

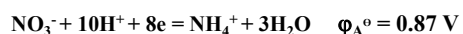
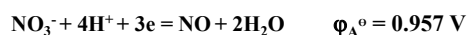
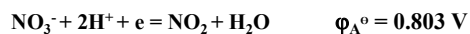


53



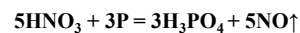
54

硝酸是个相当强的氧化剂，可以氧化许多金属和非金属。例如：



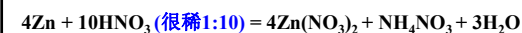
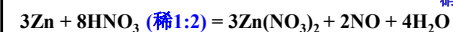
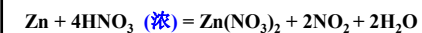
55

非金属单质 + HNO_3 = 相应的高价酸 + NO (NO_2)



56

活泼金属：



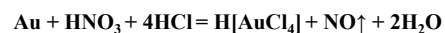
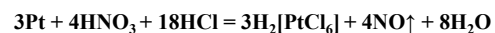
HNO_3 越稀，金属越活泼， HNO_3 被还原的氧化值越低。



硝酸和铜的反应

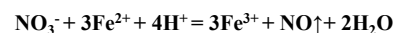
57

王水：1体积浓 HNO_3 和 3体积浓 HCl 的混合物



58

NO_3^- 酸化后具有氧化性 (但不能氧化 I^-):



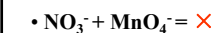
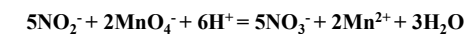
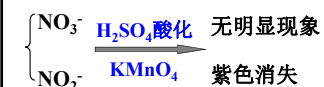
棕色环



59

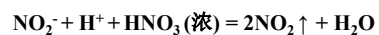
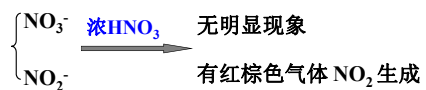
如何区分 NO_2^- 和 NO_3^- ?

方法一：利用 NO_2^- 有还原性，而 NO_3^- 没有还原性



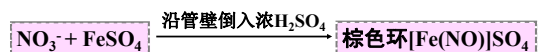
60

方法二：利用 NO_2^- 有还原性，而 NO_3^- 没有还原性



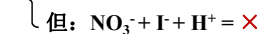
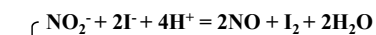
61

方法三：利用棕色环试验



62

方法四：利用 NO_3^- 氧化性弱于 NO_2^- 的性质



63

硝酸盐的加热分解：

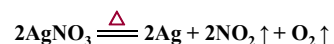
◆ M 活动性 > Mg，生成亚硝酸盐，放出 O_2



◆ $\text{Mg} \geq \text{M} > \text{Cu}$ ，生成金属氧化物，放出 NO_2 和 O_2



◆ $\text{M} < \text{Cu}$ ，生成金属，放出 NO_2 和 O_2



64

◆ 若硝酸盐的阳离子有还原性，则阳离子被氧化



65

§3 磷及其化合物

一、概述

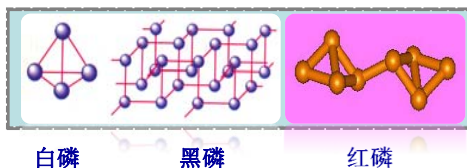
P: $3s^2 3p^3$ $x_p = 2.1$ ，吸引电子的能力不强，与活泼金属形成离子化合物。

cf { P: $3s^2 3p^3$: 能形成 PX_5 ，因为有空的 $3d$ 轨道，5个价电子都可参与成键
N: $2s^2 2p^3$: 只能形成 NX_3

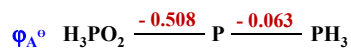
66

二、单质

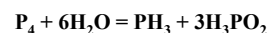
磷至少有 10 种同素异形体，其中最主要的是白磷、红磷和黑磷。



67



磷单质不稳定，易歧化分解：

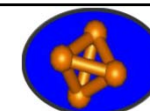


但该反应在室温下歧化的速率非常缓慢，所以为防止磷与空气接触，依然可把磷保存在水里。

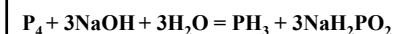
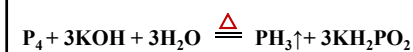
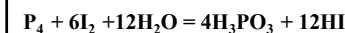
68

1. 白磷：

白磷(黄磷)有**剧毒**！常温下有很高的反应活性。在空气中缓慢氧化，有磷光现象；能自燃(313K)。



$\angle \text{P-P-P} = 60^\circ$
这种 σ 键具有张力、弯曲、不稳定，易自燃，这是白磷化学性质活泼的主要原因。



——热浓碱中的歧化反应

69

白磷的还原性强，能与有氧化性的金属离子(eg: Ag^+ , Cu^{2+}) 反应，还原至金属，有时亦可与还原出的金属继续反应生成磷化物：



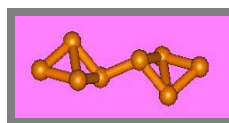
注意：如果不慎将白磷沾到皮肤上，可用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 溶液冲洗。

70



2. 红磷：

无定形，也可三维网络结构。



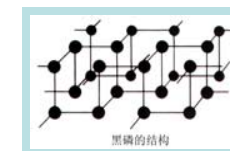
每个P原子三配位

71



3. 黑磷：

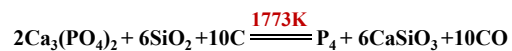
石墨状的片状结构，可导电。



一般地，说单质磷，通常指白磷，也就是 $\Delta_f G_m^\circ$ 、 $\Delta_f H_m^\circ$ 为 0 的单质磷。

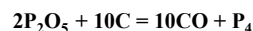
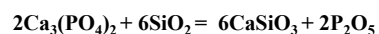
72

制备：磷灰石混以石英砂在石墨电极电炉中还原。



磷蒸气通入水中冷却得凝固的白磷，有剧毒！

分步反应：(石英砂的加入可大大降低反应温度)

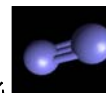


73



N_2 和 P_4 是同一族元素，为什么 N_2 很不活泼而 P_4 却很活泼？

N_2 分子由两个N原子通过三键键合而成，所以它化学性质不活泼。P是第三周期元素，半径较大，不易形成多重键。在 P_4 中四个P原子通过单键相互键合而成四面体结构，其中P-P-P的键角是 60° ，比纯 p 轨道形成的键角 (90°) 小得多 (实际上 P_4 分子的 P-P 键还含有 2% 的 s、d 轨道成分)，可见 P-P 键是受张力作用而弯曲的键，使 P-P 的键能只有 $201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比 $\text{N} \equiv \text{N}$ 的键能 $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 小得多，因此 P_4 分子反应活性很高。



74

三、磷的氢化物、卤化物

1、 PH_3 (磷化氢或磷)

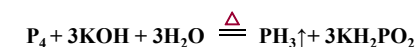
PH_3 是一种无色、大蒜气味的剧毒气体，在水中溶解度比 NH_3 小得多。



PH_3 (三角锥)

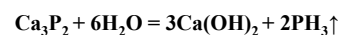
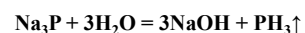
(1) 制备：

(a) 歧化反应

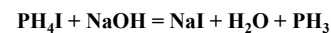


75

(b) 水解反应



(c) 碘化磷与碱反应



— 类似于制 NH_3 的反应

76

(2) 性质：

- PH_3 剧毒，空气中易燃
- 是良好配体，与过渡金属配位能力强于 NH_3
- PH_3 是强还原剂



加合反应： $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$

还原性： $\text{PH}_3 + 8\text{Ag}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{Ag} + 8\text{H}^+ + \text{H}_3\text{PO}_4$

77

与过渡金属配位能力 PH_3 (or PR_3) > NH_3 的原因：

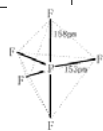
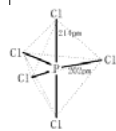
因为 PH_3 (or PR_3) 不仅是电子对给予体，P原子的 3d 空轨道还可以接受过渡金属的电子对，形成反馈 π 键，使配位化合物更稳定。

78

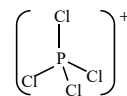
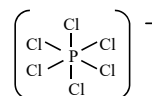
2、磷的卤化物

PX₃ 和 PX₅

PF ₃ 无色气体	PCl ₃ 无色液体	PBr ₃ 无色液体	PI ₃ 橙红色固体
PF ₅ 无色气体	PCl ₅ 白色固体	PBr ₅ 白色固体	---

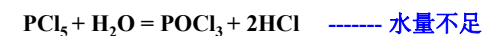
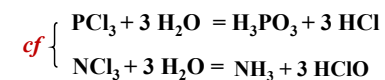
PF₅ 分子晶体(三角双锥)PCl₅ 离子晶体

79

PCl₅ 固体中含有 [PCl₄]⁺ 和 [PCl₆]⁻ 离子:P: sp³ 杂化P: sp³d² 杂化PBr₅ 固体中则含有 [PBr₄]⁺ 和简单离子 Br⁻。

80

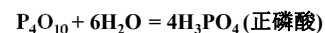
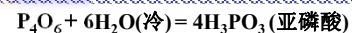
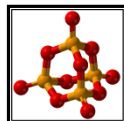
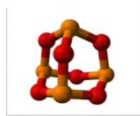
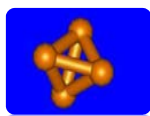
卤化物的水解:



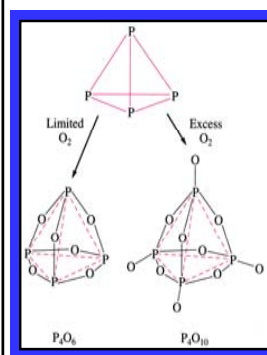
81

四、磷的含氧化合物

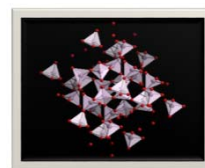
1、磷的氧化物



82



与氮氧化物不同，四面体方式成键是磷氧化物物种的一个特点:



83

为什么生成的氧化物是 P₄O₆ 和 P₄O₁₀，而不是 P₂O₃ 和 P₂O₅ 呢？

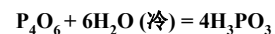
这与 P₄ 含有张力键有关，P₄ 分子中 P 原子的配位数为 3，但其上还保存一对孤对电子。P₄O₆ 形成是 P-P 键在 O₂ 分子进攻下断开而形成 P-O-P 键；P₄O₁₀ 是在 O₂ 供应充分时，P₄O₆ 的 P 上孤对电子易配位到 O 原子上的缘故。

84

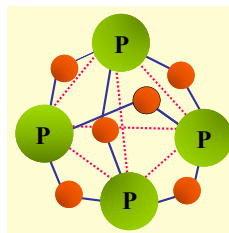
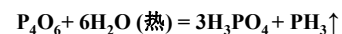
(1)、六氧化四磷 (P_4O_6)

结构：分子间力，白色滑腻感固体，有毒

a. 吸湿性，亚磷酸酐



b. 不稳定，热水中歧化

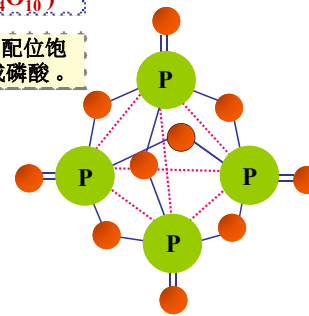
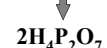
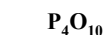


P_4O_6 的结构

85

(2)、十氧化四磷 (P_4O_{10})

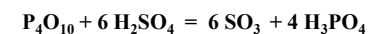
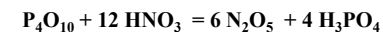
结构：P 原子 5 配位，配位饱和，稳定，吸收水生成磷酸。



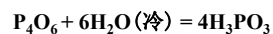
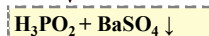
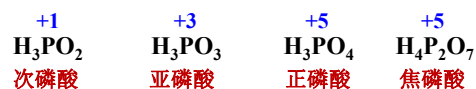
P_4O_{10} 的结构

86

P_4O_{10} 为白色雪花状固体，是最常用的一种高效率的干燥剂， P_4O_{10} 甚至可以夺取化合物中的 H_2O ：

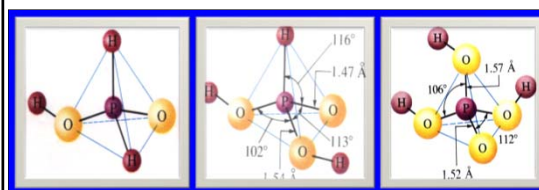


87

2、磷的含氧酸及其盐

88

看图判断它们分别是几元酸？



H_3PO_2

$$K_a^\ominus = 1.0 \times 10^{-2}$$

H_3PO_3

$$K_{a1}^\ominus = 3.72 \times 10^{-2}$$

H_3PO_4

$$K_{a1}^\ominus = 7.5 \times 10^{-3}$$

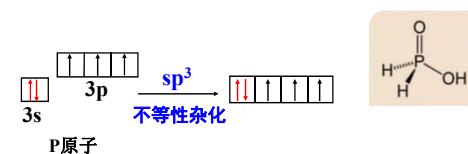
89

$\begin{array}{c} OH \\ \\ H-P=O \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ H-P=O \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ HO-P=O \\ \\ OH \end{array}$
次磷酸(H_3PO_2)	亚磷酸(H_3PO_3)	正磷酸(H_3PO_4)
一元中强酸	二元中强酸	三元中强酸
$K_a^\ominus = 1.0 \times 10^{-2}$	$K_{a1}^\ominus = 3.72 \times 10^{-2}$	$K_{a1}^\ominus = 7.5 \times 10^{-3}$
酸性次序： $H_3PO_3 > H_3PO_2 > H_3PO_4$		

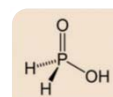
90

磷的某些含氧阴离子的结构和性质				
氧化态	化学式	名称	结构	性质
+1	H_2PO_2^-	次磷酸根		温和还原剂
+3	HPO_3^{2-}	亚磷酸根		温和还原剂
+5	PO_4^{3-}	磷酸根		强碱性
+5	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	焦磷酸根		碱性
	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	三磷酸根		碱性, 配位试剂

(1) 次磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_3 / \text{H}_3\text{PO}_2$ $\phi_A^\circ = -0.499 \text{ V}$

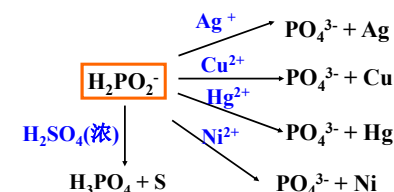


有对孤对电子的杂化轨道与端基氧形成一个 σ 配位键, P 接受端基氧的电子对形成两个d-p π 配键。

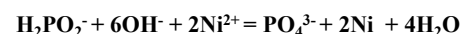
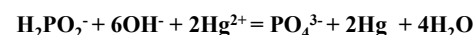
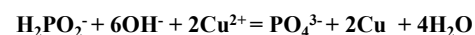
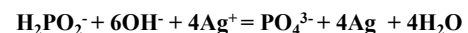
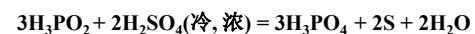


92

一元中强酸, 因其分子中有两个P-H 键, 所以次磷酸比亚磷酸具有更强的还原性, 可把冷的浓 H_2SO_4 还原为 S; 在碱性溶液中是极强的还原剂, 可将 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等还原。



93

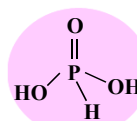
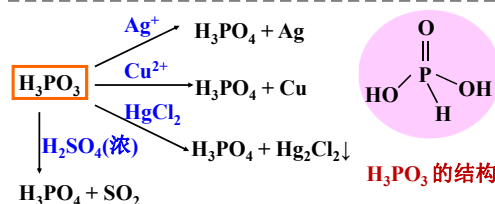


—— H_2PO_2^- 可用于化学镀。

94

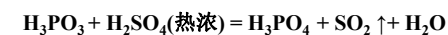
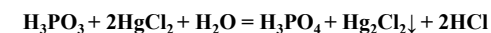
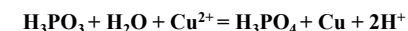
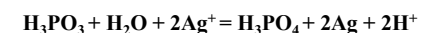
(2) 亚磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_3 / \text{H}_3\text{PO}_2$ $\phi_A^\circ = -0.276 \text{ V}$

H_3PO_3 是二元中强酸, 其分子中有一个P-H 键易被氧原子进攻, 具有还原性。亚磷酸及其盐都是强还原剂, 能将 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等还原; 将热的浓 H_2SO_4 还原为 SO_2 。



H_3PO_3 的结构

95

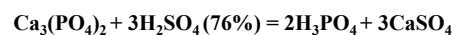


96

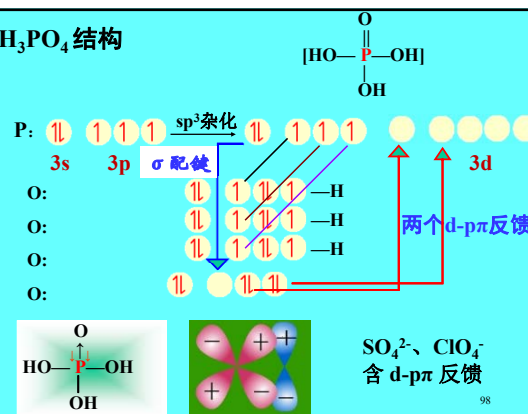
(3) 正磷酸及其盐

H_3PO_4 是无氧化性、不挥发的三元中强酸:

工业生产:



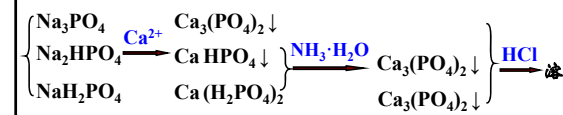
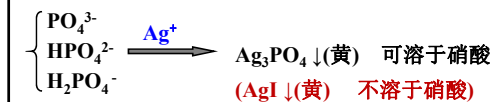
97

 H_3PO_4 结构

98

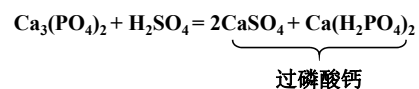
磷酸盐

复杂磷酸盐: 可以是直链, 支链, 环状,
P-O 四面体基本结构单元。



99

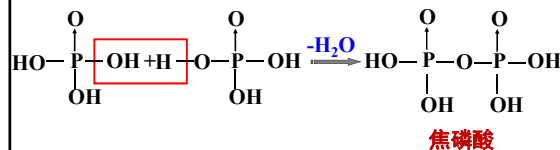
天然磷酸盐不溶于水, 不能被作物吸收, 需经过化学处理, 如:



100

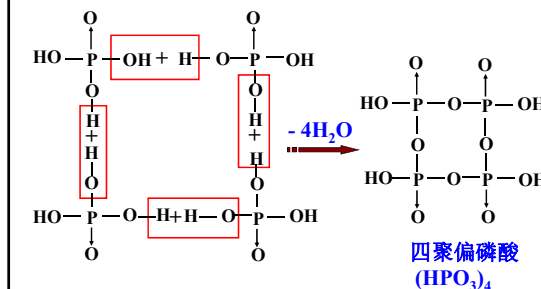
(4) 焦磷酸、聚磷酸、偏磷酸

“焦”酸: 两个含氧酸分子缩去一分子水后的酸
“偏”酸: 一分子正酸缩去一分子水后的酸

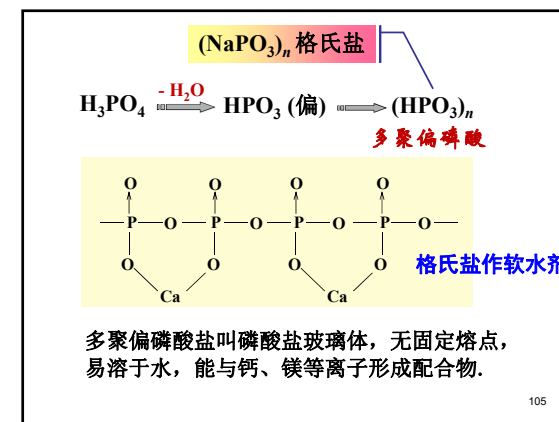
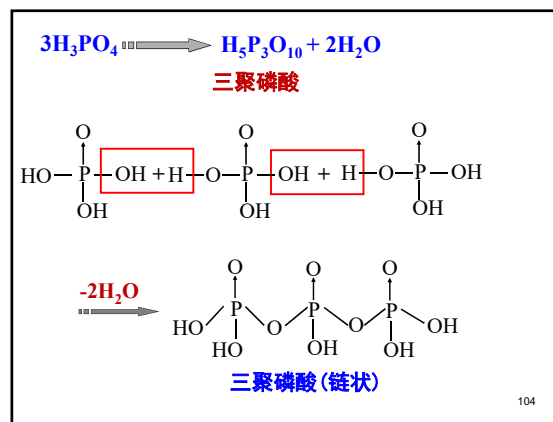
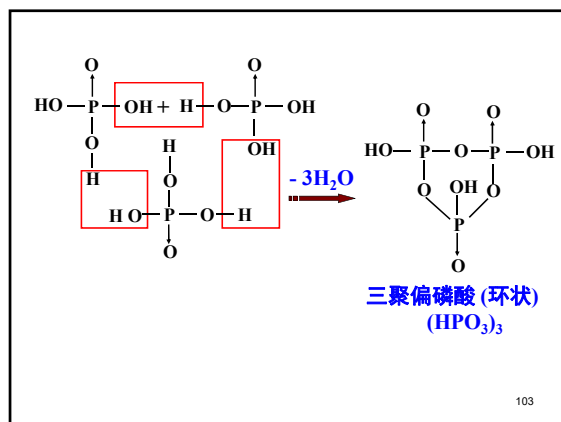


$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 是四元酸, 酸性比 H_3PO_4 强, $K_{a1}^\ominus = 1.23 \times 10^{-1}$

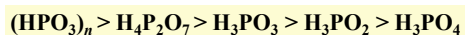
101



102



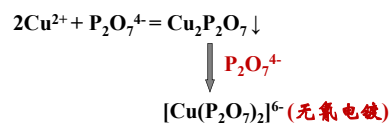
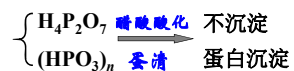
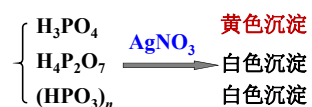
磷的含氧酸的酸性大小次序为：



一般地，同一氧化数的含氧酸中，聚合度越高，酸性越强，所以聚偏磷酸的酸性强于焦磷酸，焦磷酸的酸性强于正磷酸，但需要注意的是：**亚磷酸和次磷酸的酸性强于正磷酸**，这与中心原子氧化数越高酸性越强的规律不符。

106

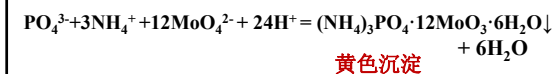
区分正、焦、偏磷酸：



107

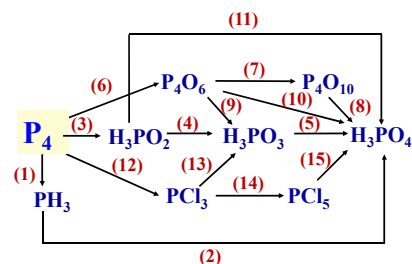
鉴定 PO_4^{3-} 离子的方法：

磷酸盐在浓 HNO_3 中，与过量饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 一起加热，产生磷钼酸铵黄色沉淀：



108

完成下列转化:



109

§4 砷、锑、铋

1、存在及成键特征

As、Sb、Bi 的次外层有18e，它们的阳离子为 18e 或 (18+2)e 电子结构，有较强的极化作用和较大的变形性，所以这些元素都是亲硫元素，在自然界中常以硫化物形式存在。

110

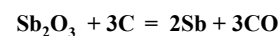
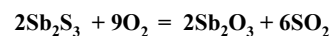
硫化物:

雌黄 As_2S_3 辉锑矿 Sb_2S_3 雄黄 As_4S_4 辉铋矿 Bi_2S_3

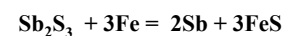
- 氧化态通常是+3 和+5，由于惰性电子对效应加强，铋的+5 氧化态化合物是强氧化剂。

111

单质的制备:



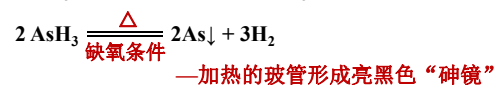
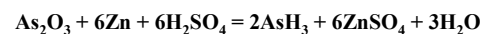
亦可直接用 Fe 粉还原硫化物:



112

2、砷、锑、铋的氢化物

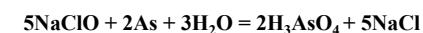
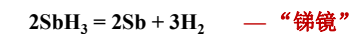
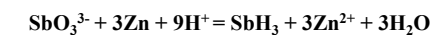
● 热不稳定性

(1) AsH_3 : 马许试砷法 (Marsh's test)

利用砷镜反应可检出 0.007 mg 的砷。

113

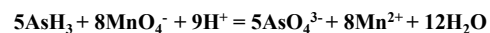
用NaClO 溶解“砷镜”:

(2) 用类似的方法生成 SbH_3 :(3) BiH_3 更不稳定，在 -45°C 低温下即分解。

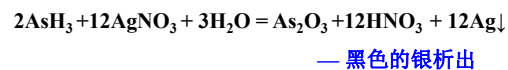
114

● 强还原性

$\text{AsH}_3, \text{SbH}_3, \text{BiH}_3$ 都能分解产生 H_2 , 都是强还原剂:



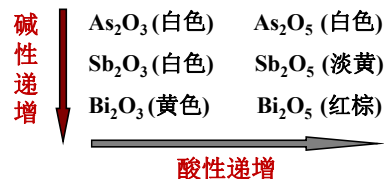
古氏试砷法 (Gutzeit's test)



利用与 AgNO_3 的反应可检出 0.005 mg 的 As_2O_3 。

115

3、砷、锑、铋的氧化物



+3氧化数中 As_2O_3 两性偏酸性, Sb_2O_3 为两性, Bi_2O_3 为碱性氧化物; 氧化数为 +5 的氧化物都是酸性。

116

饮鸩止渴

“譬犹疗饥于附子, 止渴于鸩毒, 未入肠胃, 已绝咽喉。”

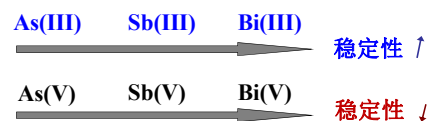
——《后汉书·霍谡(xū)传》

“鸩(zhèn)”是指放了砒霜的毒酒, 砒霜就是三氧化二砷(As_2O_3)的俗称, 是一种剧烈的毒药, “饮鸩止渴”的后果不言而喻。

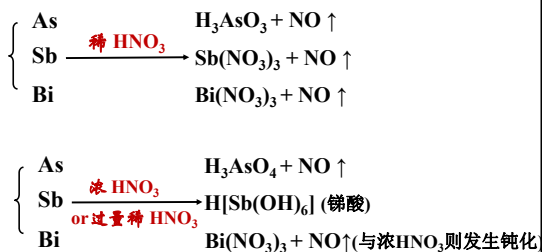
117



由于惰性电子对效应:



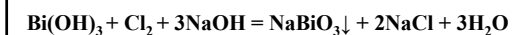
118



说明 Bi(V) 的氧化能力很强, 且不稳定!

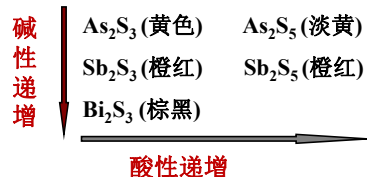
119

但在碱性介质中用较强氧化剂 Cl_2 能把 $\text{Bi(III)} \rightarrow \text{NaBiO}_3$



120

4、硫化物



As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_5 为酸性硫化物, Sb_2S_3 为两性硫化物, 它们皆溶于 NaOH 和 Na_2S (碱性) 溶液中; 而 Bi_2S_3 是碱性硫化物, 不溶于以上碱性溶液中。

121

信口雌黄

现意: 不顾事实, 随口乱说。

“雌黄”是天然的 As_2S_3 , 俗名鸡冠石, 金黄鲜艳, 可作黄色颜料用, 是一种很早就被发现的重要的含砷化合物。古代写字多用黄纸, 写错了就用雌黄抹后再写。

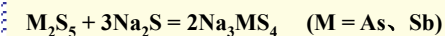
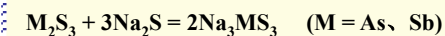
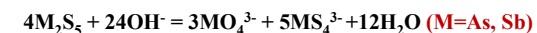
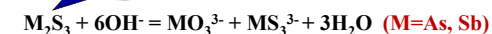


鸡冠石

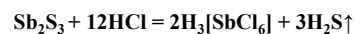
122

(1) 与 NaOH 或 Na_2S 反应

两性或酸性



123

(2) 与浓 HCl 反应

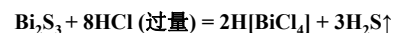
两性硫化物



酸性硫化物



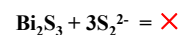
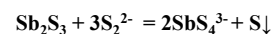
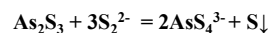
碱性硫化物



124

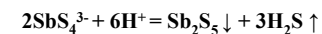
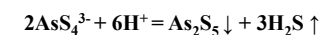
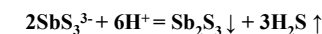
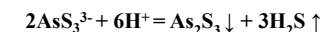
(3) 与多硫化物反应

$\text{M}^{\text{III}}_2\text{S}_3$ ($\text{M}=\text{As, Sb}$) 具有一定的还原性, 能被多硫化物氧化, 而 Bi(III) 稳定, 不能被多硫化物氧化。



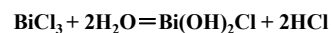
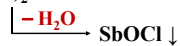
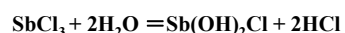
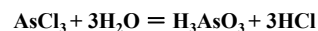
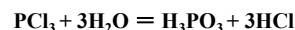
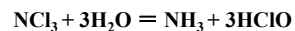
125

MS_3^{3-} & MS_4^{3-} ($\text{M}=\text{As, Sb}$) 离子仅在碱性及中性介质中存在, 遇酸即分解成 H_2S 并析出硫化物。



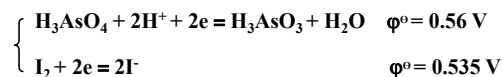
126

5、卤化物

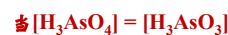


127

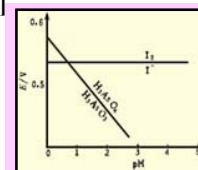
6、氧化还原反应



$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$



$$\varphi = \varphi^\circ - 0.0592 \text{ pH}$$



惰性电子对效应

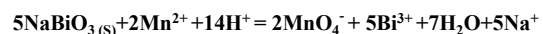
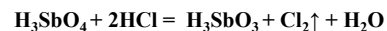
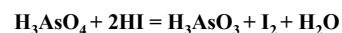
	IIIA	IVA	VA
第二周期	B	C	N
第三周期	Al	Si	P
第四周期	Ga	Ge	As
第五周期	In	Sn	Sb
第六周期	Tl	Pb	Bi
原子电子构型	6s ² 6p ¹	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³
稳定离子	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
不稳定离子	Tl ³⁺	Pb ⁴⁺	Bi ⁵⁺

它们的化合物是强氧化剂。

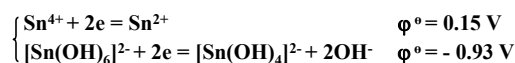
同一族中，从上到下ns²逐渐变得不活泼，这样的电子对称为“惰性电子对”，此效应以第六周期最为显著。

氧化性：As(V) < Sb(V) < Bi(V)

惰性电子对效应：6s²6p¹⁻⁵，6s电子比较稳定，使+5具有较强的氧化性：



130

Bi³⁺ 的检验：

碱性介质中亚锡酸盐是一种很好的还原剂：



——检验 Bi³⁺ 的特征反应

131

专题讨论2

酸化的
MnSO₄溶液



说明 NaBiO₃(s) 是非常强的氧化剂！

惰性电子对效应

同一族中，从上到下 ns^2 逐渐变得不活泼，这样的电子对称为“惰性电子对”，此效应以第六周期最为显著。

这种现象跟长周期中各族元素最高价态与族数相等的倾向是不一致的。

133

惰性电子对效应

	IIIA	IVA	VA
第二周期	B	C	N
第三周期	Al	Si	P
第四周期	Ga	Ge	As
第五周期	In	Sn	Sb
第六周期	Tl	Pb	Bi
原子电子构型	$6s^2 6p^1$	$6s^2 6p^2$	$6s^2 6p^3$
稳定离子	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}
不稳定离子	Tl^{3+}	Pb^{4+}	Bi^{5+}

它们的化合物是强氧化剂。

134

惰性电子对产生的原因：

$4f$ 电子层对 $6s$ 的屏蔽作用较弱，导致 $6s$ 电子的有效核电荷升高，使得 $6s$ 电子和 $6p$ 电子能量差加大，从而使 $6s$ 电子更贴近于原子核而难以跃迁至高能轨道而失去。

135

低价态离子有效核电荷 Z^* 的递变：

Z^* 越来越大

	IIIA	IVA	VA
Z^* 越来越大	$Ga^+ (7.95)$	$Ge^{2+} (8.95)$	$As^{3+} (9.95)$
	$In^+ (8.35)$	$Sn^{2+} (9.35)$	$Sb^{3+} (10.35)$
	$Tl^+ (10.51)$	$Pb^{2+} (11.51)$	$Bi^{3+} (12.51)$

同族从上到下有效核电荷递增，所以原子核对 $6s$ 电子吸引力越来越大， $6s$ 电子能量降低，不易失去。

136

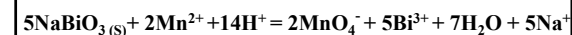
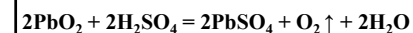
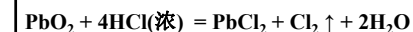
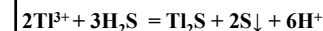
惰性电子对效应的热力学证明：

$2MO(s) = MO_2(s) + M(s)$	$\Delta_r G_m^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$
$2GeO(s) = GeO_2(s) + Ge(s)$	-112.6
$2SnO(s) = SnO_2(s) + Sn(s)$	-7.2
$2PbO(s) = PbO_2(s) + Pb(s)$	+162.0

MO 中 GeO , SnO 均可自发歧化而分解，但 PbO 不能，说明与 Pb^{4+} 相比， Pb^{2+} 更稳定。

137

从上到下，与族数对应的最高氧化态越来越不稳定，而与族数差 2 的氧化态越来越稳定。

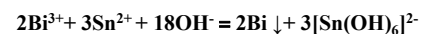


138

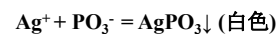
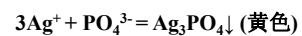
例题：

1、用方程式解释以下实验现象：

- (1) 向含有 Bi^{3+} 和 Sn^{2+} 的澄清溶液中加入 NaOH 溶液时会有黑色沉淀生成；

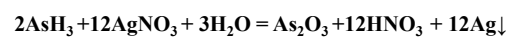
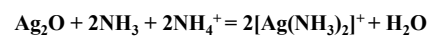
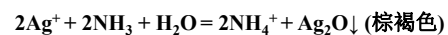


- (2) Na_3PO_4 溶液中滴加 AgNO_3 溶液生成黄色沉淀，但向 NaPO_3 溶液中滴加 AgNO_3 溶液却生成白色沉淀；



139

- (3) 向 AgNO_3 溶液中通入 NH_3 气体，先有棕褐色沉淀生成，而后沉淀溶解得到无色溶液；但向 AgNO_3 溶液中通入 AsH_3 气体，生成的黑色沉淀在 AsH_3 过量时也不溶解；



140