第十四章 氮族元素

Chapter 14 Nitrogen Family Elements

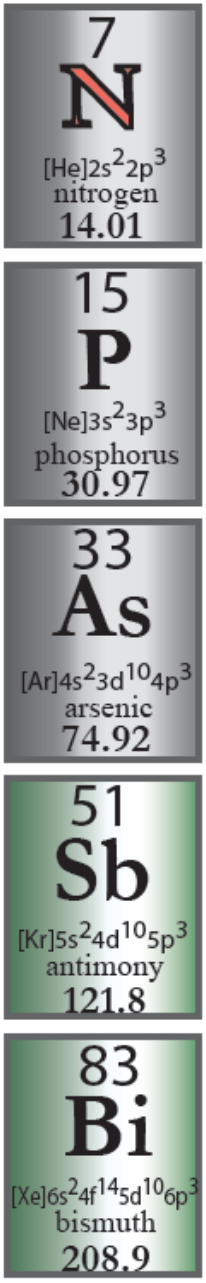
Nitrogen Phosphorus Arsenic

N P As

Antimony Bismuth

Sb Bi

5A



ns^2np^3

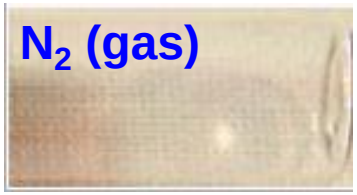
氮族元素结构的相似性及递变性

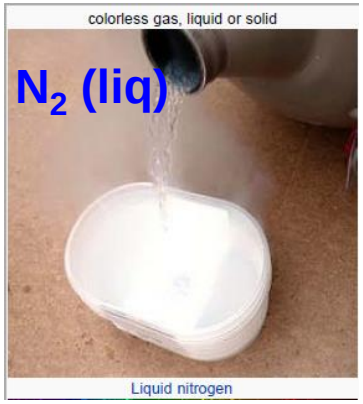
		nitrogen	phosphorus	arsenic	antimony	bismuth
Valence electron configuration		$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Atomic number		7	15	33	51	83
Covalent radius/pm		75	110	121	141	146
ionic radius /pm	M^{3-}	171	212	222	245	-
	M^{3+}	-	-	69	92	108
	M^{5+}	11	34	47	62	74
I1/(kJ • mol^{-1})		1402.3	1011.8	944	831.6	703.3
I2/(kJ • mol^{-1})		2856.1	1903.2	1797.8	1595	1610
I3/(kJ • mol^{-1})		4578.1	2912	2735.5	2440	2466
I4/(kJ • mol^{-1})		7475.1	4957	4837	4260	4370
I5/(kJ • mol^{-1})		9444.9	6273.9	6043	5400	5400
Electronegativity (pauling)		3.04	2.19	2.18	2.05	2.02

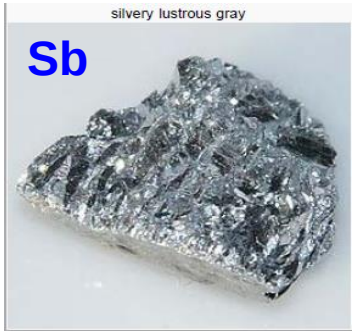
氮族元素结构的相似性及递变性

元素名称	元素符号	原子半径（nm）	主要化合价	状态(标况)	密度	熔点（℃）	沸点（℃）	元素	晶体
氮	N	0.075	-3，0，+1，+2，+3，+4，+5	气体	1.251克/升	-209.9	-195.8	非金属	分子
磷	P	0.110	-3，0，+3，+5	固体	1.82克/立方厘米（白磷），2.34克/立方厘米（红磷）	44.1	280	非金属	白磷（分子） 红磷（链状） 黑磷（层状）
砷	As	0.121	-3，0，+3，+5	固体	5.727克/立方厘米	817	613	半金属	具金属外形
锑	Sb	0.141	0，+3，+5	固体	6.684克/立方厘米	630.7	1750	金属	金属
铋	Bi	0.152	0，+3，+5	固体	9.80克/立方厘米	271.3	1560	金属	金属

非金属性减弱，金属性增强



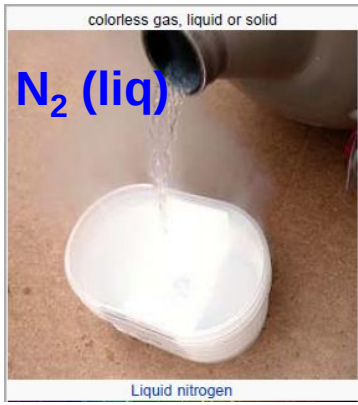




§ 14-1 Nitrogen and its compounds

一、General properties

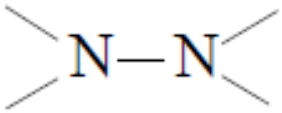
- 其电负性（electronegativity, 3.04）仅次于氟(4.0)、氧(3.5)、氯(3.16)；
- N的三重键键能大于P、C的三重键键能，但N的单重键键能很弱；



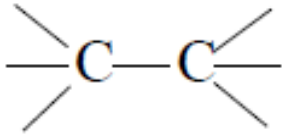
$$N \equiv N \quad 945 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$P \equiv P \quad 481 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C \equiv C \quad 835 kJ \cdot mol^{-1}$$



$200\ kJ \cdot mol^{-1}$



$346 kJ \cdot mol^{-1}$

- 氮的氧化数为-3, -2, -1, +1, +3, +5；也有+2, +4

一、General properties

- **氮为植物和动物机体蛋白质的成份(proteins)；**
- **存在：**主要存在于空气中（占空气体积的78%）、动植物体内（组成蛋白质的重要元素）。在地壳中的丰度为$4.6x10^{-3}$, 主要以硝石（Chile saltpeter 智利硝石 $NaNO_3$; Indian saltpeter 印度硝石 KNO_3)；

  也存在于星云和太阳大气，天王星，海王星中。

发现及命名

- 1772年在苏格兰爱丁堡，由 伦敦的医生、化学家D. Rutherford 发现。D. Rutherford发现将生物放入其中都会窒息而死，因此命名为noxious air(有毒的气体)；
- 1787年Lavoisier将其称为Azote（来自希腊文azotos(无生命的)；席勒将之命名为“无用的气体”。
- 德文中便直接以sticken(导致窒息)和Stoff(物质)组合，命名为Stickstoff(导致窒息的物质)，日文及韩文便自此将之意译为“窒素”。
- 英文名称Nitrogen则来自希腊文Nitre(硝石)和gen (构成...的物质)组合 (构成硝石的物质)。

用　途

N

液氮冷却剂
于冷轧带钢

汽车中的气袋

★ 低温外科。

★ 冷却剂(液氮)。

★ 氨产物和肥料。

★ 火箭燃料。

★ 氮气保护光亮退火，金属粉末烧结，淬火气体渗氮。

★ 石油、化工行业：化工厂做保护气，置换气，洗涤气以保障生产安全。

★ 电子元器件制造及生产线保护。

★ 食品储存保鲜。

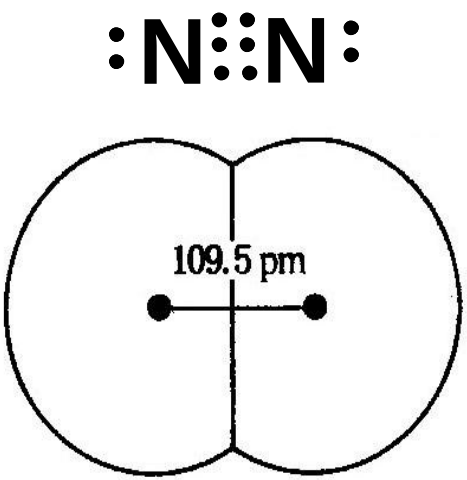
★ 药物充氮、包装运输及生产中置换、洗涤用气。

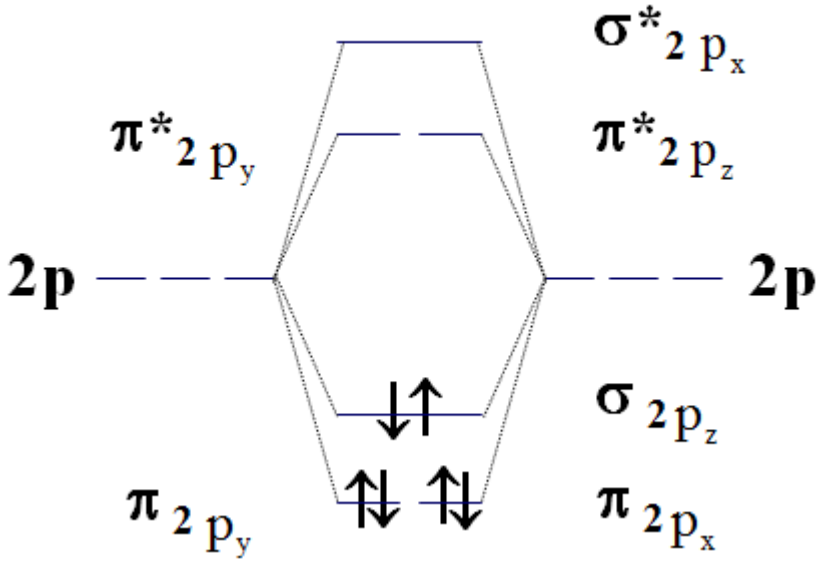
★ 浮法玻璃锡槽保护气。

二、simple substance

1. N_2的MO表示式： kk $(\sigma_{2S})^2(\sigma_{2S}^*)^2(\pi 2p_x, 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^2$

所以B.O.=3，显得格外稳定。





$$N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g) \qquad \Delta_d H_m^\ominus = 945 kJ\cdot mol^{-1} \qquad K = 10^{-120}$$

当T = 3000℃时，N_2的离解度仅为0.1%;

※ 但植物根瘤上生活的一些固氮细菌能够在常温常压下把空气中的N_2变成含氮化合物。

2. 许多氮化物的$\Delta H_f^0 > 0$，而$\Delta S < 0$，所以ΔG_f^0总是大于零，因此氮化物在热力学上不稳定，易分解。

3. 在通常条件下， N_2是化学惰性的，在一定条件下，N_2与金属，非金属反应：

Li, Mg , Ca , Sr , Ba在炽热温度与N_2直接化合

$$6Li + N_2 \xlongequal[\triangle]{} 2Li_3N$$

$$N_2 + O_2 \xlongequal{放电} 2NO$$

$$N_2 + 3H_2 \xlongequal{} 2NH_3$$ （中温，高压，催化剂）

N_2 (g) + CaC_2 (s) = $CaCN_2$ (s) (calcium cyanamide) + C (s)

制　备

(1) Industry: 液态空气低温分馏；

(2) Laboratory: $NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + NH_4NO_2$

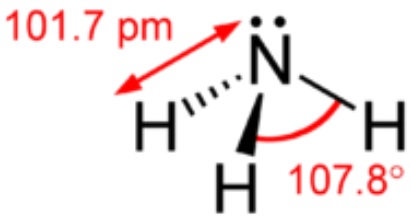
$$NH_4NO_2 \xlongequal[\triangle]{} N_2 + 2H_2O$$

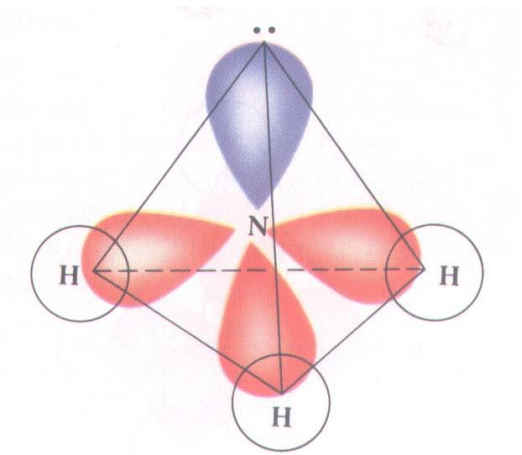
三、Compounds

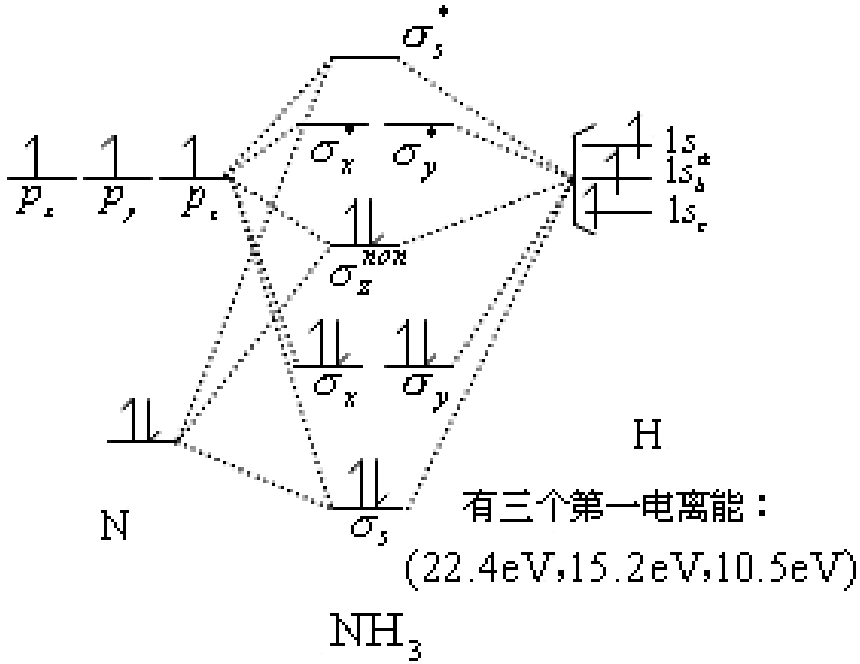
$-\underset{\vert}{N}-$	sp^3	NH_3
$-N=$	sp^2	$-N=O$
$N\equiv$	sp	$N\equiv N$ $\quad -C\equiv N$

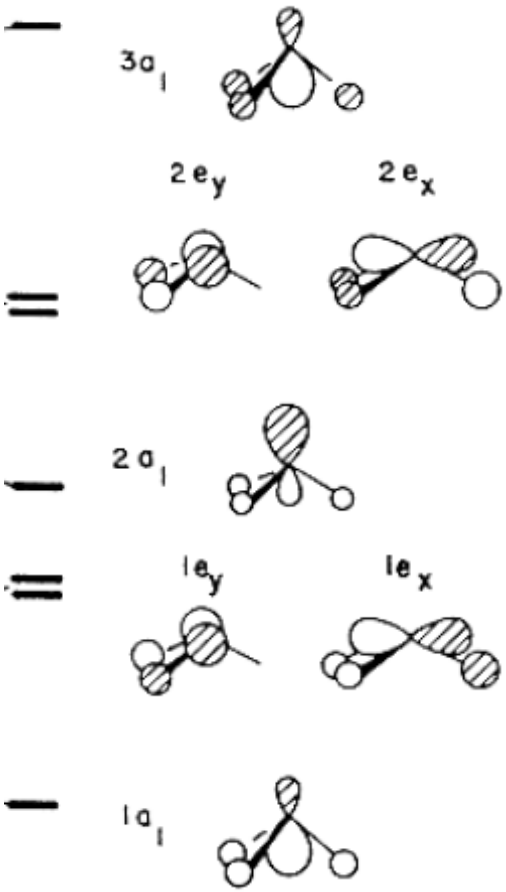
1. [-3] O.S.

（1）NH_3及其氮化物（nitride）









$(\sigma_S)^2(\sigma_x)^2(\sigma_y)^2(\sigma_z^{non})^2$

- N：sp^3不等性杂化，三角锥形
- 极性大($\mu = 5.53\times10^{-30}$ C·m)
- 氨易溶于水，形成氨水溶液：最浓的氨水浓度为35.28%，但因浓度较大易将瓶盖冲起，甚至引起爆炸，很不安全。

  因此市售浓氨水的浓度是25~28%，15mol·L^{-1}

（2）氨的化学反应：

- 强还原剂（∵氮处于-3最低氧化态）：

$$4NH_3 + 3O_2(纯) \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

$$4NH_3 + 5O_2(空气) \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

$$8NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6NH_4Cl \text{ or } Br_2$$

$$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{高温} 3Cu + N_2 + 3H_2O$$

$$2NH_3 + 6CuCl_2 \xrightarrow{高温} 6CuCl + N_2 + 6HCl$$

- 作为氧化剂 (利用H^+的氧化性)：弱

$$3Mg + 2NH_3 \xrightarrow{高温} Mg_3N_2 + 3H_2$$

（2）氨的化学反应：

- 配位性——加合反应：作为配体形成配合物；作为Lewis碱与具有空轨道的Lewis酸形成加合物

$$H^+ + NH_3 = NH_4^+$$

$$BF_3 + :NH_3 = F_3B:NH_3$$

- 取代反应（氨解反应）：

H被取代生成-NH_2、=NH(亚胺化物)、≡N(氮化物)

$$NaNH_2 \quad CaNH \quad Mg_3N_2$$

$$COCl_2 + 4NH_3 == CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

$$HgCl_2 + 2NH_3 == Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl$$

(3) 液氨Liquid ammonia：强的离子化溶剂

- 自偶电离　　$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$

  acid　base

$$K = [NH_4^+][NH_2^-] = 2\times10^{-33}(-50℃)$$

- NH_4Cl、NH_4NO_3在液氨中为强酸，
  KNH_2、$Ba(NH_2)_2$在液氨中为强碱，
  $Zn(NH_2)_2$、$Al(NH_2)_3$为两性（amphoteric）

- 能溶解碱金属：生成蓝色溶液，由于氨合电子的存在引起的

$$Na + (x+y)NH_3 \rightleftharpoons Na(NH_3)_x^+ + e^- (NH_3)_y$$

※ 强还原剂！用液氨制备Na的超氧化物也是利用此性质增强Na的还原性。

(i) 中和Neutralization reaction

$KNH_2 + NH_4NO_3 = KNO_3 + 2NH_3$

$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$

(ii) 氨解Ammonolysis

$PCl_5 + 8NH_3 = PN(NH_2)_2 + 5NH_4Cl$

$PCl_5 + 9H_2O = (HO)_3PO + 5H_3OCl$

$SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$

$SO_2Cl_2 + 4H_2O = SO_2(OH)_2 + 2H_3OCl$

(iii) 取代Substitution

$2K + 2NH_3 = 2K(NH)_2 + H_2$

$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$

(iv) 配位Coordination reaction

$Zn(NH_2)_2 + 2NH_4Cl = [Zn(NH_3)_4]Cl$

$Zn(OH)_2 + 2H_3OCl = [Zn(H_2O)_4]Cl_2$

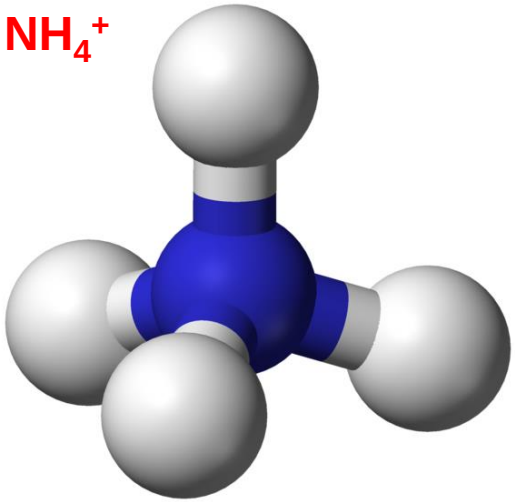
$2K(NH)_2 + Zn(NH_2)_2 = K_2[Zn(NH_2)_4]$

$2KOH + Zn(OH)_2 = K_2[Zn(OH)_4]$

(4) 铵盐（ammonium salts）

a. 铵盐中酸根的酸性越强，铵盐的稳定性越大，

如$NH_4I > NH_4Br > NH_4Cl > NH_4F$



b. 因为r_{NH4^+}约等于r_{K^+}，铵盐的性质与钾盐相似，绝大多数盐溶于水且完全电离；

N：sp^3等性杂化，正四面体；半径143 pm，性质与K^+类似——鎓离子。

c. NH_4Cl可除去金属表面的氧化物，所以NH_4Cl称为 sal ammoniac（硇砂）

$$2NH_4Cl + 3CuO \xlongequal{\Delta} 3Cu + N_2 + 3H_2O + 2HCl$$

d. 铵盐的热分解

(i) <u>酸是不挥发的</u>：

$(NH_4)_2SO_4 = NH_3\uparrow + NH_4HSO_4$

$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3\uparrow + H_3PO_4$

(ii) <u>酸是挥发性的</u>：

$NH_4Cl = NH_3\uparrow + HCl\uparrow$

(iii) <u>酸根离子有强氧化性</u>：

$$NH_4NO_3 \xlongequal[\triangle]{} N_2O + 2H_2O \qquad N_2O \xlongequal{} N_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$NH_4NO_2 \xlongequal[\triangle]{} N_2 + 2H_2O$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xlongequal[\triangle]{} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

$$2NH_4ClO_4 \xlongequal[\triangle]{} N_2 + Cl_2 + 2O_2 + 4H_2O$$

（5）氮化物（nitride）[-3] O.S.

Na_3N Mg_3N_2 AlN Si_3N_4 P_3N_5 S_3N_4 Cl_3N

basic amphoteric acidic

(1) Hydrolysis:

$$Li_3N + 3H_2O = 3LiOH + NH_3\uparrow$$

(2) Reduction:

$$2NH_3 + 3CuO = N_2\uparrow + 3Cu + 3H_2O$$

(3) 共价型大分子晶体: **AlN , Si_3N_4 , BN , Ge_3N_4**具有高熔点，高硬度，高强度。

AlN

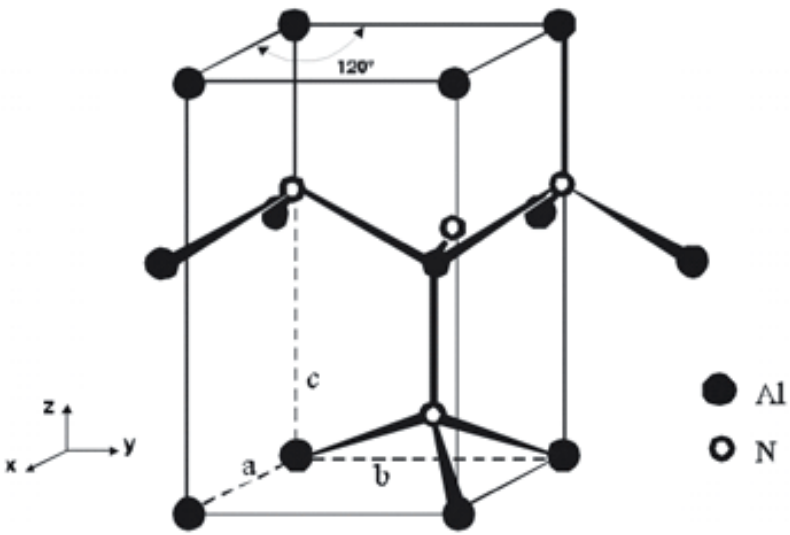


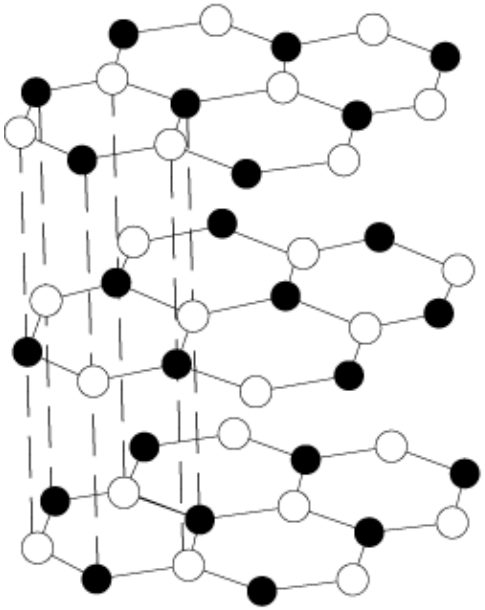
Figure 1: Aluminum nitride structure.
[Figura 1: Nitreto de Aluminio - estrutura wurtizte].

- Its wurtzite(纤锌矿) phase (w-AlN) is a wide band gap (6.2 eV) semiconductor material, giving it potential application for deep ultraviolet optoelectronics.
- Stable at high temperatures in inert atmospheres and melts at 2800 ^{O}C. In a vacuum, AlN decomposes at ~1800 ^{O}C. In the air, surface oxidation occurs above 700 ^{O}C, and even at room temperature, surface oxide layers of 5-10 nm have been detected. This oxide layer protects the material up to 1370 ^{O}C. Above this temperature bulk oxidation occurs. Aluminium nitride is stable in hydrogen and carbon dioxide atmospheres up to 980 ^{O}C.

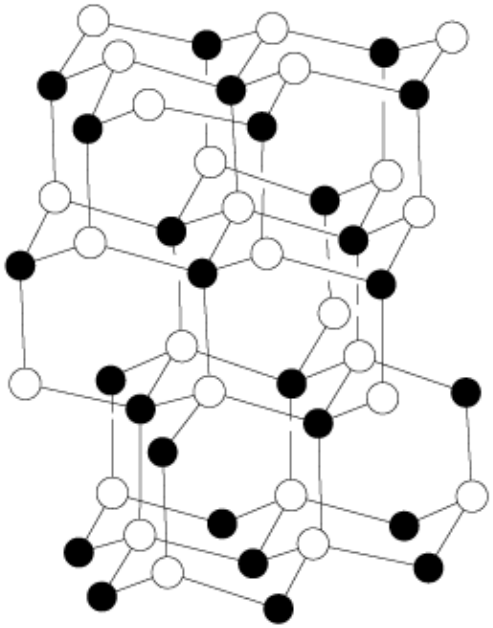
◆opto-electronics,
◆dielectric layers in optical storage media,
◆electronic substrates, chip carriers where high thermal conductivity is essential,
◆military applications,
◆as a crucible to grow crystals of gallium arsenide,
◆steel and semiconductor manufacturing.

BN

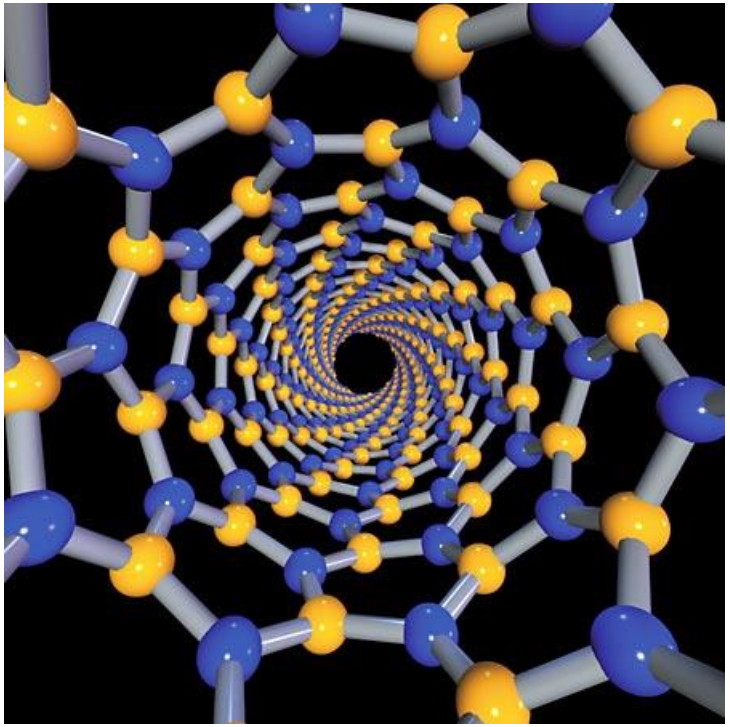
Structure of Boron Nitride

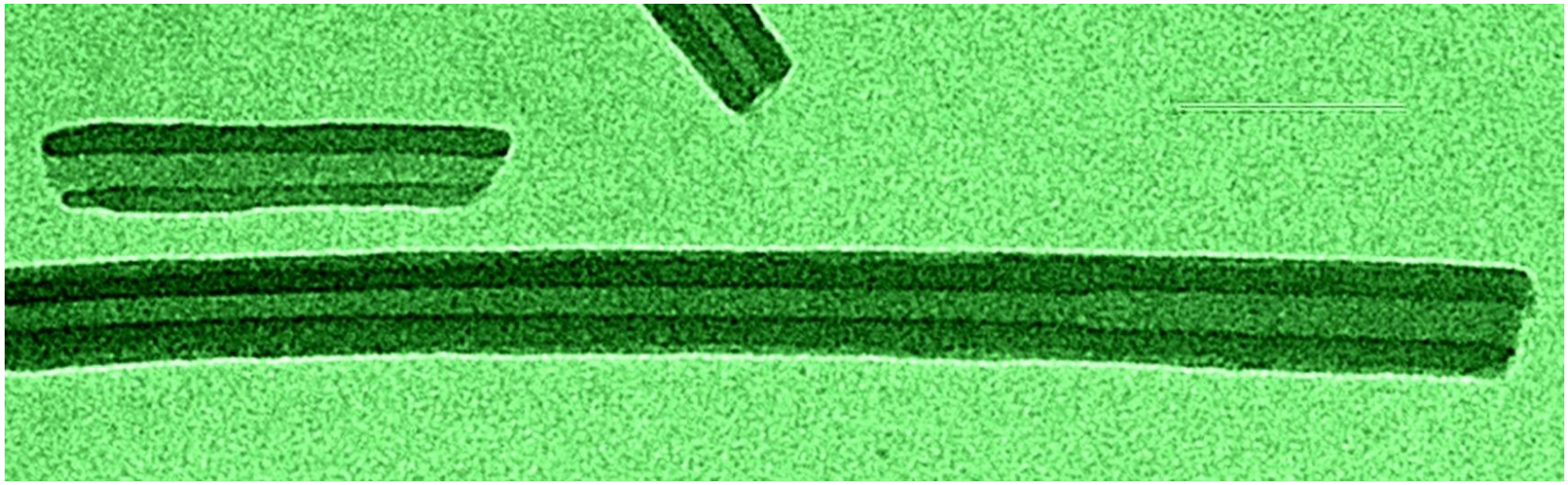


(a) Hexagonal Boron Nitride
Layers where nitrogen and boron atoms combined in a hexagonal network are superimposed and have a structure similar to graphite.



(b) Cubic Boron Nitride
Boron and nitrogen atoms combine three-dimensionally replacing carbon atoms in diamond.

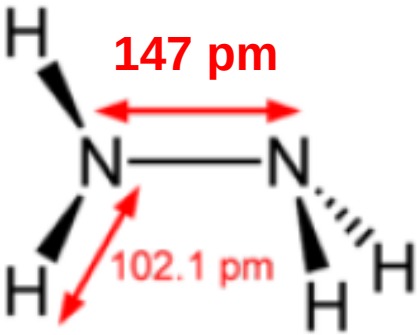


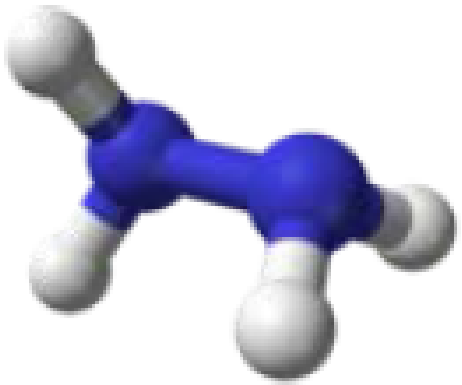


2. [-2]　O.S.

氮像氧形成过氧化物那样，形成过氮化物，最简单的为N_2H_4 (hydrazine 或diamide)肼、联氨

(1) structure: μ=6.1x10^{-30} C·m , 说明结构不对称





(2) 自偶电离

$2N_2H_4 = N_2H_5^+ + N_2H_5^-$　　$K=2\times10^{-25}$

(3) 二元弱碱：碱性弱于NH_3

$N_2H_4 + H_2O = N_2H_5^+ + OH^-$　　$K_{b1}=8.5\times10^{-7}$

$N_2H_5^+ + H_2O = N_2H_6^+ + OH^-$　　$K_{b2}=8.9\times10^{-16}$

$N_2H_4 + H_2SO_4 = [N_2H_6]SO_4$

(4) Unstable，易分解:

过渡金属离子的存在会加速N_2H_4的分解，加明胶可以吸附或螯合金属离子

$$N_2H_4 = N_2 + 2H_2 \text{ (Pd, Ni Cat)}$$

$$3N_2H_4 = N_2 + 4NH_3$$

(5) 强还原剂（特别是在OH^-介质中）

$$N_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow N_2H_4 \quad \varphi^0 = -0.23\ V$$

$$N_2 + 4H_2O + 4e \rightarrow N_2H_4 + 4OH^- \quad \varphi^0 = -1.16V$$

$$4MnO_4^- + 5N_2H_4 + 12H^+ = 5N_2 + 4Mn^{2+} + 16H_2O$$

※ 它与空气混合，可燃烧并放出大量的热，

$(CH_3)_2NNH_2$偏二甲肼作为火箭燃料

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

(6) Preparation:

$$2NH_3 + NaClO = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

该反应相当复杂，主要分两步:

$$NH_3 + ClO^- = NH_2Cl + OH^- \quad (快)$$

$$NH_3 + NH_2Cl + OH^- = N_2H_4 + Cl^- + H_2O \quad (慢)$$

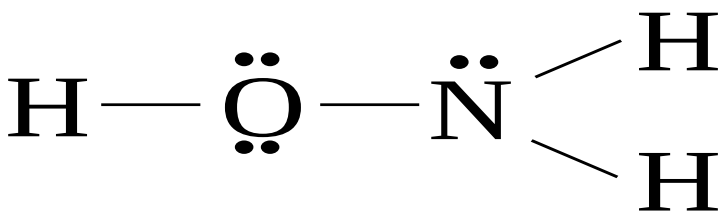
还有副反应：

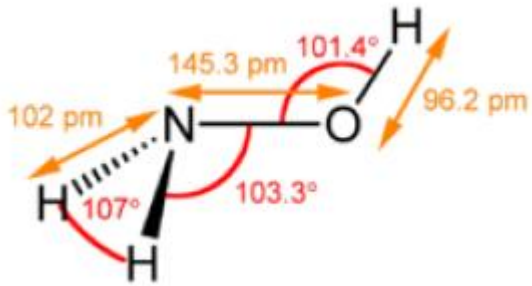
$$2NH_2Cl + N_2H_4 = N_2 + 2NH_4^+ + 2Cl^-$$

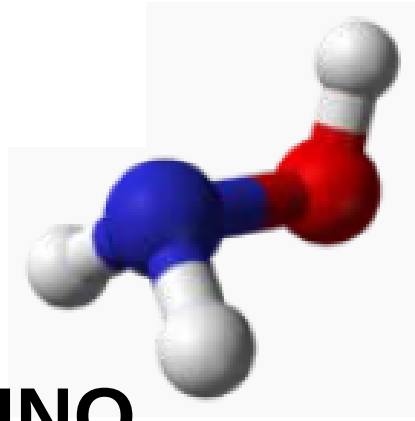
3. [-1] O.S.

NH_2OH 羟氨 (hydroxylamine)

(1) Structure:







(2) Preparation:

$$HNO_3 + 6[H] = NH_2OH + 2H_2O$$

即利用电解中产生的活性**[H]**来还原**HNO_3**

(3) Properties:

a. 羟氨是不稳定的白色固体，在**15**℃左右发生分解： $3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$ （碱性中）

$4NH_2OH = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$ （酸性中）

b. 羟氨是一元碱，碱性小于氨(K_b =6.6×10^{-9})，其水溶液稳定

$$NH_2OH + H_2O = NH_3OH^+ + OH^-$$

c. 在H^+ , OH^-中，都是强还原剂，其氧化产物N_2可以脱离反应体系：

$$N_2 + 2H_2O + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2NH_2OH \qquad \varphi_A^{\ominus} = -1.87V$$

$$N_2 + 4H_2O + 2e \longrightarrow 2NH_2OH + OH^- \qquad \varphi_B^{\ominus} = -3.04V$$

$$NH_2OH + HNO_3 = 2NO + 2H_2O$$

$$2NH_2OH + 2AgBr = N_2 + 2Ag + 2HBr + 2H_2O$$

$$2NH_2OH + I_2 + 2KOH = N_2 + 2KI + 4H_2O$$

d. 在OH^-条件下，NH_2OH也可作为氧化剂；而在H^+条件下，几乎不可能成为氧化剂。

$$NH_2OH + 2H_2O + 2e \longrightarrow 2NH_3 \cdot H_2O + 2OH^- \qquad \varphi_B^{\ominus} = 0.42V$$

$$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e \longrightarrow NH_4^+ + H_2O \qquad \varphi_A^{\ominus} = -1.35V$$

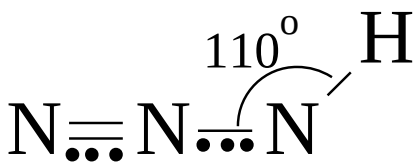
$$NH_2OH + Na_3AsO_3 = NH_3 + Na_3AsO_4$$

$$NH_2OH + H_2O + 2Fe(OH)_2 = NH_3 + 2Fe(OH)_3$$

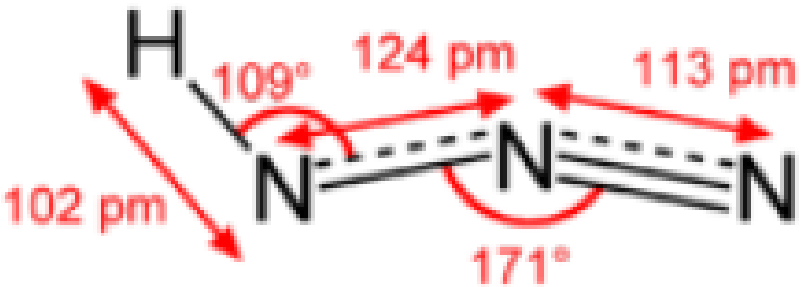
4. [-1/3]　O.S.

HN_3叠氮酸　(hydrogen azide, hydrogen dinitride nitrate, hydrazoic acid)

$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3$ (叠氮酸) + $2H_2O$



sp　sp　sp^2



三个σ键，
一个π键，
一个Π_3^4

而—N═N—　120pm

N≡N　110pm

HN_3叠氮酸 (hydrazoic acid)

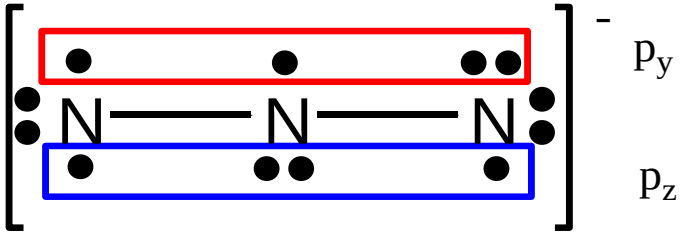
- HN_3是一种易爆炸的油状物，在水中稳定，弱酸（酸性与HAc相当），Ka=2.8×10^{-5}

(1) Preparation:

$$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + H_2O$$

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$$

$$3N_2O(g)+4Na(NH_3)+NH_3(l) = NaN_3(s)+2NaOH(NH_3)+2N_2(g)$$



N_3^-：sp杂化

2个sp—p_x σ键，

2个p—p π键 π_3^4

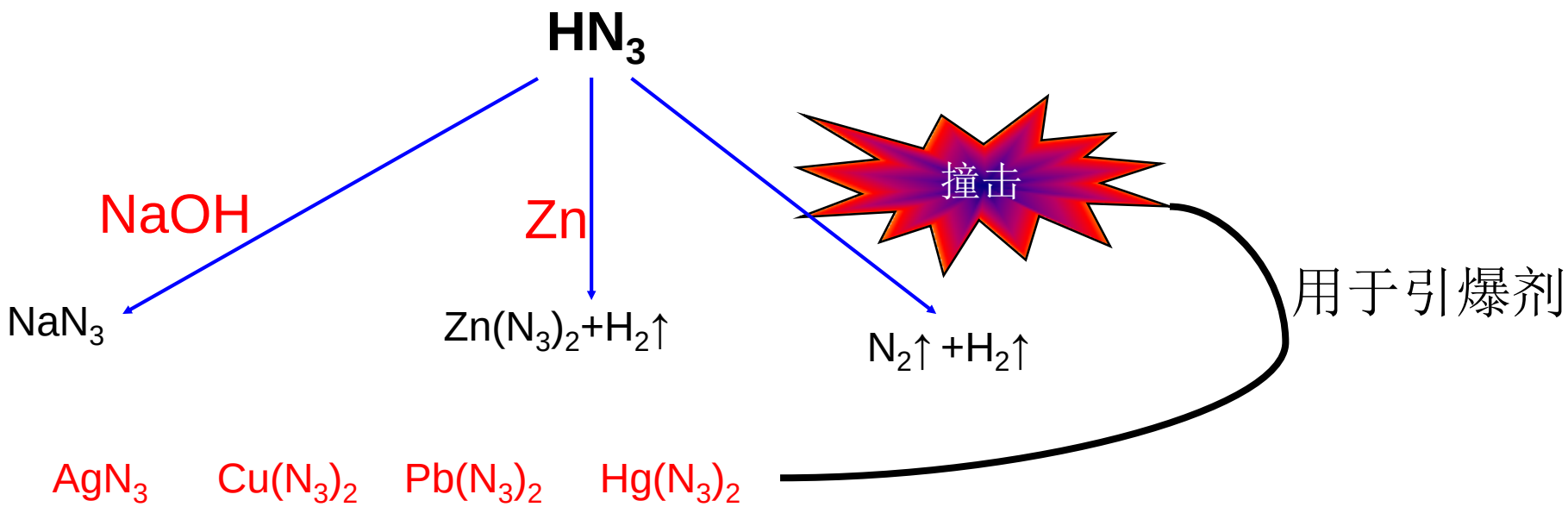
(2) Chemical properties:

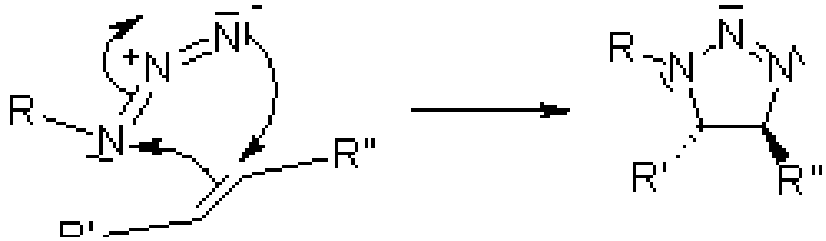
a. HN_3 的氧化性与HNO_3相似

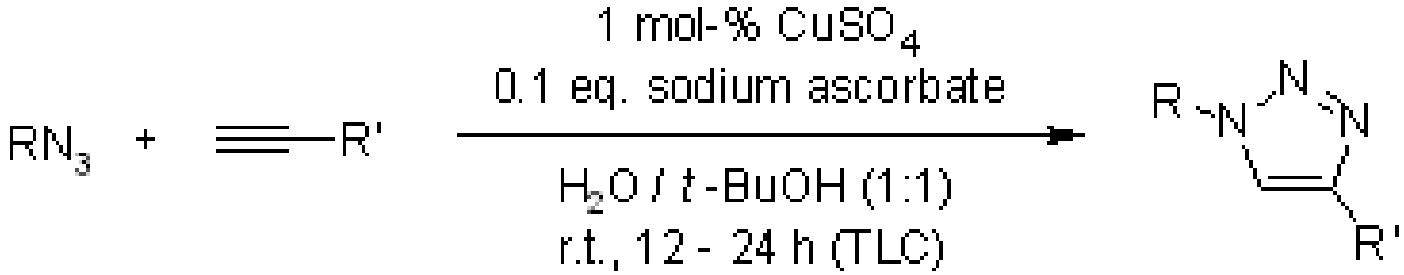
$$Cu + 3HN_3 = Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$$

c. 歧化: $HN_3 + H_2O = NH_2OH + N_2$ (Pt cat)

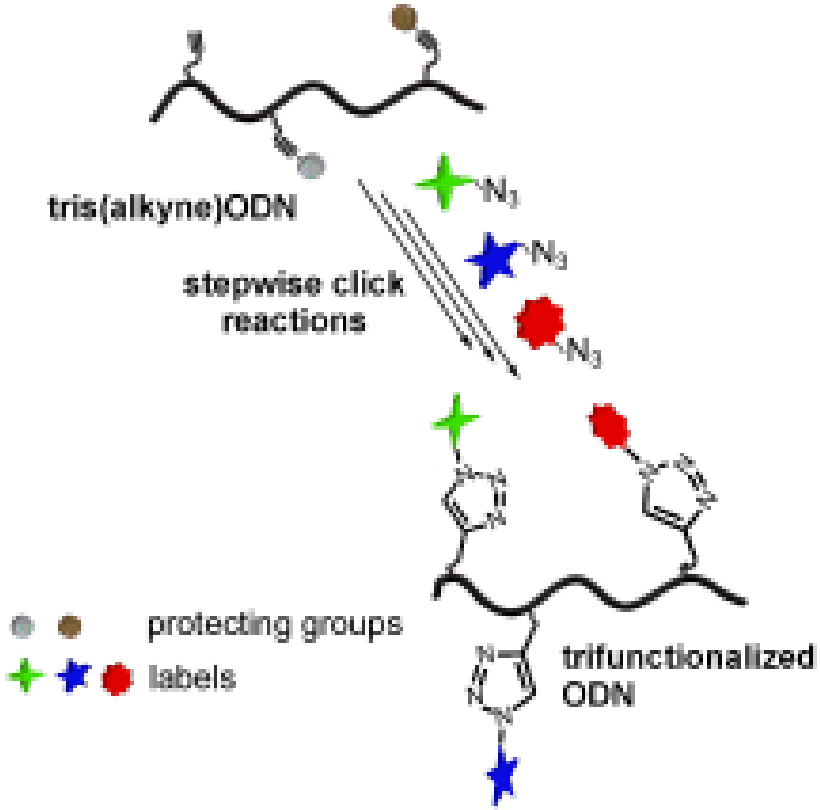
d. 热分解: $Pb(N_3)_2 = Pb + 3N_2$, $2HN_3(l) = H_2 + 3N_2$







Click Chemistry



氢化物性质比较【重要知识点】

−3	−2	−1	−1/3
NH_3	N_2H_4	NH_2OH	HN_3
氨	肼(联氨)	羟胺	叠氮酸【弱酸！】

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

- **水溶液为碱性**
- 主要表现还原性
- 形成配合物

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ $K_b \approx 10^{-5}$

$NH_3 > N_2H_4 > NH_2OH$

$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$ $K_{b1} \approx 10^{-6}$

$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftarrows N_2H_6^{2+} + OH^-$ $K_{b2} \approx 10^{-16}$

$NH_2OH + H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^-$ $K_b \approx 10^{-9}$

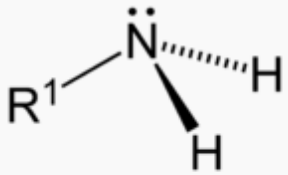
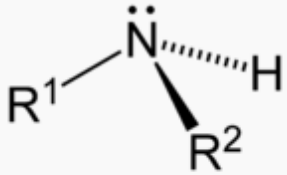
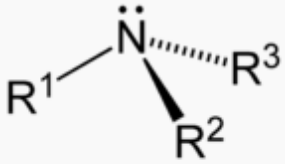
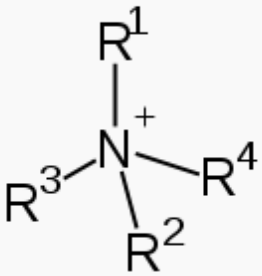
电子云密度：

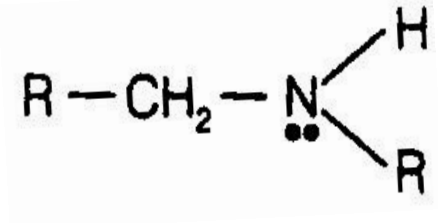
$NH_3 > N_2H_4 > NH_2OH \Rightarrow$

碱性：

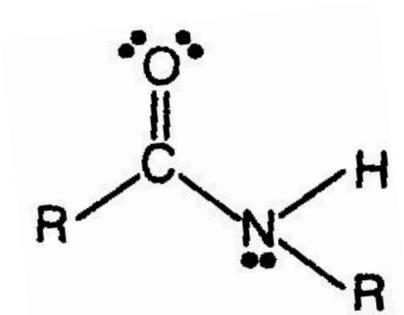
$NH_3 > N_2H_4 > NH_2OH$

5. 胺和酰胺

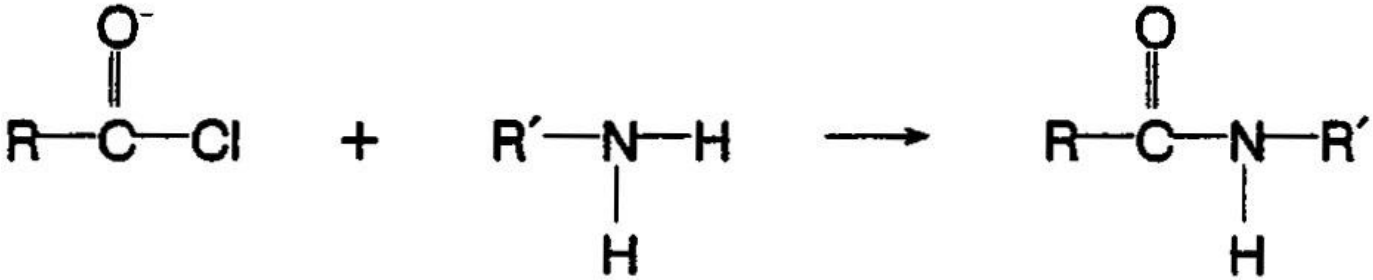
一级胺	二级胺	三级胺	四级铵盐
伯胺	仲胺	叔胺	季铵盐
			



胺（烷基取代物）



酰胺（肽键）



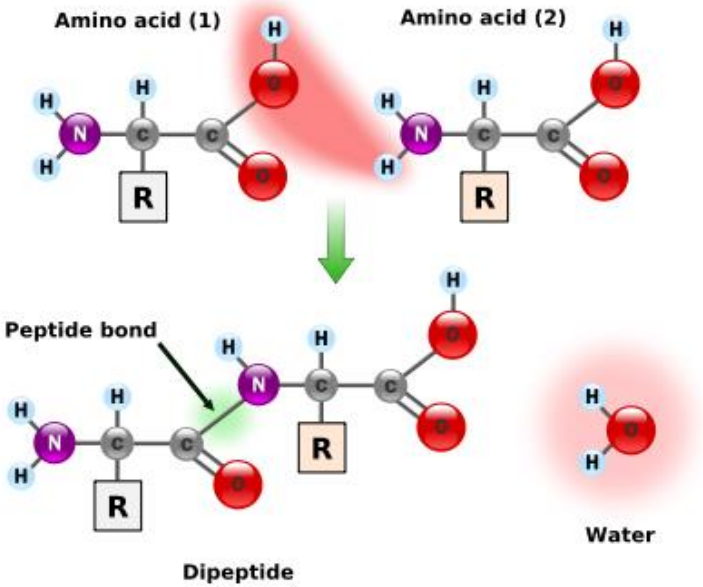
酰氯　　胺　　酰胺

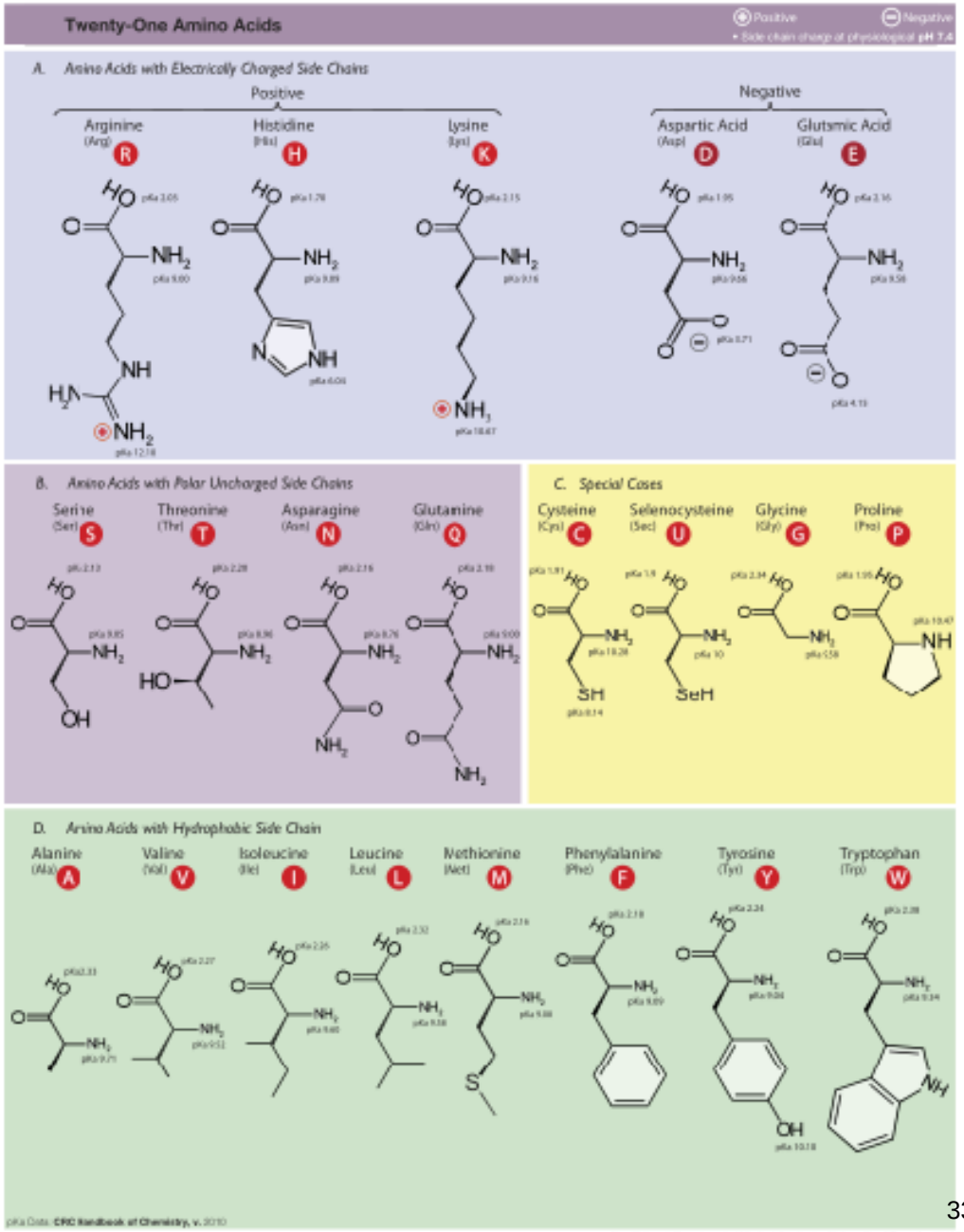
※ 酰胺键可被酸和碱催化水解

Amino acid

Amino acids serve as the **building blocks of proteins**, which are linear chains of amino acids. Amino acids can be linked together in varying sequences to form a vast variety of proteins.

Twenty-three amino acids are naturally incorporated into polypeptides and are called proteinogenic or standard amino acids. These 20 are encoded by the universal genetic code. Nine standard amino acids are called "essential" for humans because they cannot be created from other compounds by the human body, and so must be taken in as food.





6. 氮的氧化物（The oxides of nitrogen）

N_2O (dinitrogen oxide)　　NO (nitrogen monoxide)

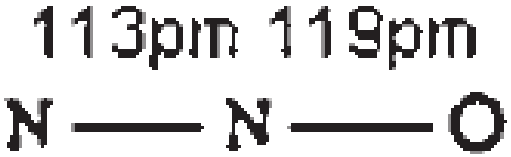
N_2O_3 (dinitrogen trioxide)　　NO_2 (nitrogen dioxide)

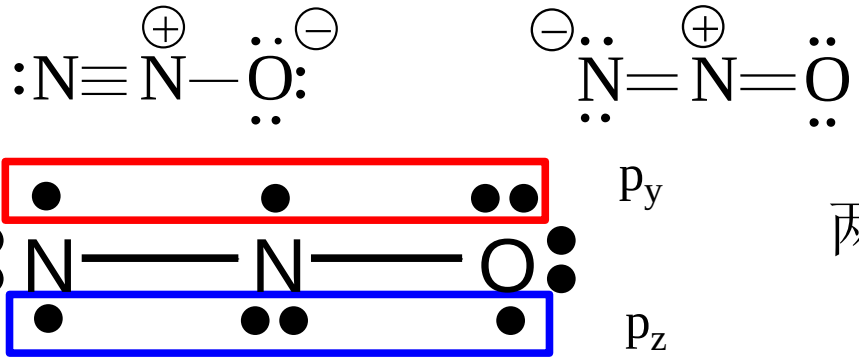
N_2O_5 (dinitrogen pentoxide)

名称	化学式	状态	颜色	化学性质	熔点（℃）	沸点（℃）	一般用途
一氧化二氮	N_2O	气态	无色	稳定，注:即是笑气	-90.8	-88.5	火箭和赛车的氧化剂及增加发动机的输出功率。
一氧化氮	NO	气态	无色(固态、液态时为蓝色)	反应能力适中	-163.6	-151.8	引起血管的扩张而引起勃起和生产硝酸
三氧化二氮	N_2O_3	液态	蓝色	室温下分解为NO和NO_2	-102	-3.5（分解）	
二氧化氮	NO_2	气态	红棕色	强氧化性	-11.2	21.2	生产硝酸
四氧化二氮	N_2O_4	气态	无色	强烈地分解为NO_2	-92	21.3	火箭推进剂组分中的氧化剂
五氧化二氮	N_2O_5	固态	无色	不稳定	30	47（分解）	

a. [+1] O.S.

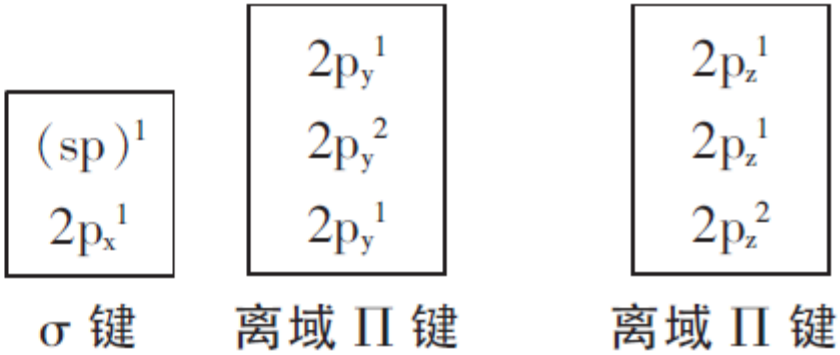
N_2O (dinitrogen oxide, laughing gas)





Lewis 结构

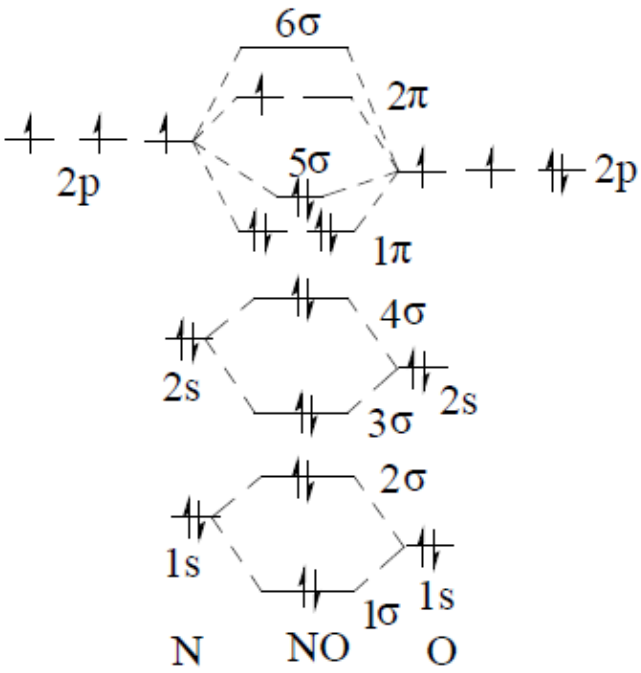
两个 σ 键，两个 Π_3^4



构型和键合作用, *大庆师范学院学报*, **2009**, *29*, 102-105.

b. [+2] O.S. NO

一个σ键，一个π键，一个三电子π键



是单电子分子，其分子轨道式为：

$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$

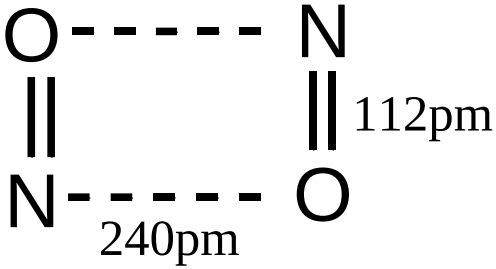
反应时较易失去此电子，形成NO^+

（亚硝酰离子 nitrosyl）

（等电子体：N_2、CN^-、CO）

※ 一般单电子分子有颜色，且不稳定，而NO无色，且比较稳定，称为“稳定的自由基”。

b. [+2] O.S. NO



- 缔合
- 还原性 $2NO + O_2 == 2NO_2$ $2NO + Cl_2 == 2NOCl$
- 歧化 $3NO \xrightarrow{30\sim50℃,10MPa} N_2O + NO_2$
- 棕色环反应：NO + $FeSO_4$==$Fe(NO)SO_4$(深棕色)
- 1992年，Science明星分子：

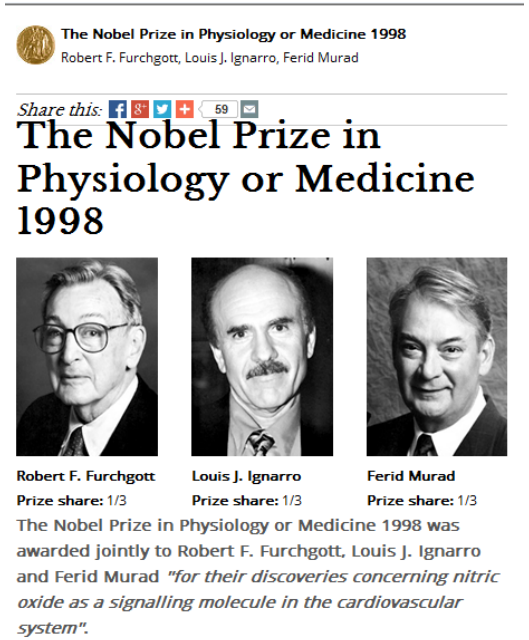
☠ 损伤神经细胞

☺ 舒张血管，调节血压

(硝化甘油、$Na_2Fe(CN)_5(NO)$)

1998年，Murad等，

Nobel医学和生理奖


The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1998
Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro, Ferid Murad

Share this: 59

The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1998

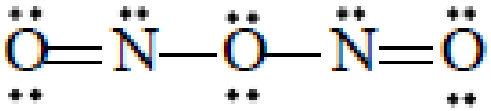
Robert F. Furchgott
Prize share: 1/3

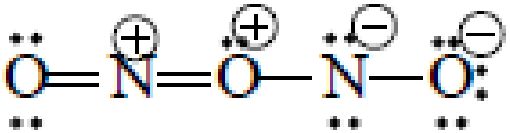
Louis J. Ignarro
Prize share: 1/3

Ferid Murad
Prize share: 1/3

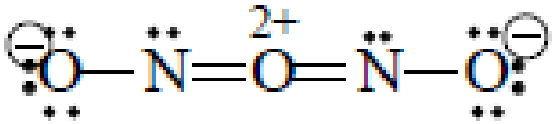
The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1998 was awarded jointly to Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro and Ferid Murad *"for their discoveries concerning nitric oxide as a signalling molecule in the cardiovascular system"*.

b. [+3] O.S. N_2O_3

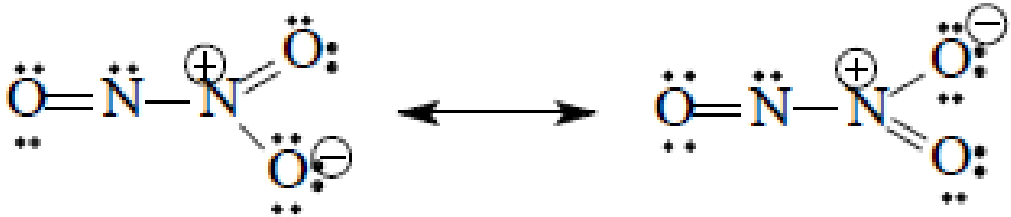


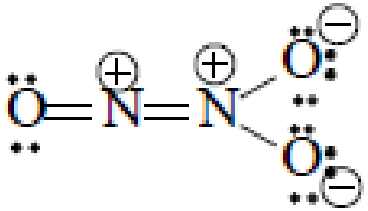


（不稳定）

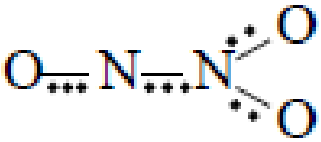


（不稳定）

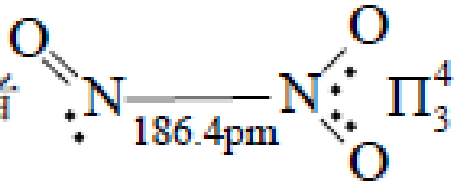




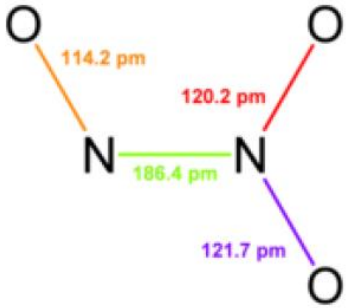
（不稳定）

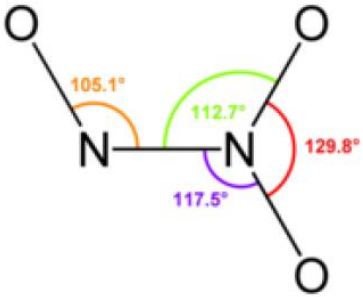
实际结构： 

四个 σ 键，一个 Π_5^6，或者



Π_3^4

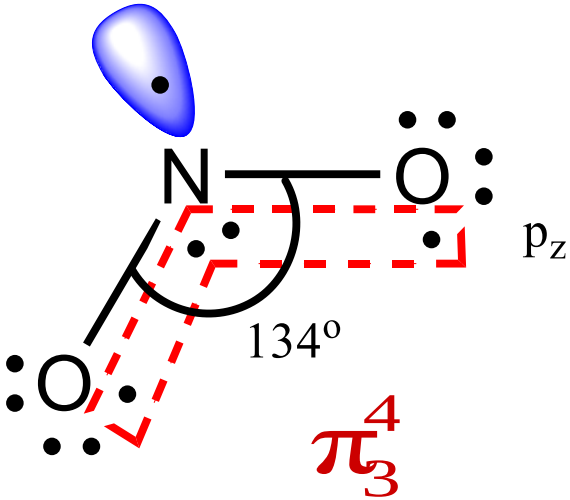


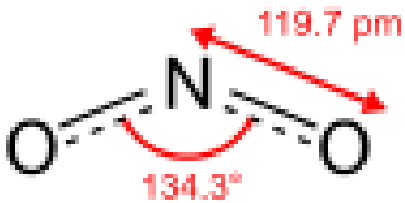


$NO + NO_2 == N_2O_3$

(HNO_2的酸酐，不稳定，极易分解为NO、NO_2)

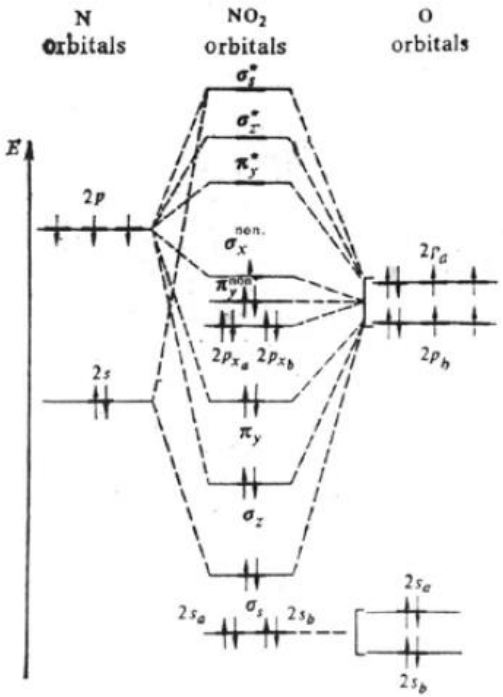
c. [+4] O.S. NO_2:红棕色气体，单电子分子





sp²杂化

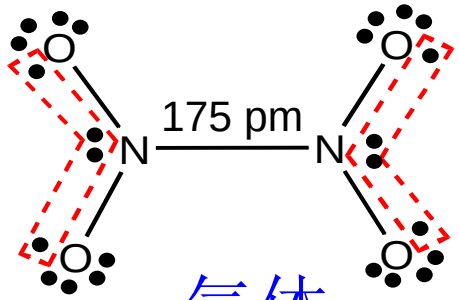
V型



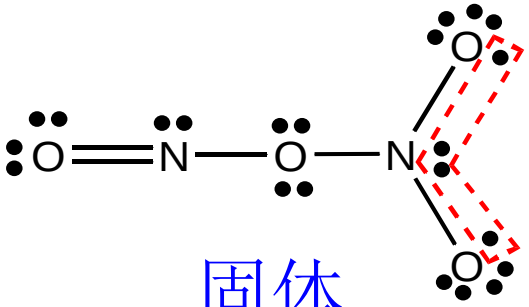
- 易聚合为N_2O_4(无色)，低温聚合度增加

$$2NO_2 \overset{21.15^\circ}{==} N_2O_4$$

$$N_2O_4 \xrightarrow{150°C} NO_2$$



气体



固体

sp²杂化，平面，$2\pi_3^4$

N均为sp²杂化

c. [+4] O.S. NO_2

- 混合酸酐

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

$$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

- 氧化还原性

$$4NO_2 + H_2S == 4NO + SO_3 + H_2O$$

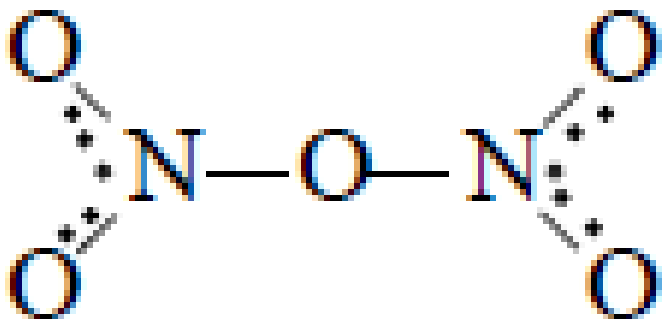
$$10NO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O == 2Mn^{2+} + 10NO_3^- + 4H^+$$

- 可通过NO氧化制备

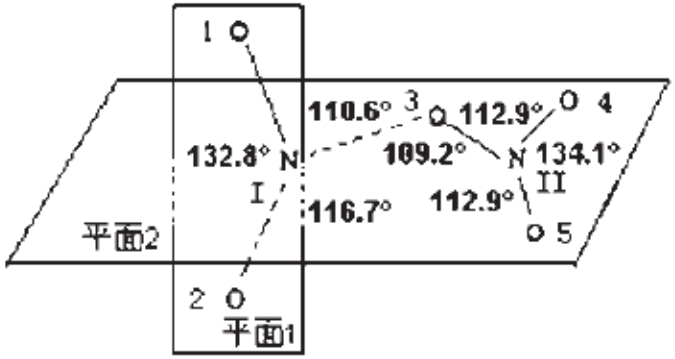
$$2NO + O_2 == 2NO_2 \qquad \Delta_r H_m^\ominus = -113\,kJ\cdot mol^{-1} < 0$$

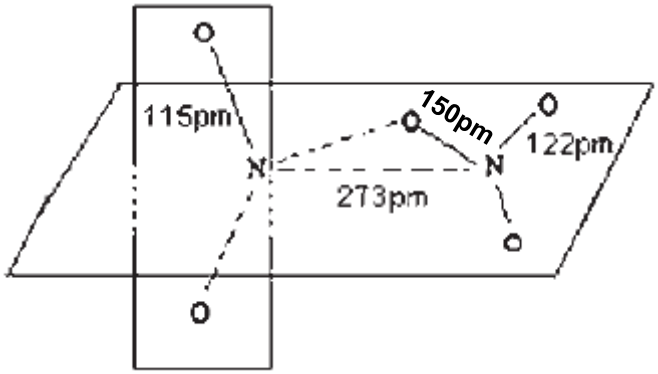
$$\Delta_r S_m^\ominus < 0$$

d. [+5] O.S. N_2O_5



六个σ键，两个Π_3^4





其固体由NO_2^+ (硝酰离子，nitryl), NO_3^-构成，易爆炸，溶于水生成硝酸。

Ref.: 氮的氧化物空间构型和键合作用, *大庆师范学院学报*, **2009**, *29*, 102-105.

本次作业
（张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版）

Chapter 13. 氮族元素
(P61)

2、5、18、25、44

Properties of the oxides of nitrogen:

- 氮的氧化物中除N_2O的毒性较弱外，其他都有毒性。
- 工业尾气中含有各种氮的氧化物（主要是NO和NO_2，以NO_X表示），汽车尾气中都有NO_X生成。现已确认光化学烟雾的形成也和NO_X有关。
- 目前处理废气中NO_X的方法之一是通入适量的NH_3：

$$NO_x + NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

雾霾

雾霾是雾和霾的组合词。因为空气质量的恶化，阴霾天气现象出现增多，危害加重。中国不少地区把阴霾天气现象并入雾一起作为灾害性天气预警预报。统称为“雾霾天气”。

雾

- **二氧化硫、氮氧化物和可吸入颗粒物**这三项是雾霾主要组成，前两者为气态污染物，最后一项颗粒物才是加重雾霾天气污染的罪魁祸首。它们与雾气结合在一起，让天空瞬间变得灰蒙蒙的。颗粒物的英文缩写为PM，北京监测的是细颗粒物（PM2.5），也就是直径小于2.5微米的污染物颗粒。这种颗粒本身既是一种污染物，又是重金属、多环芳烃等有毒物质的载体。
- 城市有毒颗粒物来源：首先是汽车尾气。使用柴油的大型车是排放细颗粒物的“重犯”，包括大公交、各单位的班车，以及大型运输 卡车等。使用汽油的小型车虽然排放的是气态污染物，比如氮氧化物等，但碰上雾天，也很容易转化为二次颗粒污染物，加重雾霾。其次是北方到了冬季烧煤供暖所产生的废气。
- 工业生产排放的废气。比如冶金、机电制造业的工业窑炉与锅炉，还有大量汽修喷漆、建材生产窑炉燃烧排放的废气。
- 建筑工地和道路交通产生的扬尘。

霾

由空气中的灰尘、硫酸、硝酸、有机碳氢化合物等粒子组成的。它也能使大气浑浊，视野模糊并导致能见度恶化，如果水平能见度小于10000米时，将这种非水成物组成的气溶胶系统造成的视程障碍称为霾(Haze)或灰霾（Dust-haze）。

http://baike.baidu.com/view/740466.htm

A smoggy day in Atlanta town. NOx arriving in the U.S. from across the Pacific could be boosting ozone levels, a major component of smog.

Smog is chemical mixture of gases that forms a brownish-yellow haze primarily over urban areas. **Components of smog include ground- level ozone, nitrogen oxides (NOx), volatile organic compounds (VOC), sulfur dioxide, acidic aerosols and gases, and particulate matter.** These gases result from a reaction between certain airborne pollutants and strong sunlight. Smog is most prevalent in the summer months, when there is the most sunlight and temperatures are the highest. In large enough quantities, it poses threats to animal, plant, and human life. The airborne pollutant which makes up 90% of all smog found in urban areas is ground level ozone.

London, December 1952, when an estimated
4,000 people died from a four-day smog event

光化学烟雾——光化学烟雾形成的机理

引发反应：

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

链传递反应：

$$RH + \cdot OH \rightarrow RO_2\cdot + H_2O$$

$$RCHO + \cdot OH \rightarrow RC(O)O_2\cdot + H_2O$$

$$RCHO + h\nu \rightarrow RO_2\cdot + HO_2\cdot + CO$$

$$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + \cdot OH$$

$$RO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + R'CHO + HO_2\cdot$$

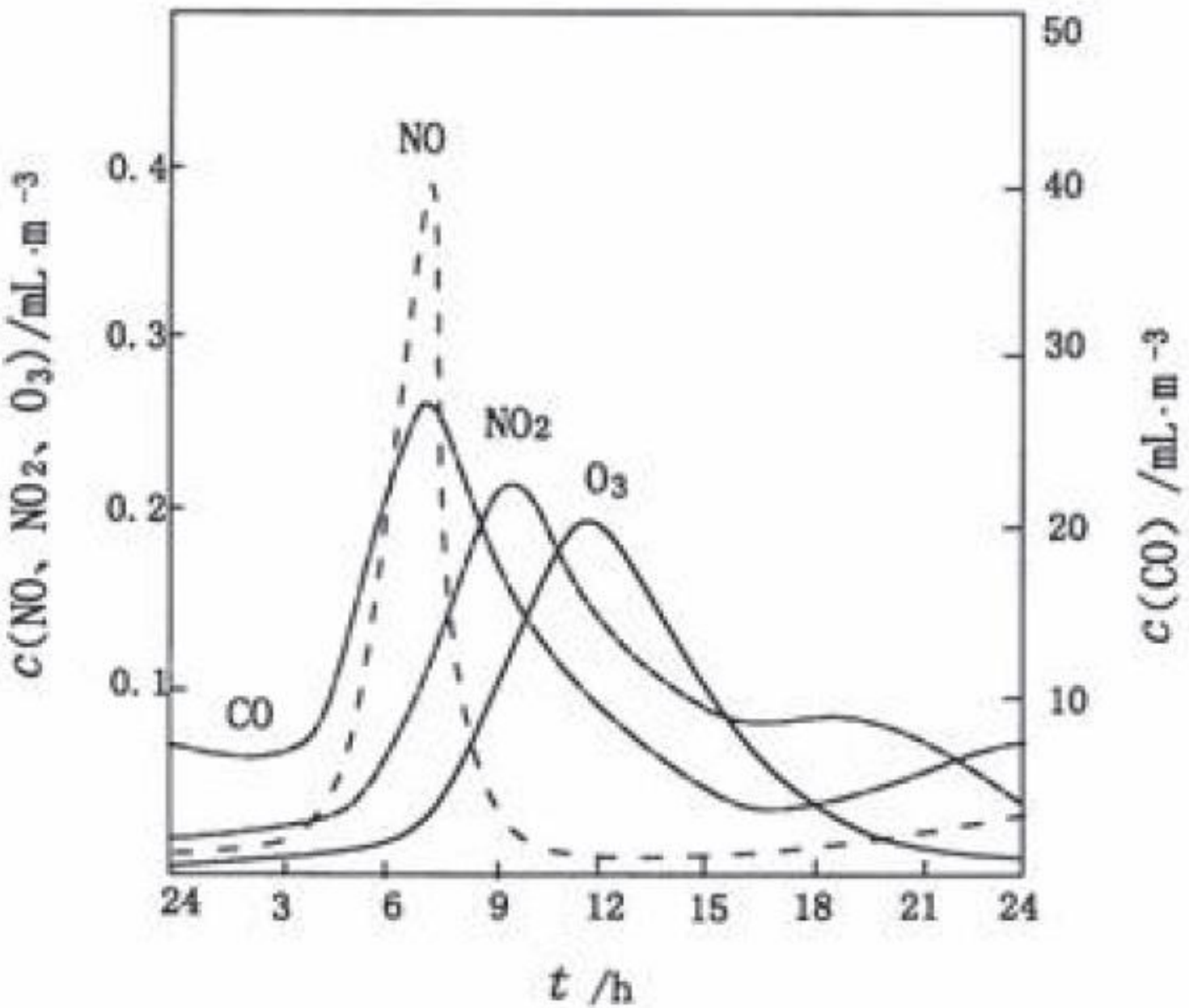
$$RC(O)O_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + RO_2\cdot + CO_2$$

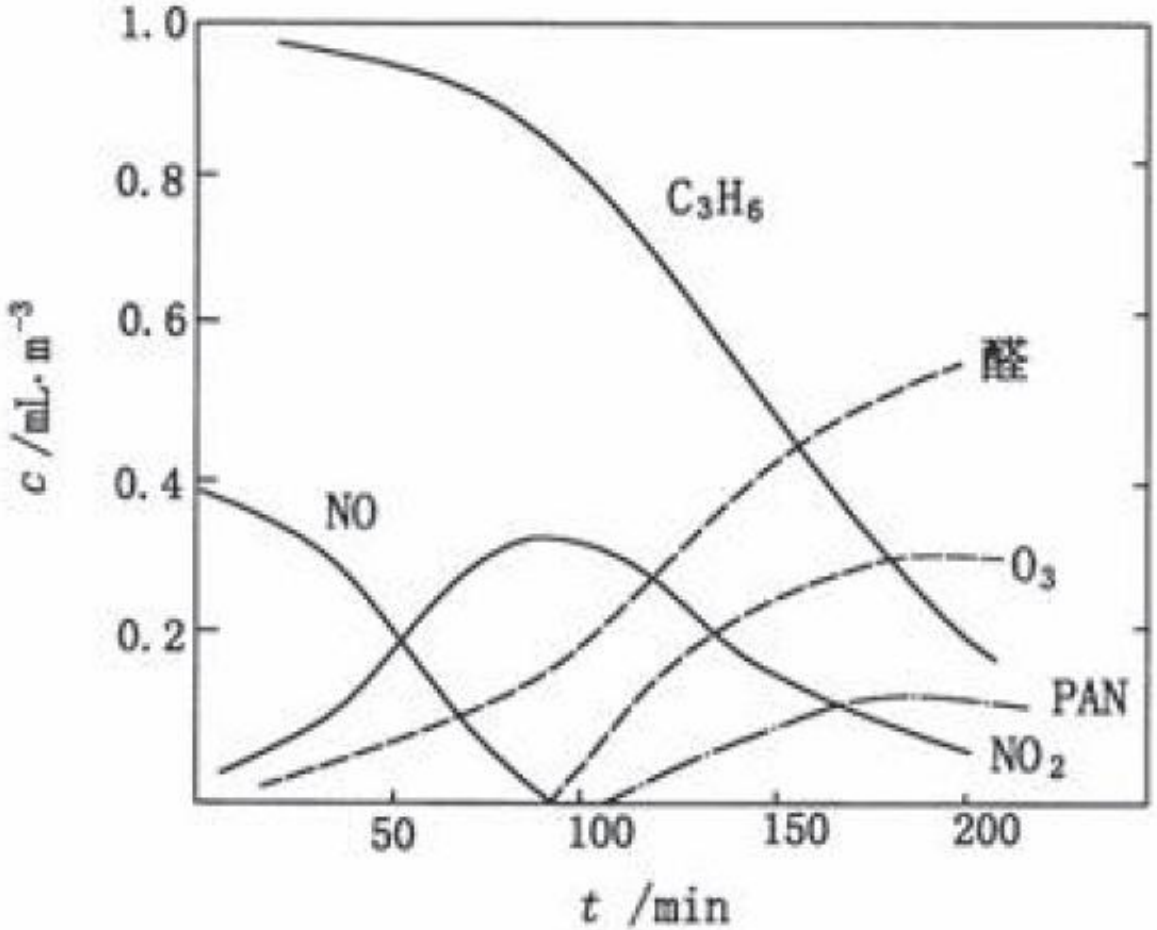
终止反应：

$$\cdot OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$$

$$RC(O)O_2\cdot + NO_2 \rightarrow RC(O)O_2NO_2$$

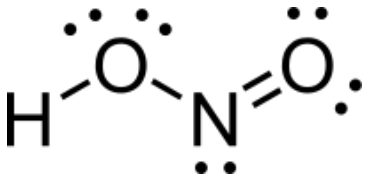
$$RC(O)O_2NO_2 \rightarrow RC(O)O_2\cdot + NO_2$$

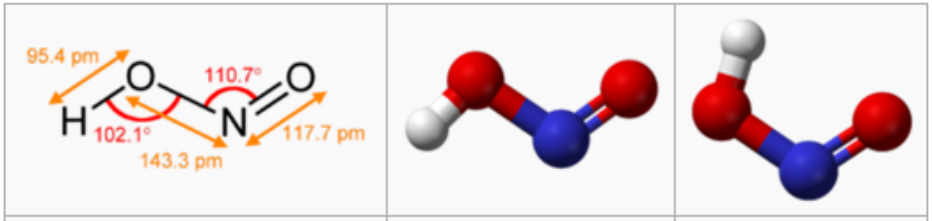

NO
NO2
O3
CO
0.4
0.3
0.2
0.1
50
40
30
20
10
24
3
6
9
12
15
18
21
24
t /h
c(NO、NO2、O3)/mL·m-3
c(CO) /mL·m-3



C_3H_6、NO、空气混合物在紫外线照射下的浓度变化
(引自Angew. Chem.,1968)

5. 亚硝酸（Nitrous acid）及其盐（Nitrite）





dimensions of the *trans* form (from the microwave spectrum) | model of the *trans* form | *cis* form

(1) Preparation:

$$NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_2$$

$$NO + NO_2 + 2OH^- = 2NO_2^- + H_2O$$

(2) Properties:

a. 它是一种弱酸　NO(OH)　$K_a=5\times10^{-4}$

b. 在H^+条件下，HNO_2发生歧化

$$NO_3^- \xrightarrow{0.94V} HNO_2 \xrightarrow{0.99V} NO$$

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO + H_2O$$

在OH^-条件下，NO_2^-不发生歧化

$$NO_3^- \xrightarrow{0.01V} NO_2^- \xrightarrow{-0.46V} NO$$

c. HNO_2 , NO_2^-作还原剂时，其氧化产物总是NO_3^-；但它作为氧化剂时，其还原产物则依所用还原剂的不同，可能为NO , N_2O , N_2, NH_2OH 或NH_3, 但以NO最为常见:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

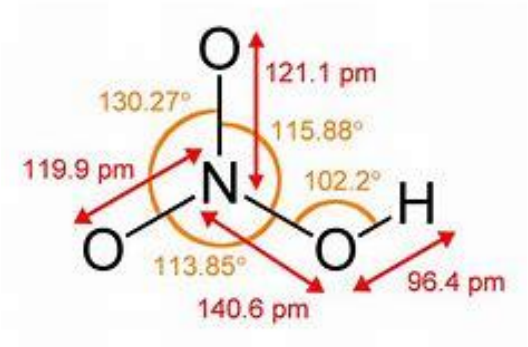
$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

※ NO_2^-以氧化性为主。在稀溶液中，NO_2^-的氧化性比NO_3^-强：

例如： NO_2^-在稀溶液中可氧化I^-离子，但NO_3^- 却不行。

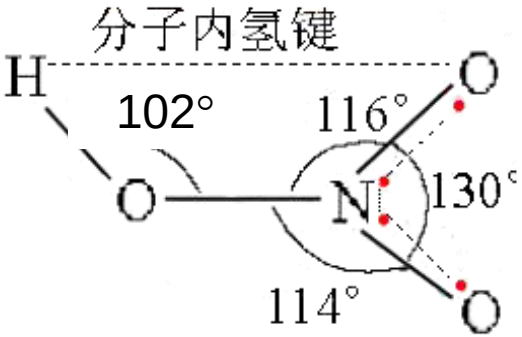
6. 硝酸（Nitric acid）及其盐（Nitrate）

(1) Preparation



a. in lab:

$$NaNO_3 + H_2SO_4(浓) = NaHSO_4 + HNO_3\uparrow$$

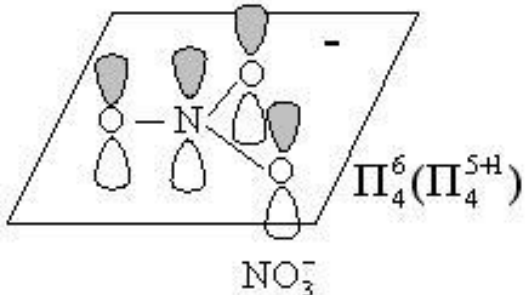


b. in industry:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \text{ (Pt, Rh Cat)}$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$



c. in nature:

$$N_2 + O_2 \xlongequal{放电} 2NO \xrightarrow{O_2} NO_2 \xrightarrow{H_2O} HNO_3 + NO$$

(2) Properties:

纯HNO_3：无色液体，ρ=1.522g·cm^{-3}

市售：69.2%(恒沸溶液)，15mol·dm^{-3}，ρ=1.410g·cm^{-3}

发烟硝酸(红色)：93%，22mol·dm^{-3}，ρ=1.5g·cm^{-3}

a. 不稳定：受热，见光分解

$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O \text{ (hv；Heat)}$$

b. 钝化性：浓硝酸使铁、铝钝化

c. Oxidation:

- 与非金属

HNO_3 + 非金属单质 → 相应高价酸 + NO

$$4HNO_3 + 3C \longrightarrow 3CO_2(g) + 4NO(g) + 2H_2O$$

$$5HNO_3 + 3P \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO(g)$$

$$2HNO_3 + S \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO$$

$$10HNO_3 + 3I_2 \longrightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

还原产物为NO。随着稀硝酸浓度不同，其还原产物可以为NO , N_2O , N_2甚至NH_4^+（可以认为先还原成NO_2，由于反应慢，NO_2产量不多，$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$进一步被还原）

- **与金属：浓硝酸与金属反应时，还原产物为NO_2。**
  - 不反应：不活泼金属Au、Pt、Rh等
  - 钝化：Fe、Cr、Al与冷浓HNO_3
  - 氧化性（还原产物为NO_2）：$Cu + 4HNO_3(浓) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

d. 混合酸

- <u>王水</u>：HNO_3:HCl=1:3(体积比)，强氧化性和配位性，溶解Au、Pt等

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$$

- 浓HNO_3与HF混合液可溶Nb、Ta(不溶于王水)

$$Nb + 5HNO_3 + 7HF \rightarrow H_2NbF_7 + 5NO_2 + 5H_2O$$

- 硝化剂：浓H_2SO_4 + 浓HNO_3

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

多为黄色

$$CH_3C_6H_5 + 3HNO_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + 3H_2O$$

TNT(三硝基甲苯)

e. 硝酸盐热分解：

(i) IA; IIA(不包括镁）： 亚硝酸盐+O_2

(ii) 电位顺序Mg — Cu： MO + O_2 +NO_2

(iii)电位顺序Ag之后： M + O_2 + NO_2

K~Mg： $2NaNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2NaNO_2 + O_2$

Mg~Cu： $2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2PbO + 4NO_2 + O_2$

Ag以后： $2AgNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2Ag + 2NO_2 + O_2$

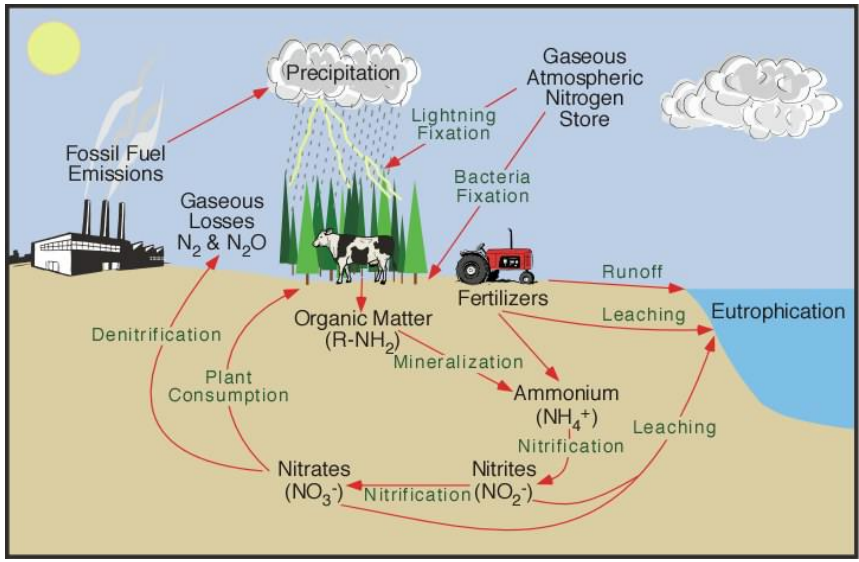
例外：

$2Mn(NO_3)_2 = 2MnO_2 + 4NO_2\uparrow$

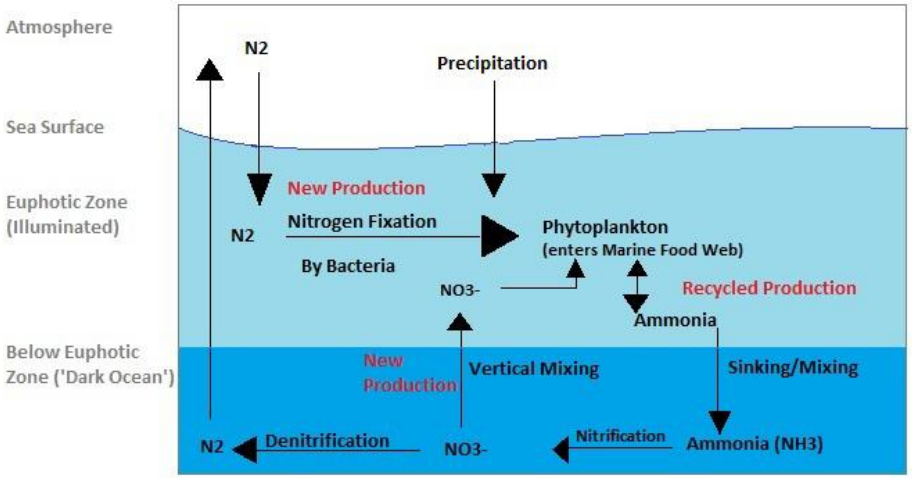
$Fe(NO_3)_2$; $Sn(NO_3)_2 \rightarrow Fe_2O_3$; SnO_2

Nitrogen cycle

The process by which **nitrogen is converted between its various chemical forms**. This transformation can be carried out by both biological and non-biological processes. Important processes in the nitrogen cycle include fixation, mineralization, nitrification, and denitrification.



However, atmospheric nitrogen has limited availability for biological use, leading to a scarcity of usable nitrogen in many types of ecosystems. The nitrogen cycle is of particular interest to ecologists because **nitrogen availability can affect the rate of key ecosystem processes**, including primary production and decomposition. Human activities such as fossil fuel combustion, use of artificial nitrogen fertilizers, and release of nitrogen in wastewater have dramatically altered the global nitrogen cycle.



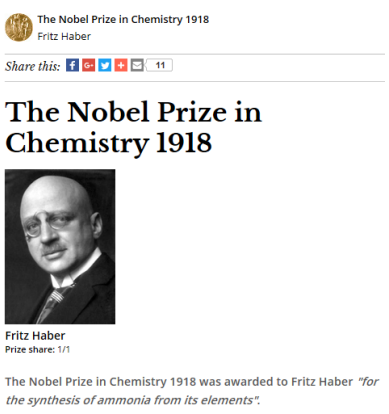
Nitrogen fixation (固氮)

$N_2 + 8\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow 2\ NH_3 + H_2$ ----- 将空气中游离态的氮（氮气）转化为含氮化合物（如硝酸盐、氨、二氧化氮）的过程。

➢自然固氮（生物固氮）

微生物自生或与植物共生，通过体内固氮酶的作用，将大气中的氮还原成氨的过程。

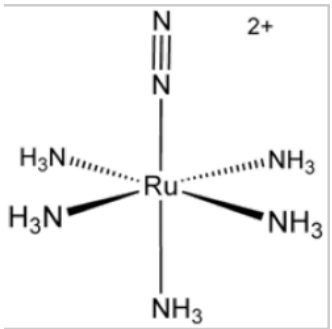
自生固氮的细菌有固氮菌、巴氏梭菌、克氏杆菌、光合细菌等，与豆科植物共生固氮的有根瘤菌，非豆科植物共生固氮的有放线菌。蓝藻如念珠藻、项圈藻等能自身固氮，也能与其他植物如满地红共生固氮。此外茜草科、紫金牛科和薯蓣科中某些植物叶片上有固氮微生物共生的叶瘤。固氮对于植物和土壤的氮肥供应有重要作用。

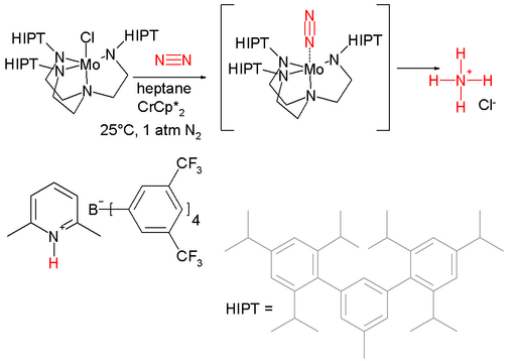


➢ 人工固氮

通过化学方法，使氮气单质转化为含氮的化合物。目前工业上最常用的是**哈伯法**，也就是氮气与氢气在高温高压催化剂（铁）作用下发生化合生成氨（转化率为10至15%），然后再经一系列的反应转化为其他有价值的化合物，如硝酸、氮肥、含氮炸药等等。

人工固氮的另一种则是仿生固氮。目前仿生固氮的研究正在进行之中，主要以双氮配合物为基础，用钼和钌等过渡金属的双氮配合物弱化氮氮间的三键，从而达到固氮的目的。第一个双氮配合物于1965年制得（$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$）。2003年报道了首个在常温常压下将氮气还原为氨的例子，然而催化效果不理想，催化剂容易失去活性。





人工固氮新进展

Science AAAS
2 OCTOBER 1998 VOL 282 SCIENCE

Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure

George Marnellos and Michael Stoukides

精准智能化学全国重点实验室

STATE KEY LABORATORY OF PRECISION AND INTELLIGENT CHEMISTRY

学术委员会 | 实验室主任 | 国际咨询委员会

研究部

融合中心

研究室

氮资源综合利用研究室

理论计算研究部 | 精准表征研究部 | 智能化学研究部 | 精准合成研究部 | 物性调控研究部

精准化学数据中心 | 智能化学实验中心

化，转化为氨，**转化率达到78%** 。

§14-2 磷及其化合物 (Phosphorus and Its Compounds)

一、General properties:

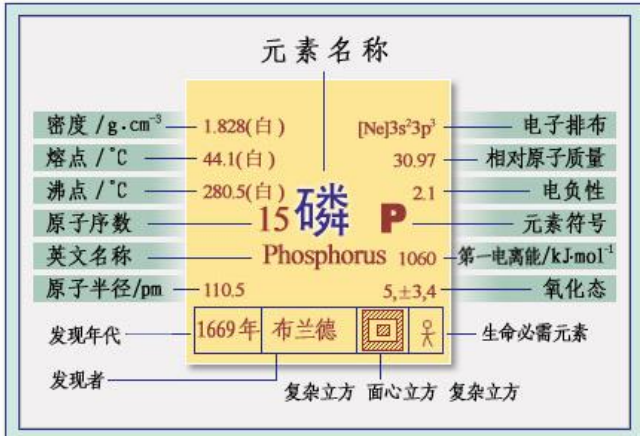
1. 磷原子的成键特征

(1) 形成P^{3-}离子化合物:

e.g. Na_3P：在水溶液中P^{3-}离子不存在，这是由于P^{3-}离子易水解：

$P^{3-}+3H_2O=PH_3+3OH^-$，

P^{3-}离子有较大的半径，易变形，另外P^{3-}的电荷高，附加极化作用强，所以只存在为数极少的离子化合物，许多磷化物都向共价型过渡。



(2) 中心原子（P）可采取sp^3, sp^3d, sp^3d^2杂化，可形成-3 , +1, +3, +5氧化数的化合物，P原子的最大配位数达6。

(3) 磷的性质与氮有很大的差别主要是由于磷原子有3d轨道。例如 NF_3不水解，而PF_3水解；NF_3不与过渡金属形成配合物，而PF_3可以与许多过渡元素形成配合物。

解释：除了都能形成σ配键外，P还有空的d轨道，可接受过渡金属反馈回来的电子对，形成反馈π键，所以配位能力加强。

2. 存在：

地壳中含量0.118%；在自然界以矿石形式存在，如磷钙石(phosphorite)：$Ca_3(PO_4)_2$，氟磷灰石(fluorapatite)：$Ca_5(PO_4)_3F$，羟基磷灰石(hydroxyapatite)：$Ca_5(PO_4)_3(OH)$存在。磷是动物体中的重要成份，骨头中$Ca_5(PO_4)_3(OH)$形成矿物质部分，牙齿中含有$Ca_5(PO_4)_3F$，大脑和神经细胞中含有复杂的有机磷的衍生物，所以磷是动物体中的重要成份。

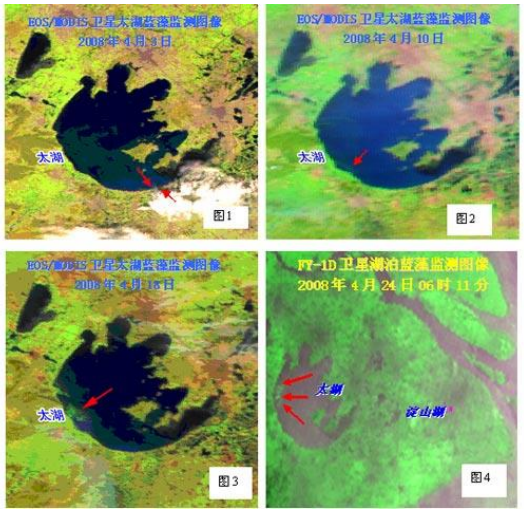
Water blooms of algae and bacteria

Nutrient pollution

Eutrophication

富营养化是一种**氮、磷等植物营养物质含量过多所引起的水质污染现象**。在自然条件下，随着河流夹带冲击物和水生生物残骸在湖底的不断沉降淤积，湖泊会从平营养湖过渡为富营养湖，进而演变为沼泽和陆地，这是一种极为缓慢的过程。但由于人类的活动，将大量工业废水和生活污水以及农田径流中的植物营养物质排入湖泊、水库、河口、海湾等缓流水体后，水生生物特别是藻类将大量繁殖，使生物量的种群种类数量发生改变，破坏了水体的生态平衡。大量死亡的水生生物沉积到湖底，被微生物分解，消耗大量的溶解氧，使水体溶解氧含量急剧降低，水质恶化，以致影响到鱼类的生存，大大加速了水体的富营养化过程。

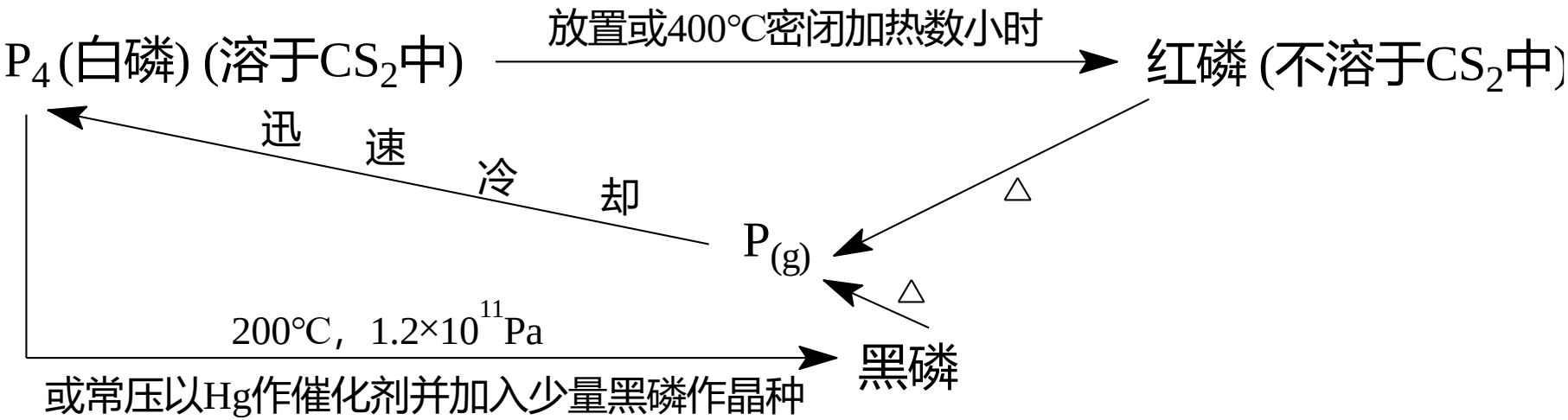
水体出现富营养化现象时，由于浮游生物大量繁殖，往往使水体呈现蓝色、红色、棕色、乳白色等，这种现象在江河湖泊中叫水华，在海中叫赤潮。在发生赤潮的水域里，一些浮游生物暴发性繁殖，使水变成红色，因此叫“赤潮”。这些藻类有恶臭、有毒，鱼不能食用。藻类遮蔽阳光，使水底生植物因光合作用受到阻碍而死去，腐败后放出氮、磷等植物的营养物质，再供藻类利用。这样年深月久，造成恶性循环，藻类大量繁殖，水质恶化而有腥臭，造成鱼类死亡。



二、Simple substance

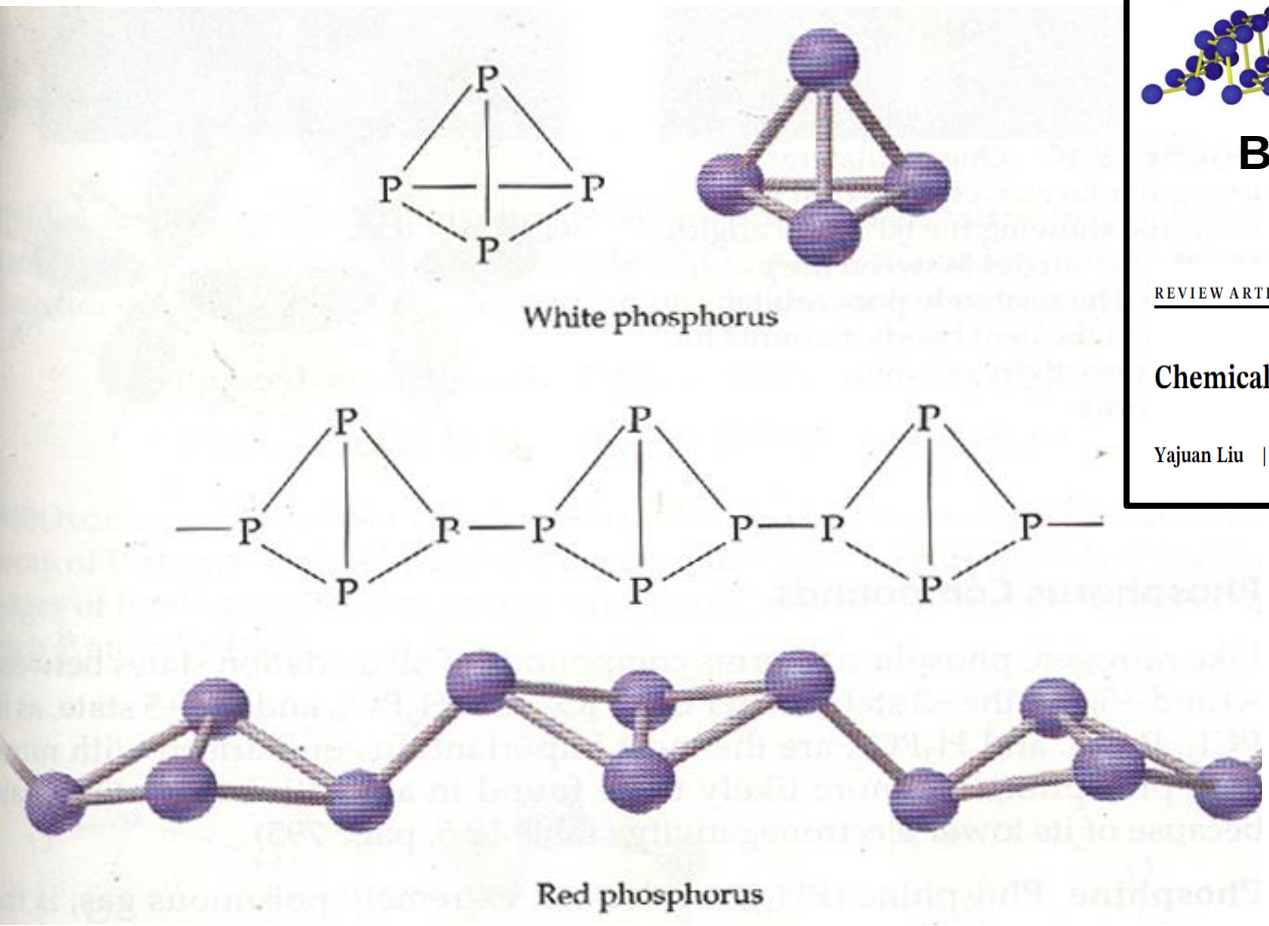
1. Allotropes:

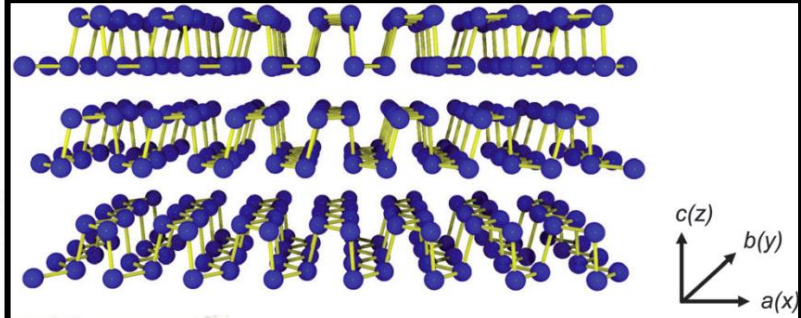
White, red and black phosphorus



- 白磷的晶格点上是P_4分子（剧毒，0.11克致死！）
- 红磷的结构至今不清楚，有人认为红磷是P_4分子撕开一个键，把许多对成对三角形连接起来而形成的长链状巨大分子所组成;
- 黑磷是磷的一种最稳定的变体，具有石墨状的片层结构并能导电⇒“金属磷”。

稳定性：白<红<黑





Black phosphorus
(黑磷)

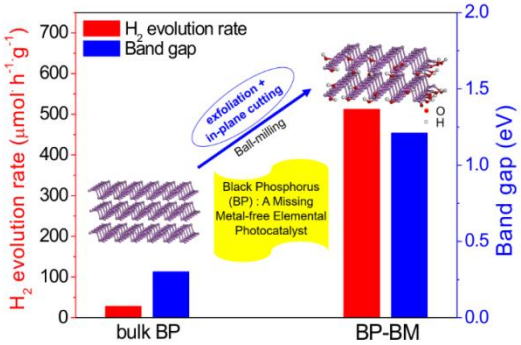
REVIEW ARTICLE

WILEY

InfoMat. 2021;3:231–251.

Chemical functionalization of 2D black phosphorus

Yajuan Liu | Muqing Chen | Shangfeng Yang



GDCh *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1479–1483 Angewa International Edition

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201813218
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201813218

Black Phosphorus

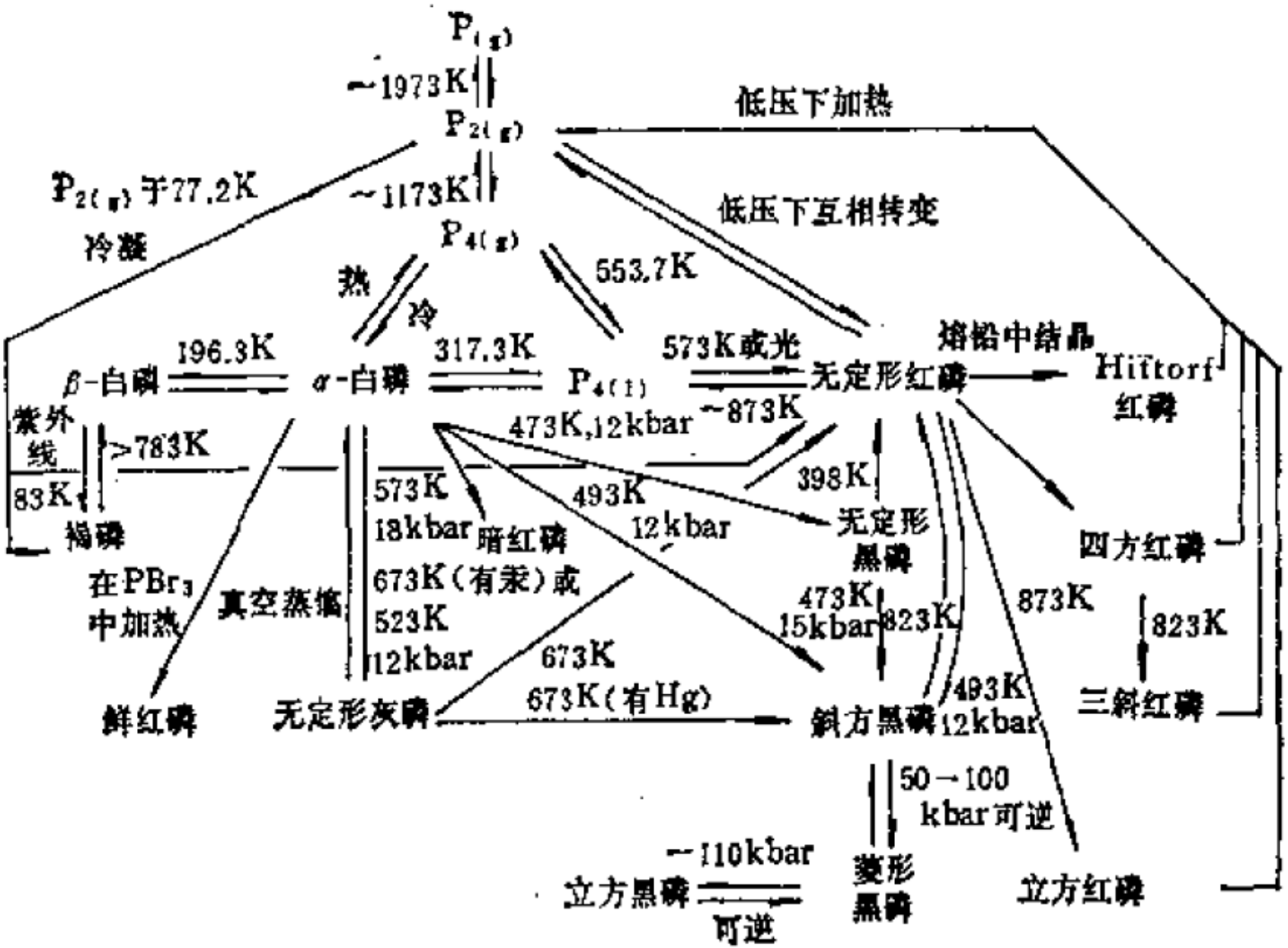
Azide Passivation of Black Phosphorus Nanosheets: Covalent Functionalization Affords Ambient Stability Enhancement

Yajuan Liu, Pengfei Gao, Taiming Zhang, Xianjun Zhu, Mengmeng Zhang, Muqing Chen, Pingwu Du, Guan-Wu Wang, Hengxing Ji, Jinlong Yang,* and Shangfeng Yang**

ADVANCED SCIENCE NEWS www.advancedsciencenews.com *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605776 ADVANCED MATERIALS www.advmat.de

Black Phosphorus Revisited: A Missing Metal-Free Elemental Photocatalyst for Visible Light Hydrogen Evolution

Xianjun Zhu, Taiming Zhang, Zijun Sun, Huanlin Chen, Jian Guan, Xiang Chen, Hengxing Ji, Pingwu Du,* and Shangfeng Yang**


P(g)
~1973K
P2(g)
低压下加热
P2(g)于77.2K
冷凝
~1173K
低压下互相转变
P4(g)
553.7K
热
冷
196.3K
317.3K
573K或光
熔铅中结晶
β-白磷
α-白磷
P4(l)
无定形红磷
Hittorf
红磷
紫外
线
>783K
473K,12kbar
~873K
398K
83K
573K
18kbar
493K
12kbar
暗红磷
无定形
黑磷
四方红磷
褐磷
在PBr3
中加热
真空蒸馏
673K(有汞)或
523K
12kbar
473K
15kbar
823K
873K
823K
673K
673K(有Hg)
493K
12kbar
鲜红磷
无定形灰磷
斜方黑磷
三斜红磷
50→100
kbar可逆
~110kbar
立方黑磷
可逆
菱形
黑磷
立方红磷

用　途

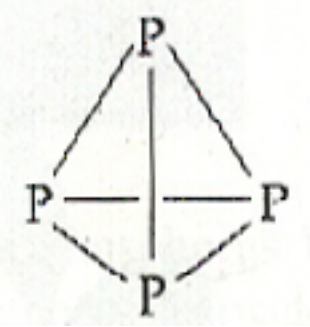
- 磷可用于安全火柴、烟花；
- 生理功能；
- 化肥；
- 保护金属表面免于腐蚀；
- 军事用途：燃烧弹；烟幕弹

白磷弹

爆炸后的白磷弹

Widely used compounds	Use
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Baking powder and fertilizers
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Animal food additive, toothpowder
H_3PO_4	Manufacture of phosphate fertilizers
PCl_3	Manufacture of $POCl_3$ and pesticides
$POCl_3$	Manufacturing plasticizer
P_4S_{10}	Manufacturing of additives and pesticides
$Na_5P_3O_{10}$	Detergents

2. Properties: (以P_4为主)



(1) P_4的structure: tetrahedral

- ∠PPP = 60°，比纯p轨道σ键的键角90°要小⇒

  P—P键是受了应力而弯曲的键；

  P—P键能很低，仅**200KJ·mol^{-1}**，很容易受外力而张开，这说明白磷在通常情况下，非常活泼，不溶于水（存于水中以隔绝空气），易溶于CS_2。

- 与空气接触时被缓慢氧化，反应释放的能量以光能形式释放，P_4在暗处发光（磷光现象）

- 燃点**40°C (313K)**，易自燃！

(2) Chemical properties:

a. reduction:

$$P_4 + 10HNO_3 + H_2O = 4H_3PO_4 + 5NO + 5NO_2$$

b. dispropotionation:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$$

$CuSO_4$解白磷之毒：

$$11P_4 + 60CuSO_4 + 96H_2O \longrightarrow 20Cu_3P + 24H_3PO_4 + 60H_2SO_4$$

c. 几乎与所有金属反应形成磷化物

$$6Mg + P_4 = 2Mg_3P_2$$

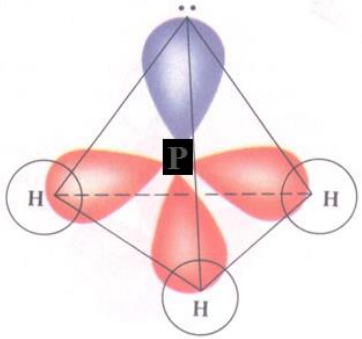
3. Preparation:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \xrightarrow[1500℃]{电炉} 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

$$\Rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \longrightarrow 3CaSiO_3 + 10CO + P_2O_5$$

$$2P_2O_5 + 10C \longrightarrow 10CO + P_4$$

三、Compounds:



1. [-3] O.S.

PH_3 (phosphine): an extremely poisonous gas with an unpleasant odour.

(1) Preparation:

磷不与H_2直接反应，只能用间接的方法制备PH_3 (膦)

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 3Ba(PO_2H_2)_2 + 2PH_3$$

※ 平常制得的磷化氢在空气中能自燃，是因为在这个气体中常常含有更活泼、易自燃的联膦（diphospinire）P_2H_4 ,它与联氨是类似物，也是强还原剂。

夜间的磷火

“鬼火”是P_2H_4气体在空气中自动燃烧的现象

(2) Properties:

a. 在一定温度下（**423K**），**PH_3**能同氧燃烧生成**H_3PO_4**

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$$

b. 与水反应（用于制备**PH_3**）：

$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2PH_3$$

c. 作为**Lewis**碱：　$PH_3 + H^+ \longrightarrow PH_4^+$

只有强的质子给予体（**stronger donors of protons**），如**HI , $HClO_4$**存在时，**PH_3**才给出一对电子，所以**PH_3**是弱**Lewis**碱。

$$PH_3 + HClO_4 = PH_4ClO_4 \text{，} PH_3(g) + HI(g) = PH_4I(s)$$

※ 由于**H_2O**的**Lewis**碱性强于**PH_3**，所以**PH_4^+**在水溶液中不存在。

如：把**PH_4I**放入水中，极易水解

$$PH_4I + H_2O = PH_3\uparrow + H_3O^+ + I^-$$

c. Strong reductant

它能从某些金属盐（如Cu^{2+} , Ag^{+}）溶液中将金属置换出来：

$$P_4 + 12H^+ + 12e \longrightarrow 4PH_3 \qquad \varphi_A^{\ominus} = 0.063V$$

$$P_4 + 12H_2O + 12e \longrightarrow 4PH_3 + 12OH^- \qquad \varphi_B^{\ominus} = -0.89V$$

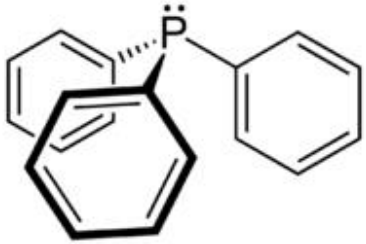
$$8CuSO_4 + PH_3 + 4H_2O = H_3PO_4 + 4H_2SO_4 + 4Cu_2SO_4$$

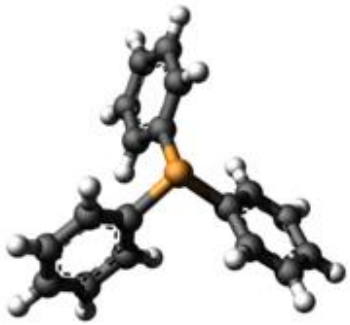
$$3Cu_2SO_4 + 2PH_3 = 3H_2SO_4 + 2Cu_3P$$

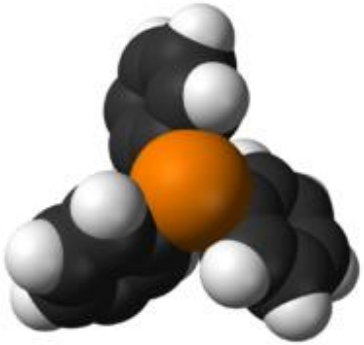
$$4Cu_2SO_4 + PH_3 + 4H_2O = H_3PO_4 + 4H_2SO_4 + 8Cu$$

d. PH_3的配位能力比NH_3强，这是由于配合物中心离子可以向磷原子的3d空轨道反馈电子，形成反馈π键的缘故。

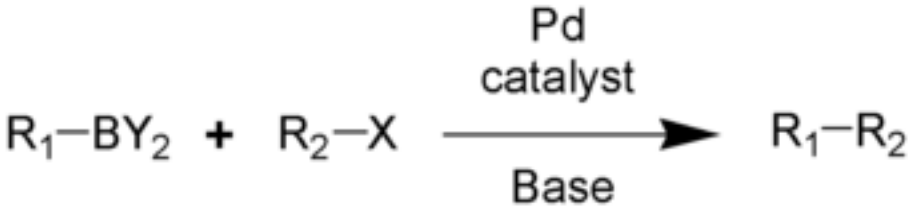
PPh_3 (Triphenylphosphine, 三苯基磷):







Widely used in organic synthesis. The properties that guide its usage are its nucleophilicity and its reducing character. The nucleophilicity of PPh_3 is indicated by its reactivity toward electrophilic alkenes, such as Michael-acceptors, and alkyl halides. It is also used in the synthesis of biaryl compounds, such as the Suzuki reaction.



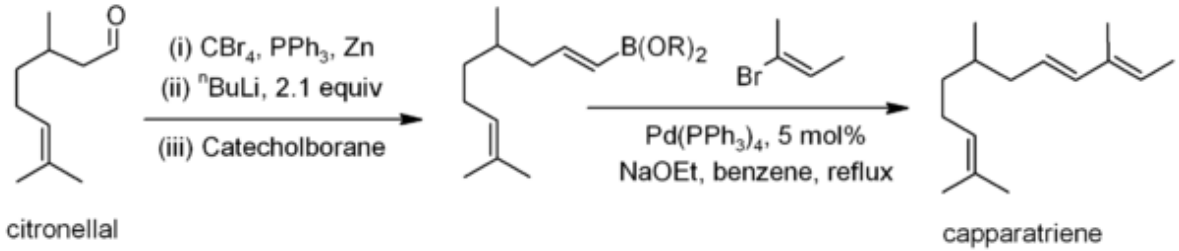


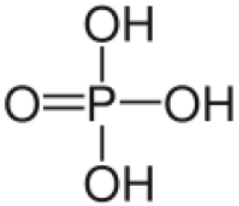
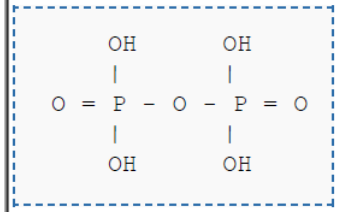
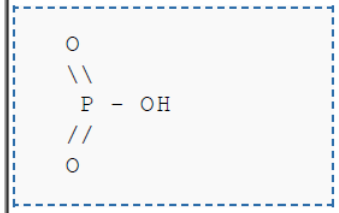
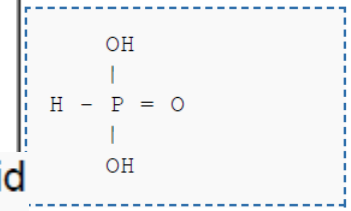
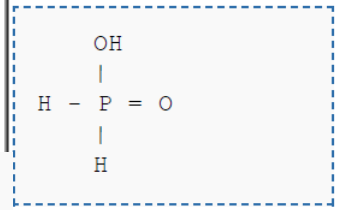
Photo: U. Montan — Richard F. Heck
Photo: U. Montan — Ei-ichi Negishi
Photo: U. Montan — Akira Suzuki

The Nobel Prize in Chemistry 2010 was awarded jointly to Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi and Akira Suzuki *"for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis"*.

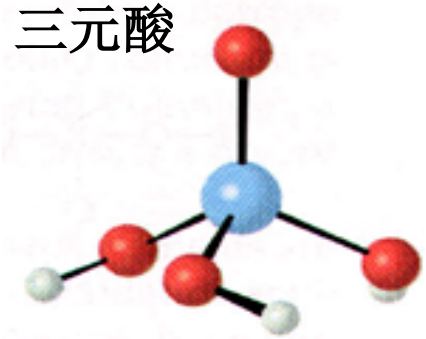
The Nobel Prize in Chemistry 2010
Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki

The Nobel Prize in Chemistry 2010

磷的含氧酸及盐

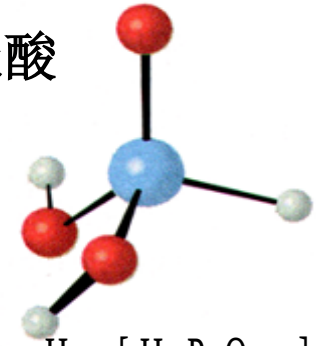
名称	化学式	磷的氧化数（化合价）	结构式
磷酸(正磷酸)	H_3PO_4	+ 5	
	(ortho)phosphoric acid		
焦磷酸	$H_4P_2O_7$	+5	
	pyrophosphoric acid		
偏磷酸	HPO_3	+5	
	metaphosphoric acids		
亚磷酸	H_3PO_3	+3	
	(ortho)phosphorous acid		
次磷酸	H_3PO_2	+1	
	hypophosphorous acid		

三元酸



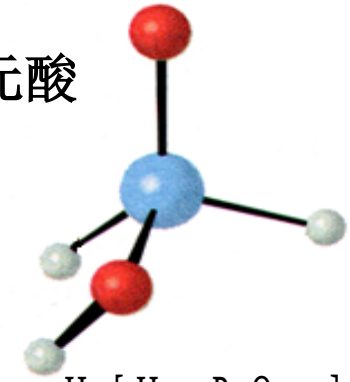
$H_3[PO_4]$

二元酸



$H_2[HPO_3]$

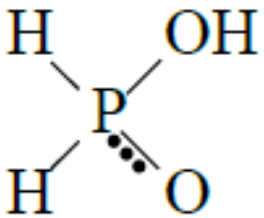
一元酸



$H[H_2PO_2]$

2. [+1] O.S. H_3PO_2（次磷酸）及其盐

H_3PO_2是一元酸($H_2[(HO)PO]$)　　$K_a = 7.9\times10^{-2}$

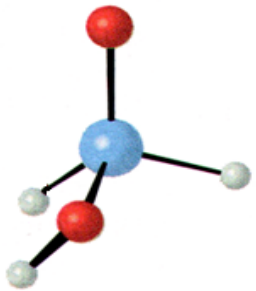


(1) 制备：

$$P_4 + Ba(OH)_2 + H_2O \xrightarrow{\Delta} PH_3 + Ba(H_2PO_2)_2$$

$$\downarrow H_2SO_4$$

$$H_3PO_2 + BaSO_4$$



(2) H_3PO_2及其盐都是强还原剂，很难显示氧化性

$$H_3PO_2 + 4Ag^+ + 2H_2O = H_3PO_4 + 4Ag(s) + 4H^+$$

甚至：

$$H_2PO_2^- + OH^- \xrightarrow{100℃} HPO_3^{2-} + H_2$$

$$Ni^{2+} + [PO_2H_2]^- + 2H_2O = Ni + PO_4^{3-} + 4H^+ + H_2$$

（化学镀镍）

(3) H_3PO_2受热发生歧化

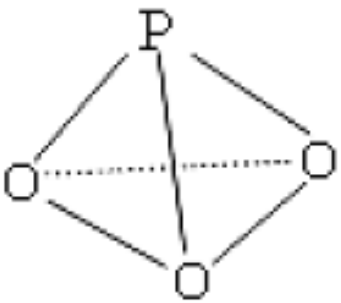
$$3H[PO_2H_2] \underset{\triangle}{=} PH_3 + 2H_3PO_3$$

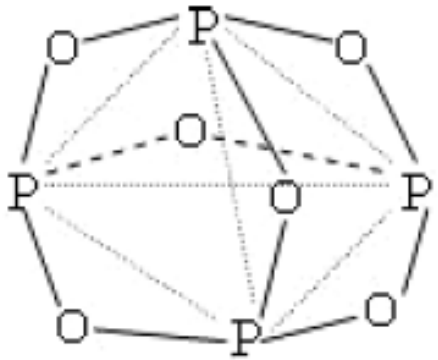
3. [+3] O.S. P_2O_3 , H_3PO_3（亚磷酸）及其盐

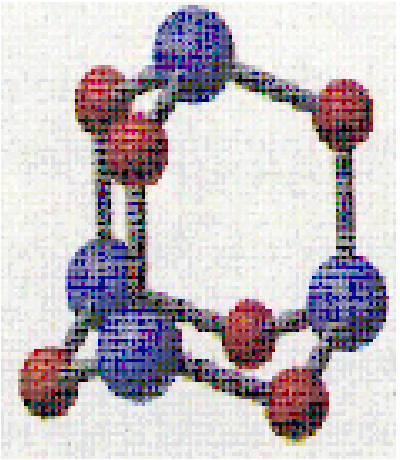
(1) Structure

$$P_4 + 3O_2 \xrightarrow{\text{缓慢氧化}} P_4O_6$$

通常P_2O_3分子晶体是由P_4O_6分子形成，而P_4O_6由四个PO_3三角锥构成



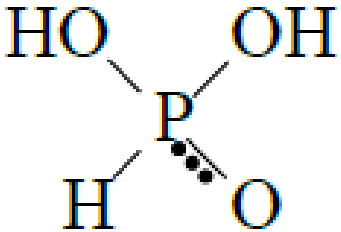


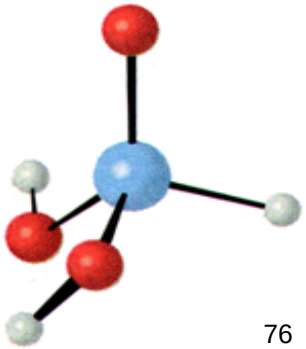


(2) H_3PO_3是二元酸($H_2[HPO_3]$)

淡黄色晶体，熔点73.6℃，易溶于水，20℃时，溶解度为82g，易吸湿潮解。受热歧化

$$K_{a1} = 1.6\times10^{-3} \qquad K_{a2} = 6.3\times10^{-7}$$





H_3PO_3（亚磷酸）

- 制备：

$$P_4O_6 + 6H_2O(冷) = 4H_3PO_3$$ （脱水剂）

$$P_4O_6 + 6H_2O_{(热)} = PH_3 + 3H_3PO_4$$

◆纯H_3PO_3的制备：沉淀转化法

$$Na_2HPO_3 + Pb(Ac)_2 == PbHPO_3 + 2NaAc$$

$$PbHPO_3 + H_2S == PbS + H_3PO_3$$

- H_3PO_3是强还原剂：

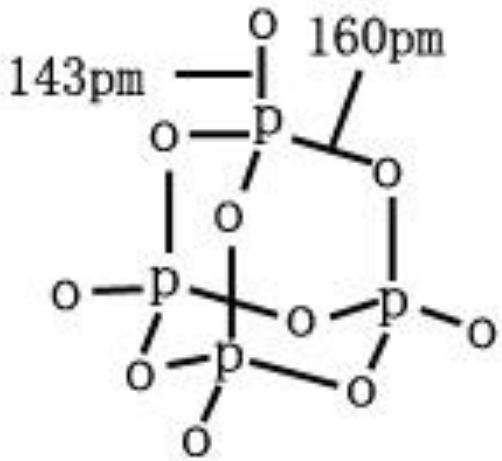
$$HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + Hg + 2HCl$$

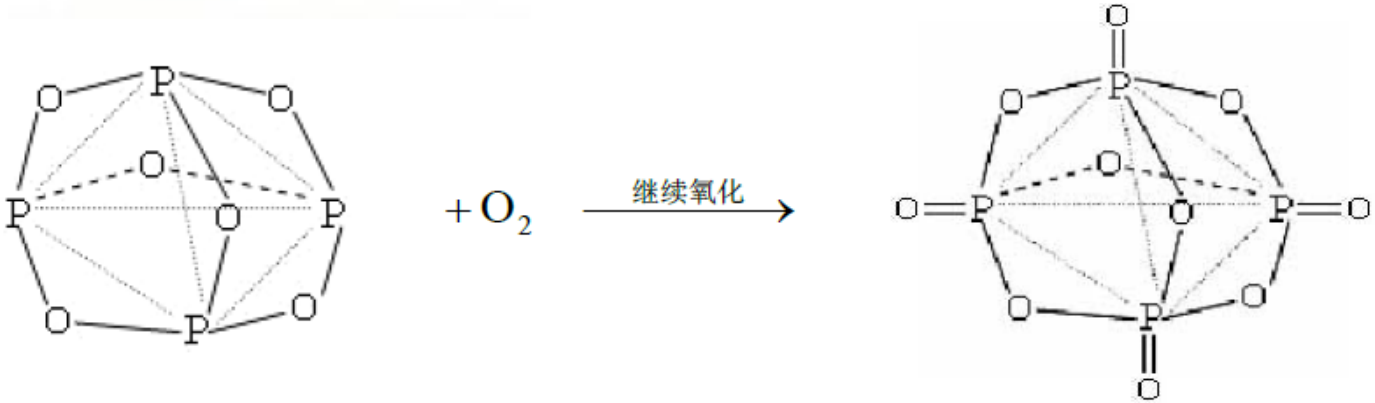
$$H_3PO_3 \xrightarrow{X_2\ \ NO_2\ 等} H_3PO_4$$

$$2H_3PO_3 + H_2SO_3 \xrightarrow{60\sim70℃} H_3PO_4 + S + 2H_2O$$

4. [+5] O.S. P_4O_{10} , H_3PO_4及其盐

(1) P_4O_{10}结构：蒸气密度测定证明气态P_2O_5分子组成为P_4O_{10}，它含有4个PO_4四面体：





磷酐（P_4O_{10}，简写为P_2O_5）

$$P_4 + O_2(充足) \xrightarrow{\Delta} P_4O_{10}$$

$$P_4 + 3O_2 \xrightarrow{缓慢氧化} P_4O_6$$

???P_4O_6与P_4O_{10}：P_2O_3、P_2O_5存在吗？

- **P_4O_{10}**：白色固体，具有很强的吸水性（最强的化学干燥剂），甚至可以**夺取化合态的水**。

$$P_2O_5+3H_2SO_4=3SO_3+2H_3PO_4$$

$$P_2O_5+6HNO_3=3N_2O_5+2H_3PO_4$$

$$P_4O_{10}+6C_2H_5OH==2C_2H_5OPO(OH)_2+2(C_2H_5O)_2POOH$$

- 与水在不同条件下反应，有不同的产物。

$$P_4O_{10} \xrightarrow[冷]{+2H_2O} \underset{(偏磷酸)}{(HPO_3)_4} \xrightarrow[热]{+2H_2O} \underset{(焦磷酸)}{2H_4P_2O_7} \xrightarrow[沸]{+2H_2O} \underset{(正磷酸)}{4H_3PO_4}$$

H_3PO_4（正磷酸）

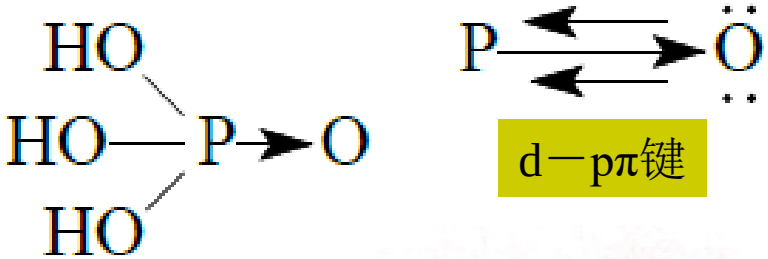
三元中强酸，无氧化性

$$H_3PO_4 \xrightleftharpoons{K_{a1}} H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = 7.5\times10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \xrightleftharpoons{K_{a2}} H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 6.2\times10^{-8}$$

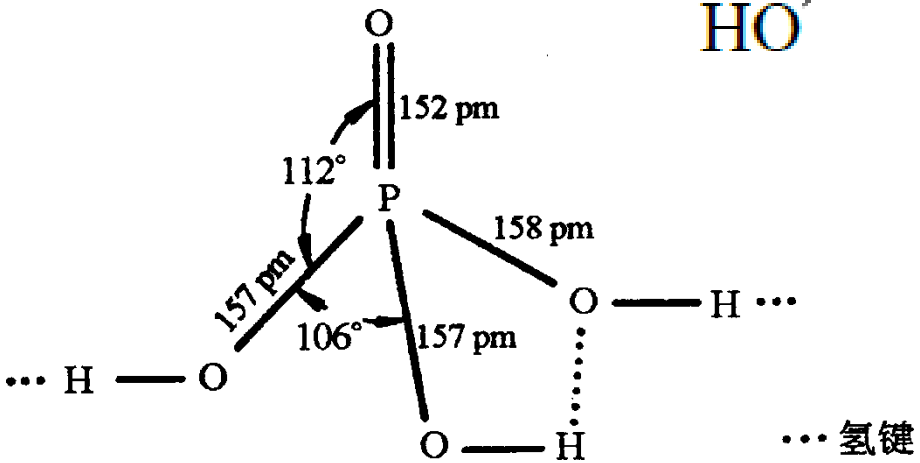
$$HPO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{a3}} H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 2.2\times10^{-13}$$

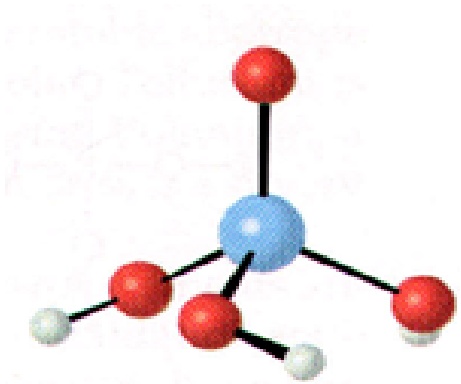
Pauling规则一：含氧酸逐级电离常数K_{a1}、K_{a2}、K_{a3}…之比为1 : 10^{-5} : 10^{-10}…



d－pπ键

➢分子内与分子间均存在氢键：





➢ 纯净的磷酸是无色晶体，熔点42℃，难挥发，易溶于水。市售磷酸是83%(14 mol·dm^{-3})~98%的浓溶液。

a. Preparation:

(i) $P_4O_{10} + 2H_2O = (HPO_3)_4$ (tetrametaphosphoric acid)

$$(HPO_3)_4 + H_2O = H_6P_4O_{13} \xrightarrow{H_2O} H_3PO_4 + H_5P_3O_{10}$$

tetraphosphoric acid

$$\xrightarrow{H_2O} H_3PO_4 + H_4P_2O_7 \xrightarrow{H_2O} 2H_3PO_4$$

(ii) $PX_5 + 4H_2O$(过量) = $H_3PO_4 + 5HX$

但 $PX_5 + H_2O$(限量) = $POX_3 + 2HX$

(iii) $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$

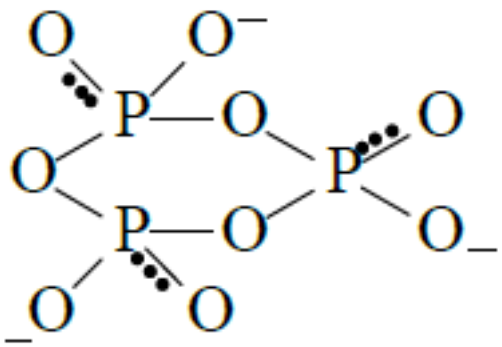
(iv) in lab:

$P_4 + 10HNO_3 + H_2O = 4H_3PO_4 + 5NO + 5NO_2$

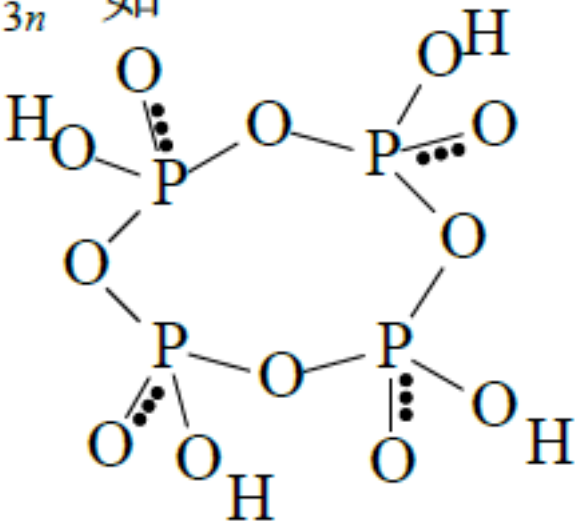
b. Properties:

受强热时脱水，生成多磷酸：

环状多磷酸：$H_nP_nO_{3n}$ ，其酸根为：$P_nO_{3n}^{n-}$ 如

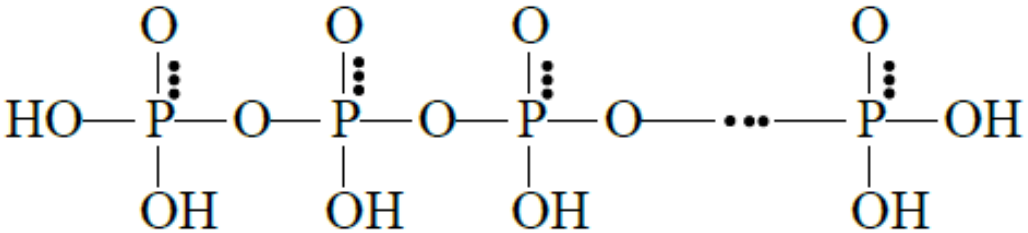


$M_3P_3O_9$



$H_4P_4O_{12}$

链状多磷酸 { 直链 / 带支链 } $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$

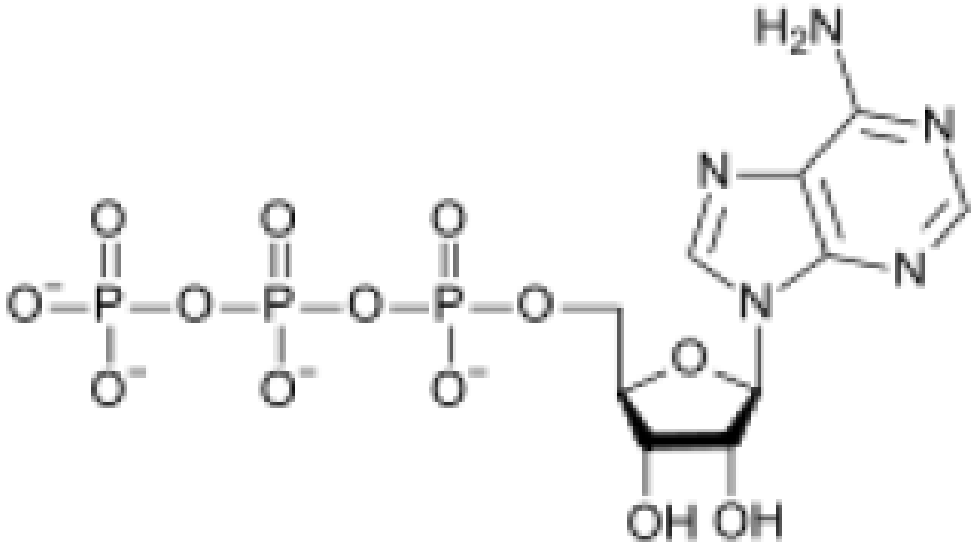


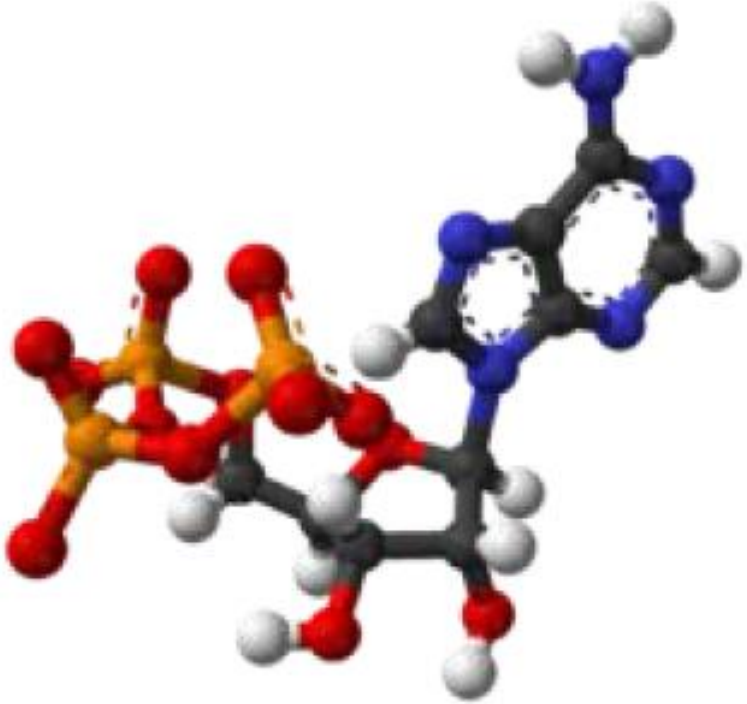
※ 它有两个滴定终点，先滴定侧链上的氢，再滴定端基上的氢，所以$H_4P_2O_7$只有两个滴定终点。

ATP：三磷酸腺苷（ Adenosine triphosphate ）

在糖酵解途径（Glycolytic Pathway）中，一个葡萄糖分子被分解为两个ATP分子，反应式为：

$$C_6H_{12}O_6 + 2\ NAD^+ + 2\ ADP + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ NADH + 2\ C_3H_4O_3 + 2\ ATP + 2\ H_2O + 2\ H^+$$





$C_{10}H_8N_4O_2NH_2(OH)_2(PO_3H)_3H$

高能磷酸键：

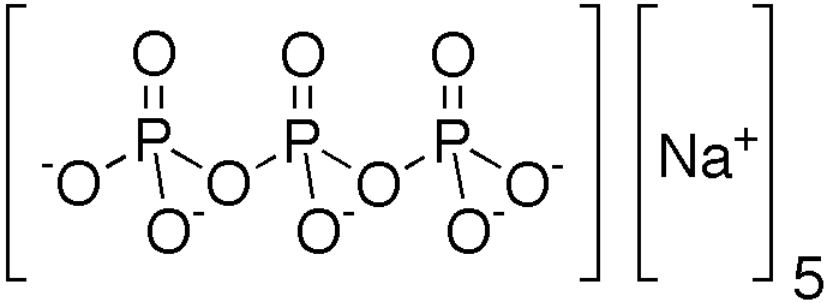
$ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i \qquad \Delta G^\circ = -30.5\ kJ/mol\ (-7.3\ kcal/mol)$

$ATP + H_2O \rightarrow AMP + PP_i \qquad \Delta G^\circ = -45.6\ kJ/mol\ (-10.9\ kcal/mol)$

三聚磷酸钠 ($Na_5P_3O_{10}$)

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

三聚磷酸钠作为洗衣粉助剂已为人类服务了半个世纪，对清洁人类的生存环境，提高洗衣粉的去污效果起到了巨大的作用：



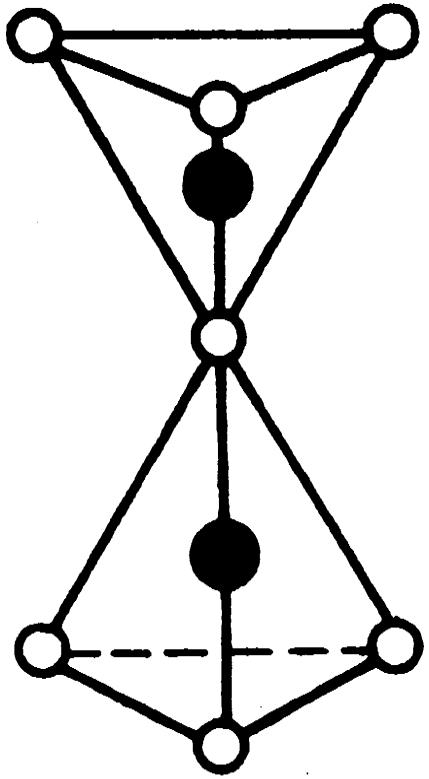
- 它有螯合高价金属离子的性质，可以起到软化水的作用；
- 它对蛋白质有膨润、增溶作用，因而有解胶的效果，对脂肪物质起促进乳化的作用，对砂土、尘土等固体污垢增加分散作用，它能增强表面活性剂的表面活性，降低临界胶束浓度，起到降低表面活性剂用量和增强去污力的双重作用；
- 它还有碱缓冲作用，即使有酸性污垢存在也能使洗涤液保持一定的碱度，有利于酸性污垢的去除；
- 它还具有吸收水分防止洗衣粉结块的作用，它能保持合成洗涤剂制品始终成为干爽的粒状。

$H_4P_2O_7$（焦磷酸）

$$K_1^{\ominus} = 0.2, \qquad K_2^{\ominus} = 6.5\times10^{-3}$$
$$K_3^{\ominus} = 1.6\times10^{-7}, \quad K_4^{\ominus} = 2.6\times10^{-10}$$

~~Pauling规则一：含氧酸逐级电离常数K_{a1}、K_{a2}、K_{a3}…之比为1：10^{-5}：10^{-10}…~~

可见，$K_1^{\ominus}$与$K_2^{\ominus}$、$K_3^{\ominus}$与$K_4^{\ominus}$差别小，$K_2^{\ominus}$和$K_3^{\ominus}$差别很大，why？？？



$H_4P_2O_7$的特殊与其结构有关：

两个$[PO_4]$四面体共用氧而顶角相连，K_1与K_2的H^+分别来自两个不同的四面体上电离，彼此影响较小。而Pauling规则是针对单中心的。

偏、焦、多磷酸

- 1分子正酸(三元及以上)－1分子H_2O→偏酸
- 2分子正酸(二元及以上)－1分子H_2O→焦酸
- 2分子正酸(一元)－1分子H_2O→酸酐
- 1分子正酸(二元)－1分子H_2O→酸酐

$$H_3PO_4 \rightarrow HPO_3 \qquad 2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7$$

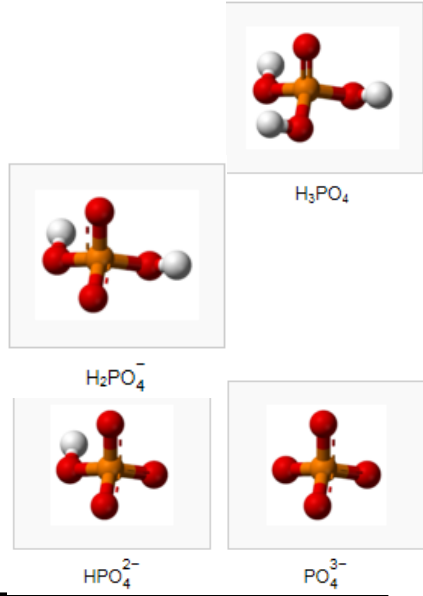
$$H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 \rightarrow HPO_3$$

缩合度增加，酸性增强！

	$H_5P_3O_{10}$ (三聚磷酸)	$H_4P_2O_7$ (焦磷酸)	H_3PO_4 (正磷酸)
Ka_1^{Θ}		2.9×10^{-2}	6.7×10^{-3}
Ka_2^{Θ}	10^{-2}	5.3×10^{-3}	6.2×10^{-8}
Ka_3^{Θ}	10^{-3}	2.2×10^{-7}	4.5×10^{-13}
Ka_4^{Θ}		4.8×10^{-10}	

即偏酸、焦酸的酸性强于正酸，含水越多，酸性越弱，如：H_5IO_6(弱酸)、HIO_4(中强酸)

(3) 磷酸盐（phosphates）



$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ 磷酸二氢盐

$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ 磷酸一氢盐

$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$ 正盐

??? 三种形式的磷酸盐，如何制备？

NaH_2PO_4的水溶液呈弱酸性

电离：$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$

水解：$H_2O + H_2PO_4^- = H_3PO_4 + OH^-$

$H_2PO_4^-$电离程度 > 水解程度

Na_2HPO_4的水溶液呈弱碱性

电离：$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$

水解：$HPO_4^{2-} + H_2O = H_2PO_4^- + OH^-$

HPO_4^{2-}水解程度 > 电离程度

$$H_3PO_4 \xrightleftharpoons{K_{a1}} H^+ + H_2PO_4^- \quad K_{a1} = 7.5\times10^{-3}$$

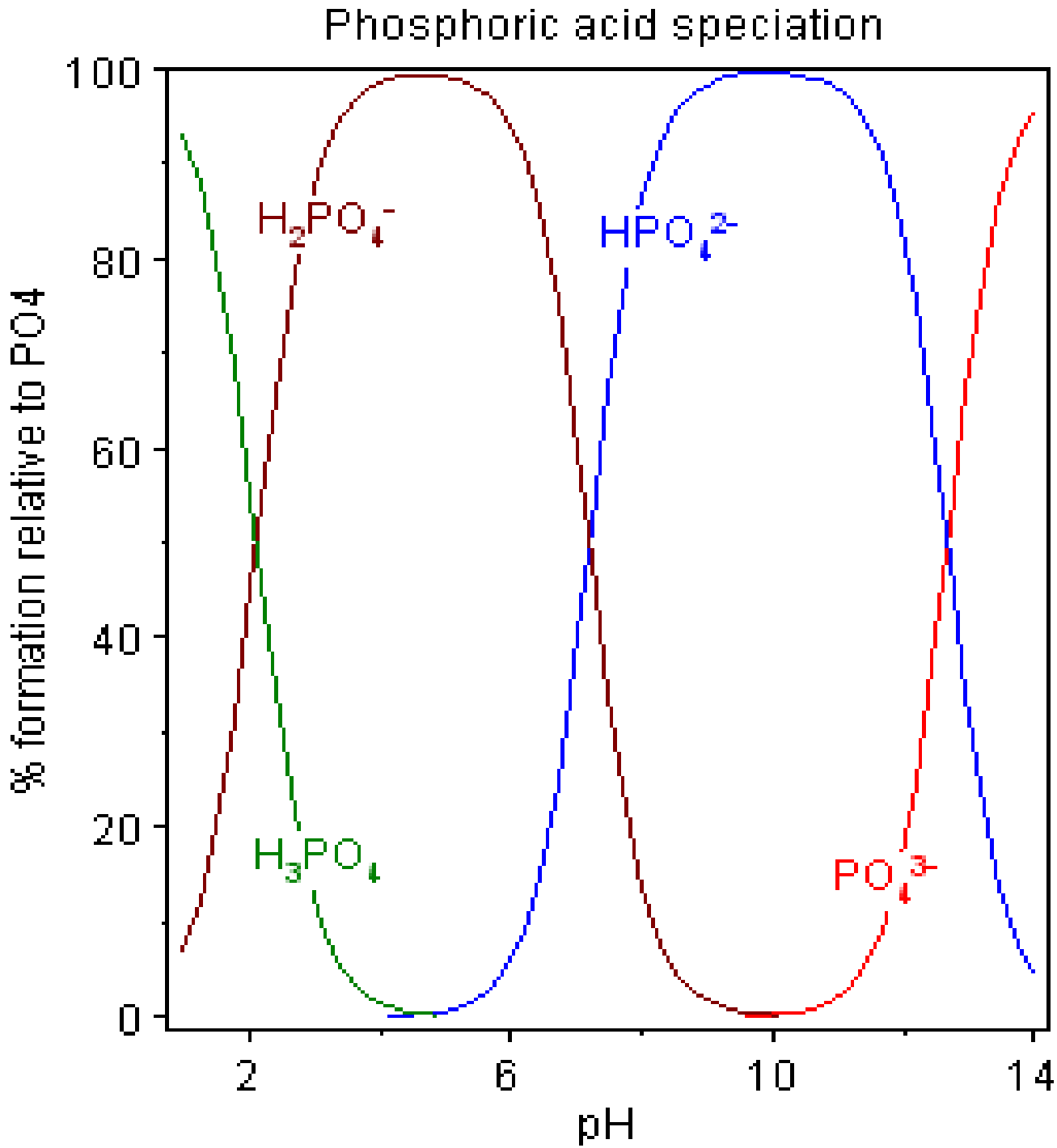
$$H_2PO_4^- \xrightleftharpoons{K_{a2}} H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_{a2} = 6.2\times10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{a3}} H^+ + PO_4^{3-} \quad K_{a3} = 2.2\times10^{-13}$$

Na_3PO_4的水溶液呈碱性

水解：$PO_4^{3-} + H_2O = HPO_4^{2-} + OH^-$

PO_4^{3-}水解程度较大，无电离！


Phosphoric acid speciation
% formation relative to PO4
pH
100
80
60
40
20
0
2
6
10
14
$H_2PO_4^-$
HPO_4^{2-}
H_3PO_4
PO_4^{3-}

a. Solubility of phosphates:

- 磷酸二氢盐(MH_2PO_4)皆溶于水；

  M_2HPO_4，M_3PO_4中除K^+,Na^+,NH_4^+外，均难溶于水。

- 可溶性的磷酸盐在水溶液中有不同程度的水解。

- 任何一种磷酸盐（正盐或酸式盐）溶液内加入$AgNO_3$溶液，皆生成Ag_3PO_4(黄色)：

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$$

$$(HPO_4^{2-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4\downarrow + H^+)$$

$Ag_3PO_4\downarrow$ 黄色；　$Ag_3PO_3\downarrow$白色；　$Ag_4P_2O_7\downarrow$白色

b. 由CaO与P_2O_5反应的产物取决于P_2O_5的质量分数

$$CaO + P_2O_5 \longrightarrow \begin{cases} Ca_3(PO_4)_2 & 40\% - 50\% \\ Ca_2P_2O_7 & 50\% - 70\% \\ Ca(PO_3)_2 & 70\% - 80\% \end{cases}$$

◆磷肥：过磷酸钙(普钙)、重过磷酸钙(磷酸二氢钙)

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O == Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 + 4H_2O == 3Ca(H_2PO_4)_2$$

- 制备Ca^{2+}、Mg^{2+}正磷酸盐需采用HPO_4^{2-}，why？

  因PO_4^{3-}为强碱，发生下述反应：

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + H_2O == Ca_5(OH)(PO_4)_3 + H^+$$

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + X^- == Ca_5X(PO_4)_3 (X=F,Cl)$$

c. Identification【重要】

(i)黄色钼磷酸铵的生成：

含PO_4^{3-}试液和适量浓HNO_3及过量饱和$(NH_4)_2MoO_4$溶液混合，加热得黄色钼磷酸铵沉淀：

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ = (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O\downarrow + 6H_2O$$

AsO_4^{3-} 也有此反应，但钼砷酸铵不溶于 NH_4Ac 和$(NH_4)_2C_2O_4$溶液，而钼磷酸铵可以溶解于此两种溶液中，虽然它们都溶于碱和氨水。

(ii)白色磷酸镁铵的生成：

在含HPO_4^{2-}的试液中加适量$NH_3 \cdot H_2O$和$MgCl_2$,则生成

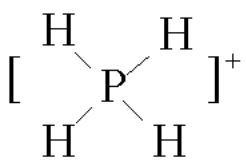
$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} = NH_4MgPO_4 \text{ (白色沉淀)}$$

AsO_4^{3-} 也有类似白色沉淀，但 Ag_3AsO_4 沉淀是暗红色。

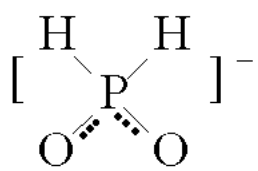
Stability of phosphates

在磷化物中，氧原子作为配位体，形成的配合物要比单纯氢原子作为配体所形成的配合物稳定，这是由于氧原子与磷原子之间存在d-pπ键；而H^+离子同PH_3结合时，由于H^+离子没有电子反馈给P原子空的3d轨道。

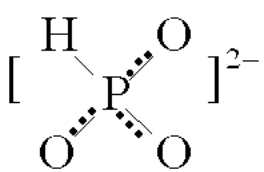
比较PH_4^+，$PO_2H_2^-$，PO_3H^{2-}，PO_4^{3-}稳定性：



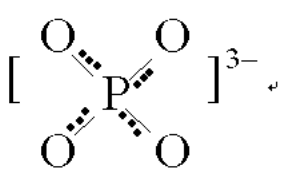
phosphonium ion



hypophosphite ion



phosphite ion



phosphate ion

O原子数↑，P原子与O原子之间的d-pπ键↑，稳定性↑

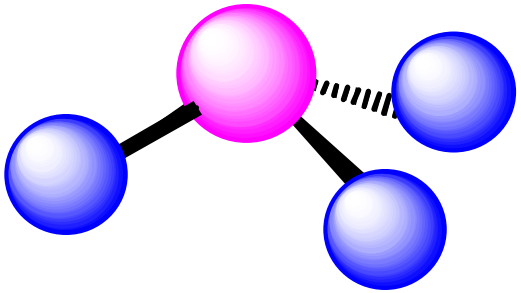
5. 卤化磷（Phosphorus halide），硫化磷（Phosphorus sulfide），氮化磷（ Phosphorus nitride）

(1) 卤化磷： PX_3 , PX_5

反应物	产物
Cl_2 +P(过量)	PCl_3 无色液体
$2Cl_2+6P \rightarrow 2PCl_3$	
Cl_2(过量) +P	PCl_5 白色固体
$5Cl_2+6P \rightarrow 2PCl_5$	

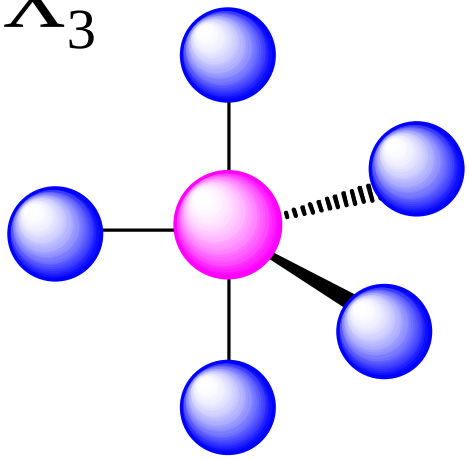
$$PX_3 \xrightarrow{X_2} PX_5$$

$$PX_3 \xrightarrow{O_2} POX_3$$



PCl_3：三角锥型

(P：不等性sp^3杂化)



PCl_5：三角双锥

(P原子：sp^3d杂化)

a. hydrolysis:

水解反应
$PCl_3+3H_2O= H_3PO_3 +3HCl$
水量不足，部分水解 $PCl_5+H_2O=POCl_3+2HCl$ $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$
过量的水中，完全水解 $PCl_5+4H_2O= H_3PO_4+3HCl$

b. 与醇、酚反应：

$PCl_3 + 3HOC_2H_5 = P(OC_2H_5)_3 + 3HCl$

$PCl_5 + ROH = POCl_3 + RCl + HCl$

c. 与缺电子化合物反应：

$PCl_3 + BBr_3 = Cl_3PBBr_3$

$PCl_5 + AlCl_3 = [PCl_4]^+ [AlCl_4]^-$

d. PCl_5 晶体由$[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$组成，

PBr_5晶体由$[PBr_4]^+ Br^-$组成

e. 卤化磷几何构型

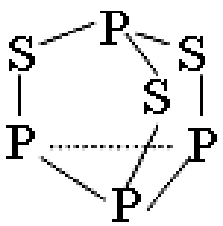
P：$3s^2 3p^3$，配位数可为3、4、5、6

配位数	3	4	5	6
杂化类型	**sp^3**	**sp^3**	**sp^3d**	**sp^3d^2**

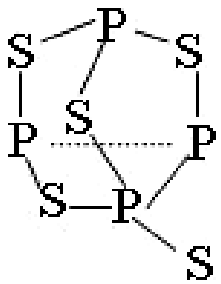
(2) 硫化磷：

a. structure:

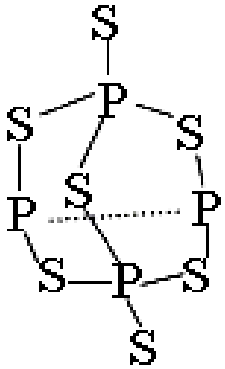
P_4S_3



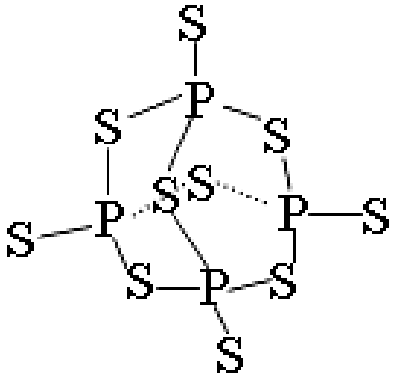
P_4S_5



P_4S_7



P_4S_{10}



b. hydrolysis:

比卤化磷更复杂

例如：

$$P_4S_3 + H_2O \longrightarrow PH_3, H_2, H_3PO_2, H_3PO_3, H_2S$$

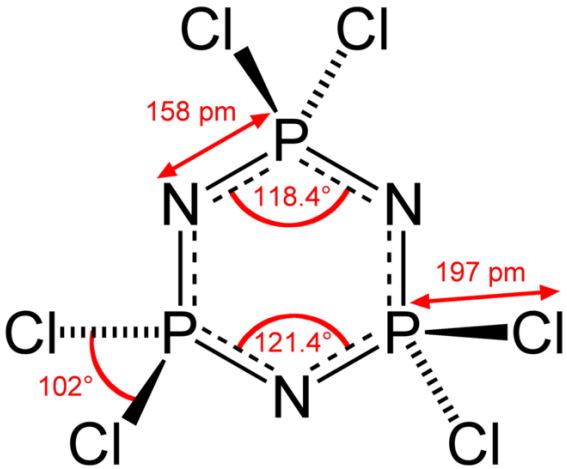
(3) 磷的氮化物：

a. 由卤化磷氨解来制备

$$4NH_3 + PCl_5 = NPCl_2 + 3NH_4Cl$$

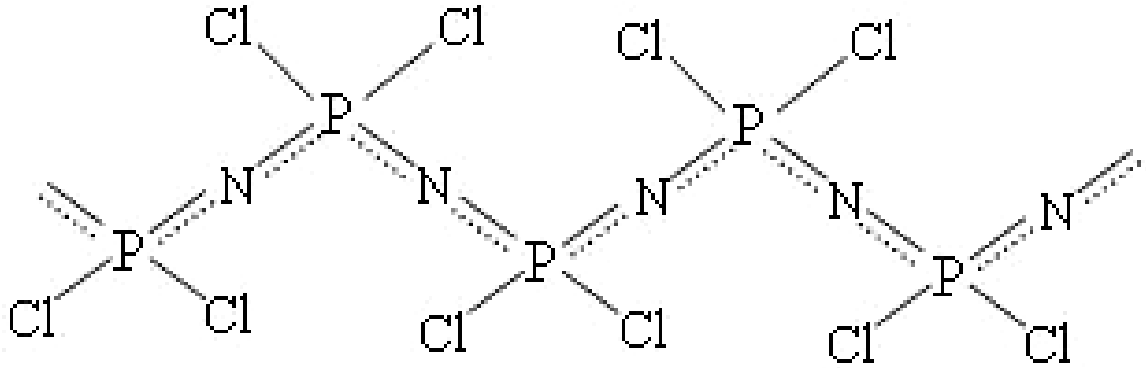
$$NH_4Cl + PCl_5 = NPCl_2 + 4HCl$$

b. $NPCl_2$结构：由N_2PCl_2四面体结构基元组成

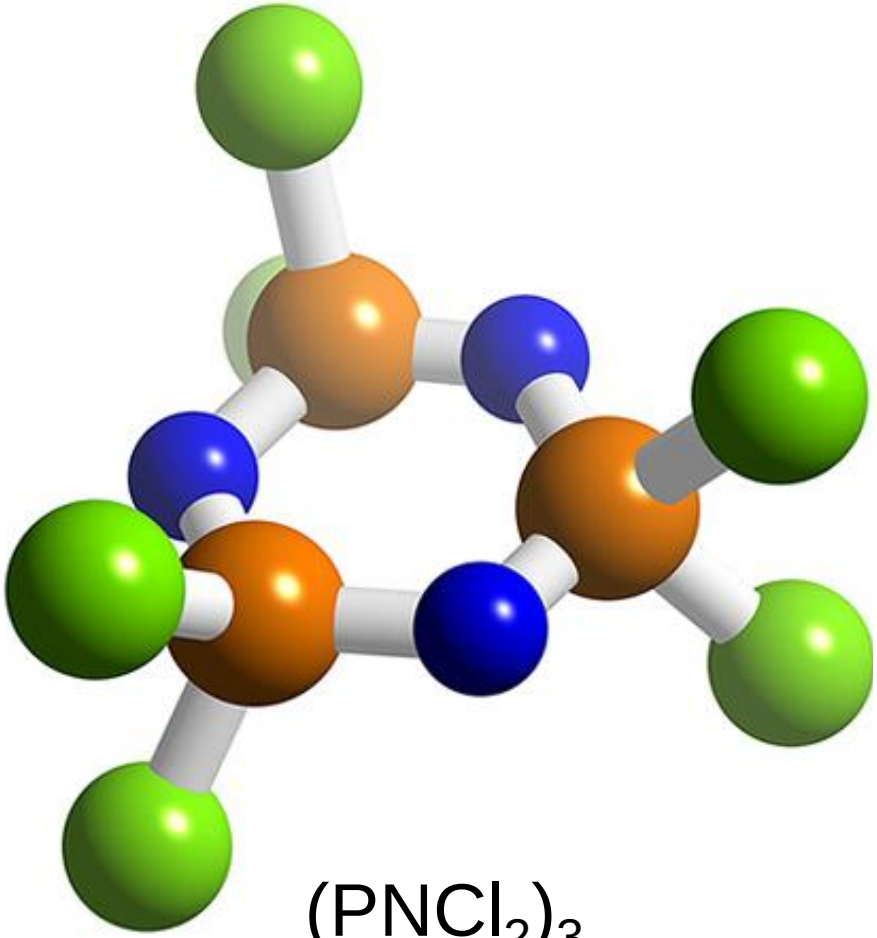


环状(ring)

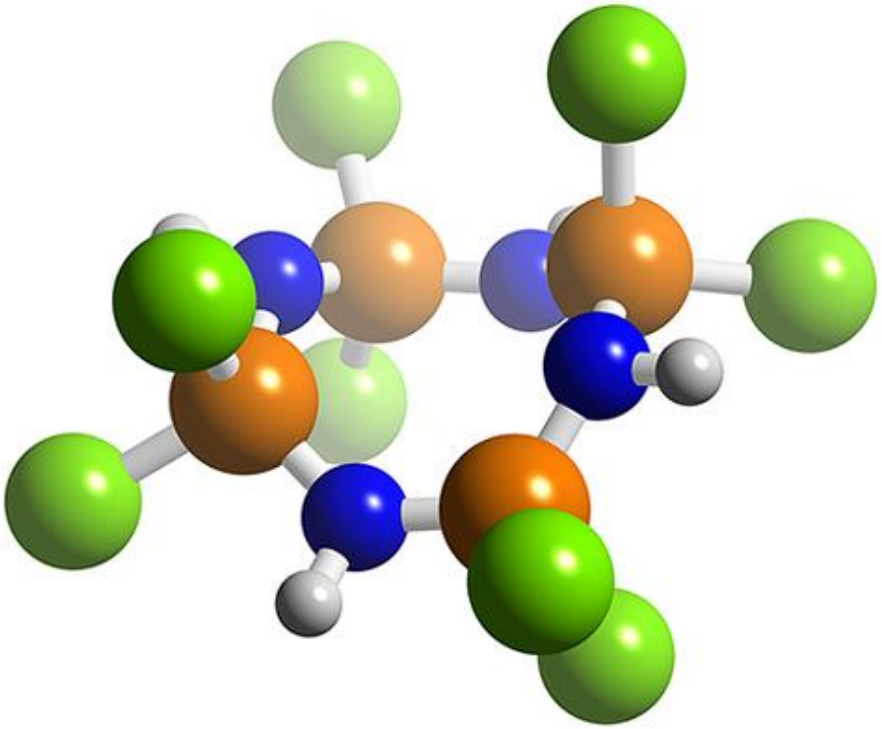
Hexachlorophosphazene



也可以形成 zig-zag 型



$(PNCl_2)_3$



$(PNCl_2)_4$

§ 14- 3 The Arsenic Subgroup

一、General properties

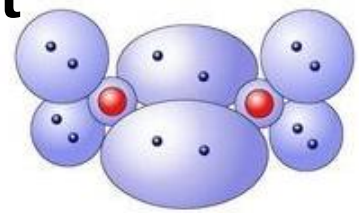
- As、Sb、Bi的氧化态一般为-3，+3和+5，由于$6s^2$惰性电子对效应（inert pair effect），所以Bi的特征氧化态为+3；

- 砷、锑、铋——在地壳中的含量不大，分别占地壳组成的5×10^{-4}%、1×10^{-4}%、 2×10^{-5}%。可以以单质、硫化物和氧化物的形式存在；在自然界中存在矿石有：As_2S_3雌黄，As_4S_4雄黄，FeAsS砷黄铁矿，Sb_2S_3辉锑矿，Bi_2S_3辉铋矿。

- 我国锑的储量世界第一。

惰性电子对效应（inert pair effect）

The inert pair effect is the **tendency of the outermost s electrons to remain unionized or unshared in compounds of post-transition metals**.



➢The term inert pair effect is often used in relation to the **increasing stability of oxidation states that are 2 less than the group valency for the heavier elements** of groups 13 (Ga,In,Tl), 14 (Ge,Sn,Pb), 15 (As,Sb,Bi) and 16.

➢ The reasons for **inert pair effect** lie in the **Theory of Relativity**. With the heavier elements like lead, there is what is known as a ***relativistic contraction*** of the electrons which tends to draw the electrons closer to the nucleus than you would expect. Because they are closer to the nucleus, they are more difficult to remove. **The heavier the element, the greater this effect**. This affects s electrons much more than p electrons.

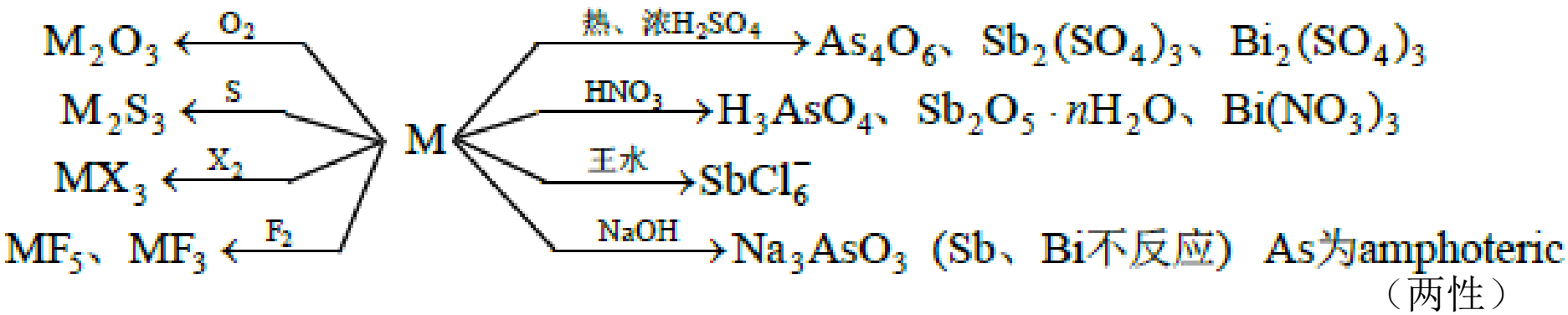
稳定性： **P(III) < As(III) < Sb(III) < Bi(III)**

P(V) > As(V) > Sb(V) > Bi(V)

Ref.: N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 255-256

General properties of the Arsenic subgroup

- 金属性增强，在通常条件下，在空气和水中稳定，只能与活泼金属形成-3价化合物；
- 酸碱性：As与酸、碱均可，Sb、Bi只与酸反应；
- 与氧化性酸反应得到氧化物或含氧酸，As、Sb可到+5价，Bi只能到+3价；
- 高温下，As、Sb、Bi能和氧、硫、卤素反应，产物一般是+3价，与氟反应产物是+5价。



$$2As + 3H_2SO_4(热、浓) = As_2O_3 + 3SO_2\ (g) + 3H_2O$$

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO\ (g)$$

$$2Sb + 6H_2SO_4(热、浓) = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2\ (g) + 6H_2O$$

$$3Sb + 5HNO_3 + 8H_2O == 3HSb(OH)_6 + 5NO\ (g)$$

$$2Bi + 6H_2SO_4(热、浓) = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\ (g) + 6H_2O$$

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO\ (g) + 2H_2O$$

$$2As + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2$$

$$4As + 3O_2 = 2As_2O_3$$

$$2As + 3Cl_2 = 2AsCl_3$$

$$2As + 5F_2 = 2AsF_5$$

二、simple substance

1. allotropes

●单质砷和锑各有灰、黄、黑三种同素异形体，而铋没有。
●砷是非金属，锑、铋是金属，但熔点较低且易挥发

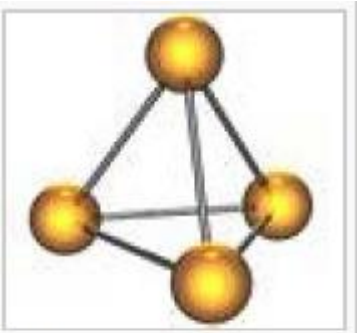
Ar: yellow arsenic (类白磷); grey arsenic (类黑磷); black arsenic

Sb: yellow antimony 和 grey antimony

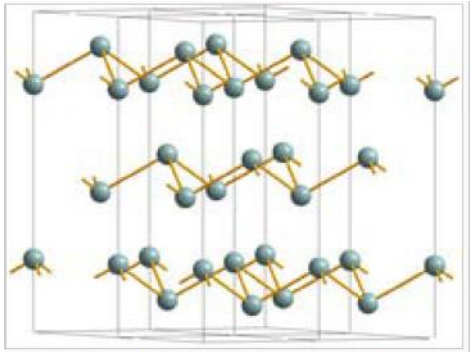
$As_4(g) \xrightarrow{\text{迅速冷却}}$ yellow arsenic（溶于 CS_2 中，与白磷结构相似，nonmetallic form）

迅速变成 ↓ Δ或 $h\nu$

Grey arsenic（与黑磷结构相似，metallic）



黄色As_4与白磷P_4的结构



Crystal structure common to Sb, AsSb and grey As

●气态：多原子分子 (As_4、Sb_4、Bi_2+Bi)

2. eutectic(共熔) mixtures 和greater hardness mixture

砷、锑、铋能与大多数金属形成合金和化合物。

(1) Wood's metal 伍德合金: Bi (50%)，Pb (25%)，Sn (12.5%)，Cd (12.5%)　m.p. = 65－70℃，低于水的沸点。

(2) Bi (41%)，Pb (22%)，Sn (1%)，Cd (8%)，In (18%) m.p. = 47℃（保险丝）

(3) Type metal: Sb (25%)，Pb (60%)，Sn (15%)

Wood's metal

Alloy	Melting point	Eutectic?	Bismuth	Lead	Tin	Indium	Cadmium	Thallium
Rose's metal	98 °C (208 °F)	no	50%	25 %	25%	–	–	–
Cerrosafe	74 °C (165 °F)	no	49%	37.7%	11.3%	–	8.5%	–
Wood's metal	70 °C (158 °F)	yes	50%	26.7%	13.3%	–	10%	–
Field's metal	62 °C (144 °F)	yes	32.5%	–	16.5%	51%	–	–
Cerrolow 136	58 °C (136 °F)	yes	49%	18%	12%	21%	–	–
Cerrolow 117	47.2 °C (117 °F)	yes	44.7%	22.6%	8.3%	19.1%	5.3%	–
Bi-Pb-Sn-Cd-In-Tl	41.5 °C (107 °F)	yes	40.3 %	22.2%	10.7%	17.7 %	8.1%	1.1 %

3. preparation:

硫化物矿：如雌黄As_2S_3、雄黄As_4S_4、砷硫铁矿$FeAsS_3$、辉锑矿Sb_2S_3、辉铋矿Bi_2S_3

(1) $2M_2S_3 + 9O_2 = 6SO_2 + 2M_2O_3$（锻烧）

$M_2O_3 + 3C = 2M + 3CO$

(2) $Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$

三、Compounds

1. [-3] O.S. AsH_3 SbH_3 BiH_3

(1) preparation:

a. $Mg_3E_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2EH_3$

b. $Na_3As + 3H_2O = 3NaOH + AsH_3$

c. $As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + ZnSO_4 + 3H_2O$

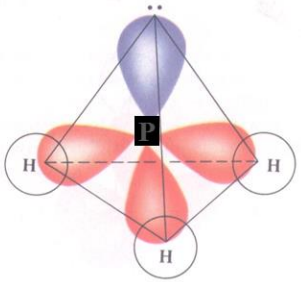
由于锌中含有少量的As，所以吸入Zn与酸反应的H_2有很大的危险性，现在有些锌经过提纯，为无砷锌。

d. $KBH_4 + NaAsO_2 \rightarrow AsH_3$

$KBH_4 + KSb(C_4H_4O_6)_2 \rightarrow SbH_3$

$LiAlH_4 + BiCl_3 \xrightarrow{-100℃} BiH_3$

(2) Properties



a. AsH_3 , SbH_3 , BiH_3都有刺激性气味，有毒（特别是AsH_3)。AsH_3 , SbH_3分子几乎无极性，所以AsH_3很难形成AsH_4^+

$AsH_3 + HI = AsH_4I$ （低温）

而无SbH_4^+ , BiH_4^+发现

氢化物	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
键角	107.3	93.1	91.8	91.3
盐键角	109°28’			

b．在空气中AsH_3自燃

$AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$ 这是由于 $\Delta_f H^{\ominus}_{m,(EH_3)} > 0$，所以 EH_3 都不稳定。

在缺氧时， $2AsH_3 \xrightarrow{\square\ 300°C} 2As + 3H_2$，淀积在玻璃上有金属光泽，称为砷镜。利用砷镜反应能检出 0.007mg 的砷---马（Marsh）氏试砷法。

c．EH_3是强还原剂，与$KMnO_4$，H_2SO_4，H_2SO_2，$AgNO_3$反应

$12AgNO_3 + AsH_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag\downarrow$

-----古（Gutzeit）氏试砷法，可检出 0.005mg As_2O_3

- PH_3、AsH_3配位能力强于NH_3（∵反馈π键）
- 还原性增强：可还原硫酸、亚硫酸及重金属盐
- 酸性增强：氮族元素氢化物不发生酸式电离。

酸性增强 →

还原性减弱

碱性增强 ↑	NH_3	H_2O	HF	酸性增强 ↓	还原性增强
	PH_3	H_2S	HCl		
	AsH_3	H_2Se	HBr		
	SbH_3	H_2Te	HI		

2. [+3] O.S. M_2O_3 M_2S_3

(1) 氧化物的酸碱性

- **As_2O_3（砒霜）两性偏酸性，溶于水、酸和碱**

$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$ ， $As_2O_3 + 8HCl = 2HAsCl_4 + 3H_2O$

$As_2O_3 + 6OH^- = 2AsO_3^{3-} + 3H_2O$

- **Sb_2O_3 两性偏碱性，不溶于水，溶于酸和碱**

$$Sb_2O_3 + 12HCl = 2H_3SbCl_6 + 3H_2O$$

$$E_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K[E(OH)_4] \ (E = As, Sb)$$

- **Bi_2O_3 碱性氧化物，不溶于水、碱，在酸中以Bi^{3+}存在**

由于As_2O_3的碱性非常弱，所以在酸中的溶解度随酸度的增加而减小，而后又增加（因为生成配离子）。

碱性增强,还原性减弱(M氧化态+3 → +5)

酸性增强,氧化性增强

M_2O_3		As_2O_3(白) 砒霜,剧毒	Sb_2O_3(白)	Bi_2O_3(黄)
	水合物	H_3AsO_3	$Sb(OH)_3$	$Bi(OH)_3$
	酸碱性	两性偏酸	两性偏碱	弱碱性
M_2O_5		As_2O_5(白)	Sb_2O_5(淡黄)	Bi_2O_5(红棕)
	水合物	H_3AsO_4	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$	极不稳定 (Na_3BiO_3)
	酸碱性	中强酸性	弱酸性	

碱性增强,氧化性减弱

酸性增强,氧化性减弱(M氧化态+5→ +3)

同族元素 上↓下

因为非金属性递减，氧化物及其水合物的酸性递减，碱性递增；

由于惰性电子对效应，高氧化态物质稳定性降低，氧化性增强。

➢ 砷、锑、铋氧化物及其水合物的氧化还原性

$$E^{\Theta}(H_3AsO_4/H_3AsO_3)=0.560V$$

$$E^{\Theta}(Sb_2O_3/SbO^+)=0.605V$$

$$E^{\Theta}(Bi_2O_3/BiO^+)=2.03V$$

氧化性: $H_3AsO_4 < Sb_2O_3 < Bi_2O_3$

还原性: $BiO^+ < SbO^+ < H_3AsO_3$

a. 作为还原剂:

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO$$

$$Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3NaOH = NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O$$

b. pH 对氧化还原性的影响

$$NaH_2AsO_3 + I_2 + 4NaOH \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} Na_3AsO_4 + 2NaI + 3H_2O$$

(2) 硫化物

➢ 制备：

◆ 单质与硫按计量比反应；

◆ H_2S沉淀法：对于As(V)、Sb(V)，产物不纯

纯E_2S_5的制备：

$$E_2S_3 + S_x^{2-} = = ES_4^{3-} \xrightarrow{H^+} E_2S_5 + H_2S$$

	As_2S_3 (黄)	Sb_2S_3 (橙)	Bi_2S_3 (黑)	As_2S_5 (黄)	Sb_2S_5 (橙)
水和稀酸	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
浓HCl	不溶	配位溶解	配位溶解	不溶	配位溶解
NaOH和Na_2S	溶	溶	不溶	溶	溶
Na_2S_2	溶	溶	不溶	溶	溶

➢ 酸、碱性：

两性偏酸

As_2S_3(黄)　　As_2S_5(淡黄)

Sb_2S_3(橙)　　Sb_2S_5(橙黄)

Bi_2S_3 (棕黑)

碱性

酸性

➢ 溶解性：

a. As_2S_3在浓HCl中不易溶，Sb_2S_3溶于浓HCl (9 mol/L)，而Bi_2S_3可溶于4 mol/L的HCl；

但As_2S_3、Sb_2S_3可溶于碱，Bi_2S_3不溶于碱

$$Bi_2S_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2S\uparrow$$

$$Sb_2S_3 + 12HCl = 2H_3SbCl_6 + 3H_2S\uparrow$$

$$As_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsO_3 + Na_3AsS_3 + 3H_2O$$

$$Sb_2S_3 + 6NaOH = Na_3SbO_3 + Na_3SbS_3 + 3H_2O$$

b. 在硫化钠中的溶解性：Bi_2S_3无酸性，不溶于Na_2S

$$3Na_2S + As_2S_3 = 2Na_3AsS_3$$

c. 与多硫化物发生氧化—还原反应而溶解，Bi_2S_3不能被Na_2S_2氧化

$$As_2S_3 + 3Na_2S_2 = 2Na_3AsS_4 + S$$

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3SbS_4 + S$$

d. 砷、锑硫化物E_2S_5

可溶于Na_2S溶液，可溶于碱中

$$E_2S_5 + 16NaOH = 2Na_3EO_4 + 5Na_2S + 8H_2O$$

$$E_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3ES_4$$

即：$4E_2S_5 + 24NaOH = 3Na_3EO_4 + 5Na_2ES_4 + 12H_2O$

(3) 卤化物　　EX_3、EF_5、$SbCl_5$

◆水解性

$$AsCl_3 + 4H_2O = H[As(OH)_4] + 3HCl$$

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

$$BiCl_3 + H_2O == BiOCl + 2HCl$$

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3 + 2HNO_3$$

- **+3价Sb、Bi水解停止于卤氧化物**

  ⇒ 从PCl_3 → $BiCl_3$水解能力减弱

- 加酸可抑制，在相应酸中配制溶液

3. [+5] O.S. E_2O_5 , E_2S_5 , EF_5

◆ **制备：**

- As_2O_3与O_2加压化合
- 单质、三氧化物被硝酸氧化得含氧酸或水合氧化物，脱水

$$3Sb + 5HNO_3 + 2H_2O == 3H_3SbO_4 + 5NO$$

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O == 6H_3AsO_4 + 4NO$$

✓ **As_2O_5**(白色)易潮解，形成H_3AsO_4，性质与H_3PO_4相似：三元中强酸、酸式砷酸盐、偏、焦、聚砷酸盐

✓ **Sb_2O_5**(黄色)溶于碱得锑酸盐。$HSb(OH)_6$：一元酸。等电子体$IO(OH)_5$、$Te(OH)_6$；sp^3d^2杂化，八面体；$[SbO_6]$八面体也可共用角氧

✓ **Bi_2O_5**(红棕色)，无对应含氧酸，BiO_3^-存在

➢ 溶解性：

As(V)可以$AsCl_6^-$, AsO_4^{3-} , $As(OH)_6^-$形式存在：

- As_2O_5溶于水

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

- Sb_2O_5难溶于水，可溶于碱

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6]$$

➢ 氧化性：

$$Sb_2O_5 + 10HCl\ (浓) = 2SbCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$$

$$H_3AsO_4 + 2HI \xrightarrow{强酸性} H_3AsO_3 + 2I_2 + H_2O$$

$$AsO_3^{3-} + I_2 + 2OH^- \xrightarrow{4<pH<9} AsO_4^{3-} + 2I^- + H_2O\ (定量)$$

※ Sb(V)氧化性与As(V)相似，不能氧化Cl^-

$$NaBiO_3 + 6HCl(浓) \longrightarrow Cl_2 + BiCl_3 + NaCl + 3H_2O$$

$$Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3NaOH \rightarrow NaBiO_3(s,土黄) + 2NaCl + 3H_2O$$

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ == 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O + 5Na^+$$

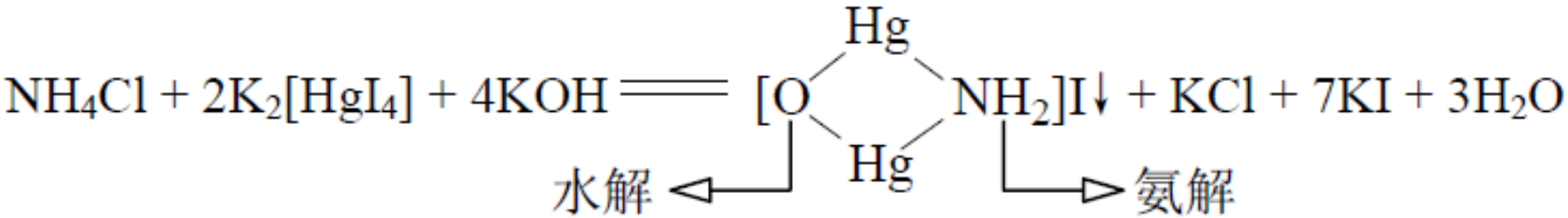
(※ 溶液无色→紫红色，鉴定Mn^{2+})

总结：N、P、As、Sb、Bi的鉴定

1、NH_4^+的鉴定

- 气室法：唯一碱性气体
- Nessler试剂：K_2HgI_4 + KOH

随条件不同(用量不同)，可得黄色到红棕色沉淀

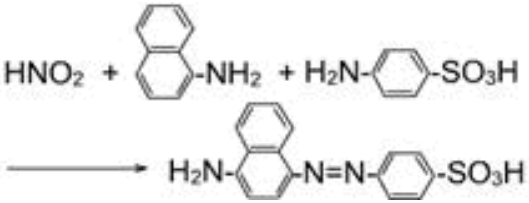


※ 灵敏度大约为0.3μg NH_3/2μL

2、NO_2^-的鉴定：

① KI(酸化)+CCl_4：紫色 $2I^-+2NO_2^-+4H^+=I_2+N_2O+2H_2O$

② 对氨基苯磺酸+α-萘胺(HAc)：红色溶液



③ 酸性条件下分解出NO⇒棕色环：

$$FeSO_4 + NO \rightarrow Fe(NO)SO_4\text{(深棕色)}$$

3、NO_3^-的鉴定：

① 棕色环：样品(H_2SO_4酸化）+稀 $FeSO_4$+浓H_2SO_4

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ == 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO + SO_4^{2-} == [Fe(NO)SO_4]$$

② 氧化性：

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 18H_2O == 8Al(OH)_4^- + 3NH_3$$

4、PO_4^{3-}的鉴定：

●黄色钼磷酸铵：

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ = (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O\downarrow + 6H_2O$$

条件：HNO_3：1.8~2.3mol·dm^{-3}(适量)，形成钼的含水氧化物；进一步，黄色钼磷酸铵可溶于碱、氨水、NH_4Ac、$(NH_4)_2C_2O_4$

●白色磷酸镁铵：

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} = NH_4MgPO_4 \text{ (白色沉淀)}$$

●黄色Ag_3PO_4沉淀：

$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4\downarrow$$

$$HPO_4^{2-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4\downarrow + H^+$$

$$H_2PO_4^- + 3Ag^+ = Ag_3PO_4\downarrow + 2H^+$$

5. AsO_4^{3-}的鉴定：

●黄色钼砷酸铵：

与钼磷酸铵同，可溶于碱、氨水，不溶于NH_4Ac、$(NH_4)_2C_2O_4$，以此区分PO_4^{3-}

●白色砷酸镁铵：

与磷酸镁铵同

●暗红色Ag_3AsO_4沉淀：

6. As的鉴定：

➢ Marsh砷镜法鉴定砷：AsH_3的不稳定性

酸性介质中用Zn还原As(III)、As(V)为AsH_3，气体经过受热的玻璃管分解，生成As沉积于玻璃上形成黑色具金属光泽的砷镜。

检测限：>0.007mg As

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 == 2AsH_3\ (g) + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

$$2AsH_3 \xrightarrow{\Delta} 2As + 3H_2$$

◆锑、铋可同样形成棕色锑镜和铋镜

区分：砷镜溶于次氯酸盐溶液，锑镜、铋镜不溶

$$5NaClO + 2As + 3H_2O == 2H_3AsO_4 + 5NaCl$$

➢ Gutzeit法鉴定砷：AsH_3的还原性

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O == As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag\downarrow$$

检测限：>0.005mg As

➢ 也可用钼砷酸铵黄色沉淀来鉴别

7. Sb(III)、Bi(III)的鉴定：氧化性

碱性介质中用Sn(II)还原Bi(III)为金属Bi

$$2Bi^{3+} + 3Sn(OH)_3^- + 9OH^- == 2Bi\downarrow + 2Sn(OH)_6^{2-}$$

立即生成黑色沉淀的为Bi(III)，缓慢生成沉淀的为Sb(III)

Note：用于鉴定而非二者的分离

本次作业
（张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版）

Chapter 13. 氮族元素
(P61)

9、13、14、26、48