

第十三章 氮族元素

Chapter 13 Nitrogen Family Elements

Nitrogen Phosphorus Arsenic

N

P

As

Antimony

Bismuth

Sb

Bi

	N	P	As	Sb	Bi
原子半径	→	增大, 金属性增强			
离子半径	→	增大, 金属性增强			
电离能	→	减小			
电负性	→	减小			
元素氧化数	-3, -2, -1 +1, +2, +3 +4, +5	-3, +1 +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5	+3, +5

该族元素价电子为 ns^2np^3 ，其最高氧化数可达+5。对Bi原子，出现了充满的4f和5d能级，f、d电子对原子核的屏蔽作用较小，6s电子又有较大的钻穿作用，故使6s能级显著降低，从而使6s电子成为“惰性电子对”而不易参加成键，常显示出+3氧化态。

元素符号	N	P	As	Sb	Bi
价电子层结构	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3 3d$	$4s^2 4p^3 4d$	$5s^2 5p^3 5d$	$6s^2 6p^3 6d$

本族在基态时有半充满的p轨道，和同周期中前后元素相比各有相对较高的电离势。同时本族元素除N原子以外，其它原子的最外电子层有空的d轨道，因此除N原子配位数不超过4以外，其它原子的最高配位数为6

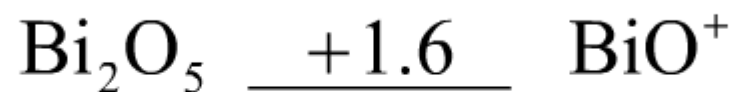
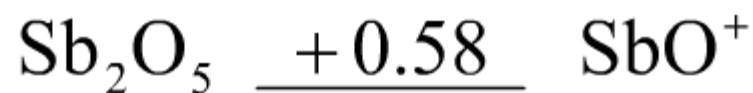
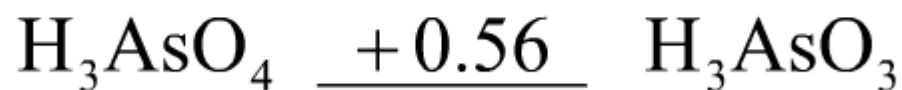
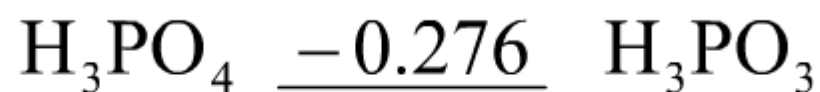
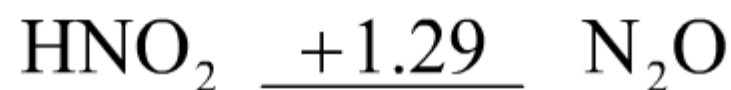
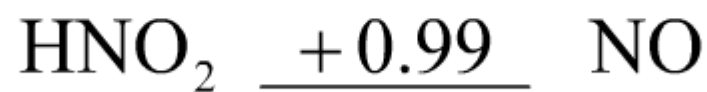
氧化还原性

E_A^\ominus/V	电对	电极电势
	HNO_3	$\underline{+0.94}$ HNO_2
	H_3AsO_4	$\underline{+0.56}$ H_3AsO_3
	Sb_2O_5	$\underline{+0.58}$ SbO^+
	Bi_2O_5	$\underline{+1.6}$ BiO^+
	H_3PO_4	$\underline{-0.276}$ H_3PO_3
E_B^\ominus/V	PO_4^{3-}	$\underline{-1.22}$ HPO_3^{2-}

除+5氧化态的磷几乎无氧化性外，其他均为氧化剂。

氧化数为+5的氮族化合物

$E_{\text{A}}^{\ominus}/\text{V}$ 电对 电极电势



氧化数为+3的氮族化合物

除亚硝酸为氧化剂外，其他均为还原剂。

$E_{\text{A}}^{\ominus}/\text{V}$ 电对 电极电势

P -0.063 PH_3

As -0.60 AsH_3

Sb -0.51 SbH_3

Bi -0.3 BiH_3

氧化数为-3的氮族化合物

除 NH_3 , NH_4^+ 外, 其他均为强还原剂。

1. 氧化数为+5的氮族化合物，在酸性介质中都是氧化剂，特别是 HNO_3 和 Bi_2O_5 ，在碱性介质中氧化性较弱；
2. 氧化数为+3的氮族化合物，除 HNO_2 有明显的氧化性，亚磷酸及盐有强还原性外， As(III) 、 Sb(III) 、 Bi(III) 都是弱的还原剂；
3. 除单质P以外，其它单质元素无论酸碱介质都不发生歧化反应
4. 氧化数为-3的氮族化合物，除 NH_3 和 NH_4^+ 是弱的还原剂外，其它都是强的还原剂。

§ 13-1 Nitrogen and its compounds

一、General properties

1. 其电负性 (**electronegativity**) 仅次于氟、氧
2. **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
3. 氮的氧化数为-3, -1, +1, +3, +5也有+2, +4
4. 氮为植物和动物机体蛋白质的成份(**proteins**)
5. 存在: **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中，天王星，海王星

N的三个成单电子和一个孤电子对，致使其具有以下成键特征：

1. 形成离子键

和碱金属、碱土金属作用生成 N^{3-} 的离子型固体化合物，但不稳定，遇水水解。

2. 形成共价键

- 1)、 sp^3 杂化形成三个共价单键，保留一对孤对电子， NH_3 ；
- 2)、 sp^2 杂化形成一个双键和一单键，保留一对孤对电子， Cl-N=O ；
- 3)、 sp 杂化形成一个三键， N_2 和 CN^- ；
- 4)、 $2s$ 中的一对电子参与形成大 π 键，形成+5氧化态，如 HNO_3

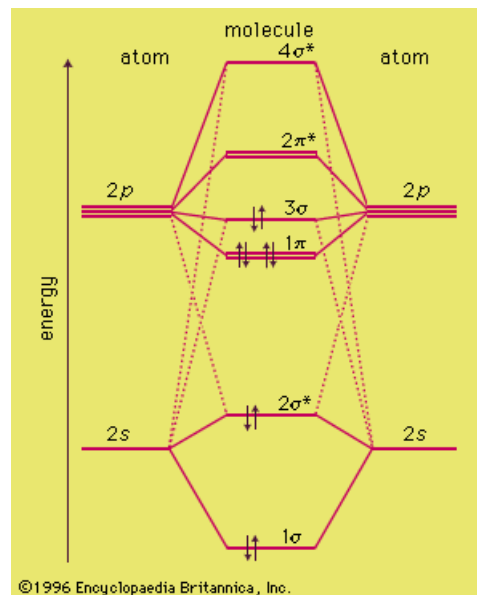
3. 形成配位键

N_2 和许多氮化合物含孤对电子，可以向金属离子配位，如： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 。

二、simple substance

1. N_2 的MO表示式： $\text{kk}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_z)^2$

所以B.O.=3，显得格外稳定。

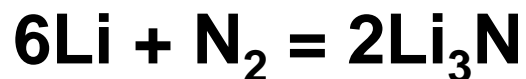


但植物根瘤上生活的一些固氮细菌能够在常温常压下把空气中的 N_2 变成含氮化合物。

2. 许多氮化物的 $\Delta H_f^0 > 0$ （吸热），而 $\Delta S < 0$

（ $\Delta n(g) < 0$ ），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



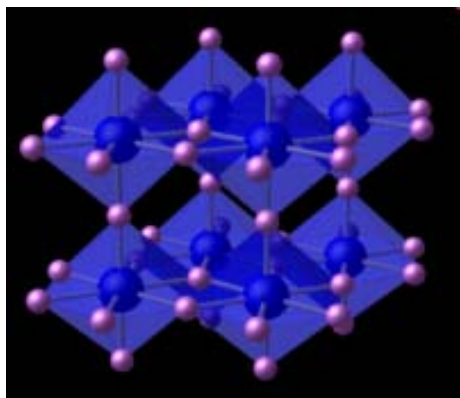
Mg , Ca , Sr , Ba 在炽热温度与 N_2 直接化合



4. Preparation:

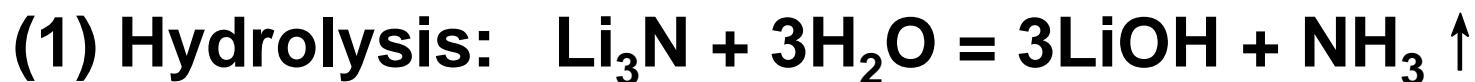
(1) Industry: 液态空气分馏

(2) Laboratory: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_2$



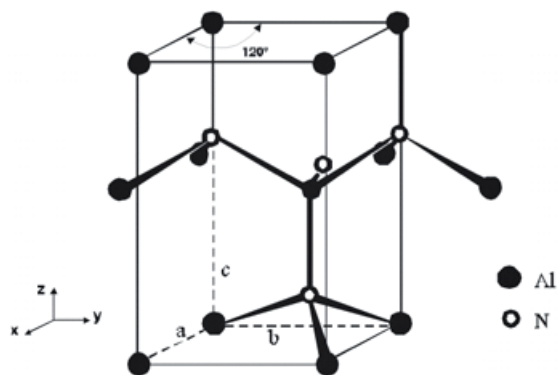
三、Compounds

1. [-3] O.S. NH₃及其氮化物 (nitride)



(3) 大分子晶体: **AlN** , **Si₃N₄** , **BN** , **Ge₃N₄**具有高熔点,

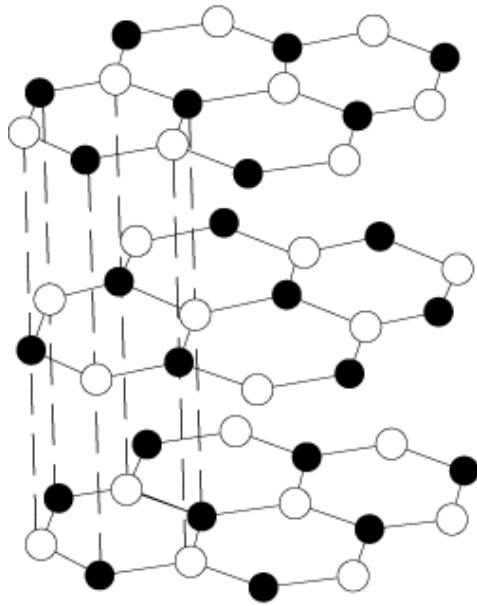
高强度材料



Aluminum nitride (AlN) is mostly covalent material, ca. 75% and crystallizes under the wurtzite structure $a=3.111 \text{ \AA}$ and $c=4.978 \text{ \AA}$, $c/a=1.600 \text{ \AA}$, group $P6_3mc-C6v^4$ that is, hexagonal close packing of the anions with the cations filling half the tetrahedral sites. The unit cell contains two anions, one at the origin and one inside the cell. Their coordinates are: $0, 0, 0$ and $1/3, 2/3, 1/2$. Close packed layers occurs at the basal plane i.e. at $c=0$ and at $c=1/2$ and therefore that stacking sequence is hexagonal...ABABA....

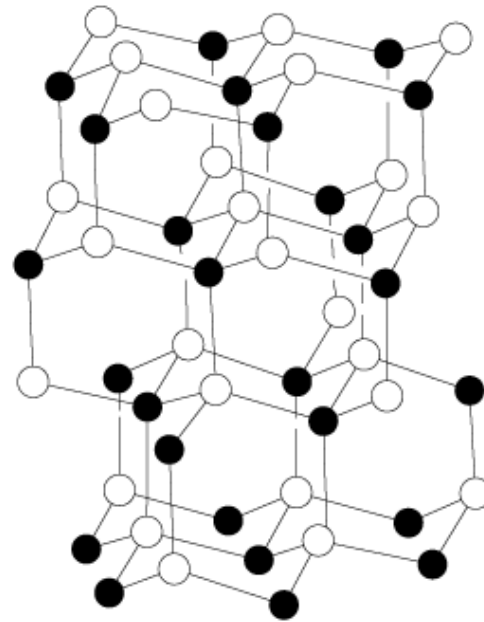
Figure 1: Aluminum nitride structure.
[Figura 1: Nitreto de Alumínio - estrutura wurtzite].

Structure of Boron Nitride



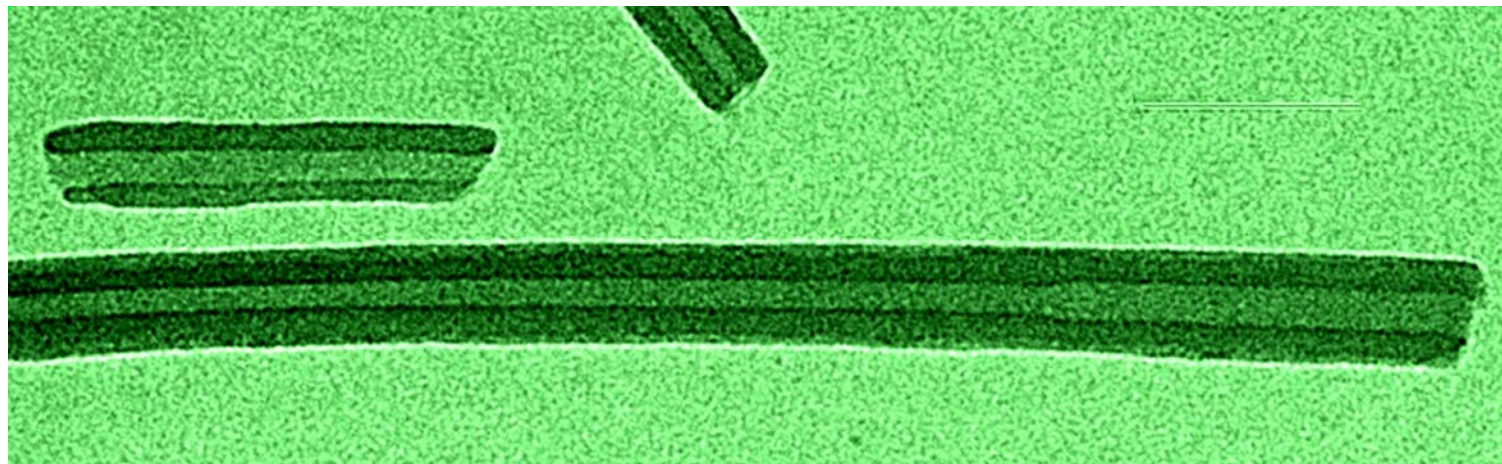
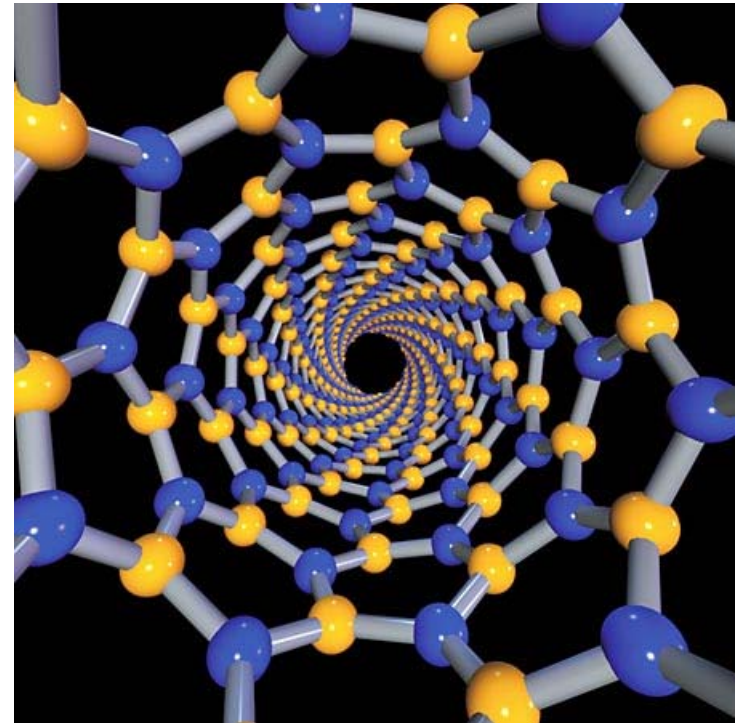
(a) Hexagonal Boron Nitride

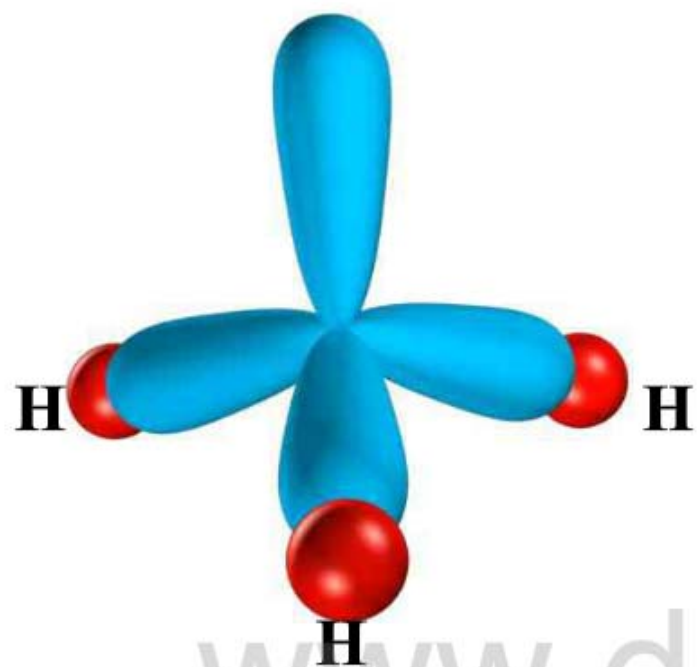
Layers where nitrogen and boron atoms combined in a hexagonal network are superimposed and have a structure similar to graphite.



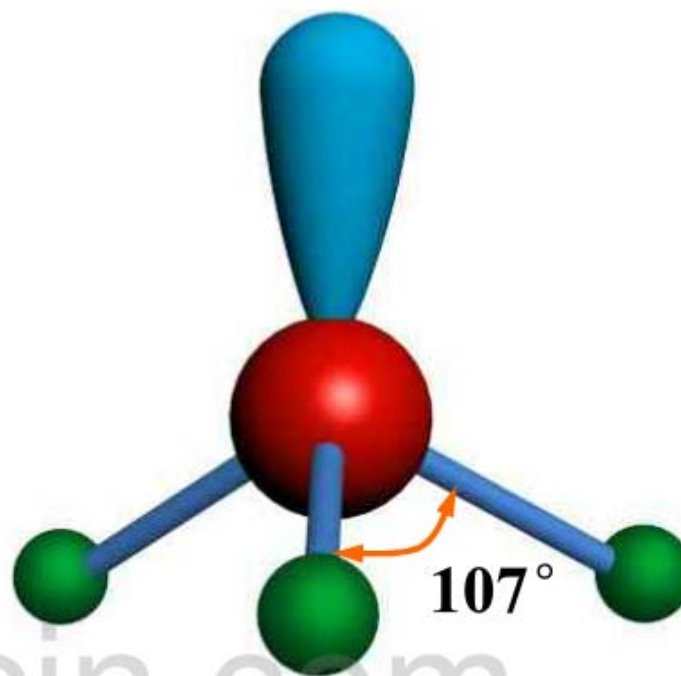
(b) Cubic Boron Nitride

Boron and nitrogen atoms combine three-dimensionally replacing carbon atoms in diamond.





N的氧化数为-3



sp^3 杂化

强极性，形成氢键。最低氧化数-3，有一对孤对电子，决定了其物理化学性质。

➔ 物理性质

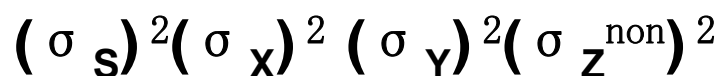
N族元素氢化物中， NH_3 有最高凝固点、熔解热、蒸发热、溶解度。

在水中溶解度：**273K** 1dm^3 溶解**1200** dm^3 NH_3 ，**293K**时， 1dm^3 水溶解**700** dm^3 NH_3 。

(4) Liquid ammonia:

强的离子化溶剂

a. 氨的分子轨道式



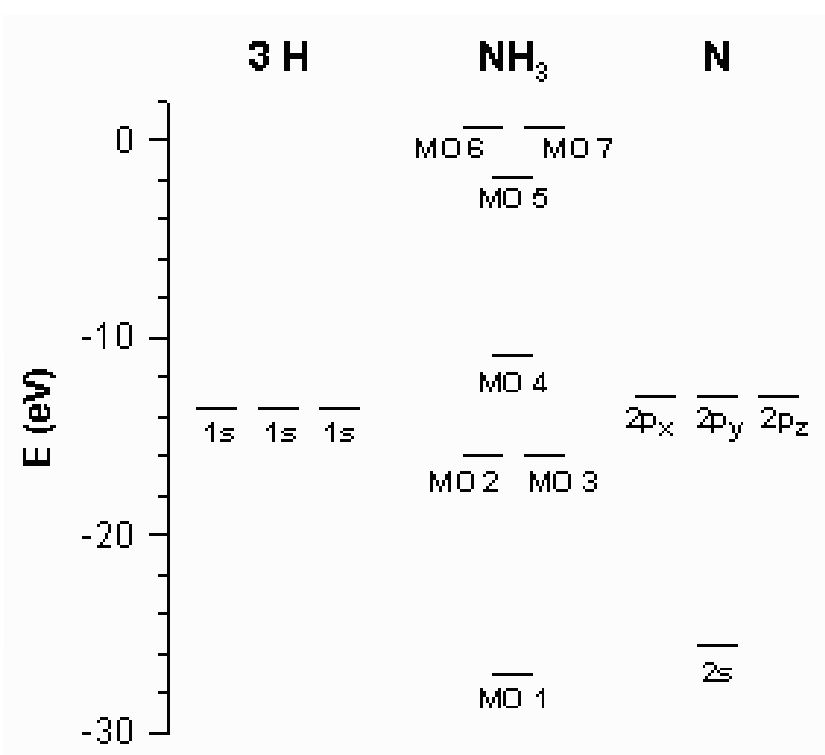
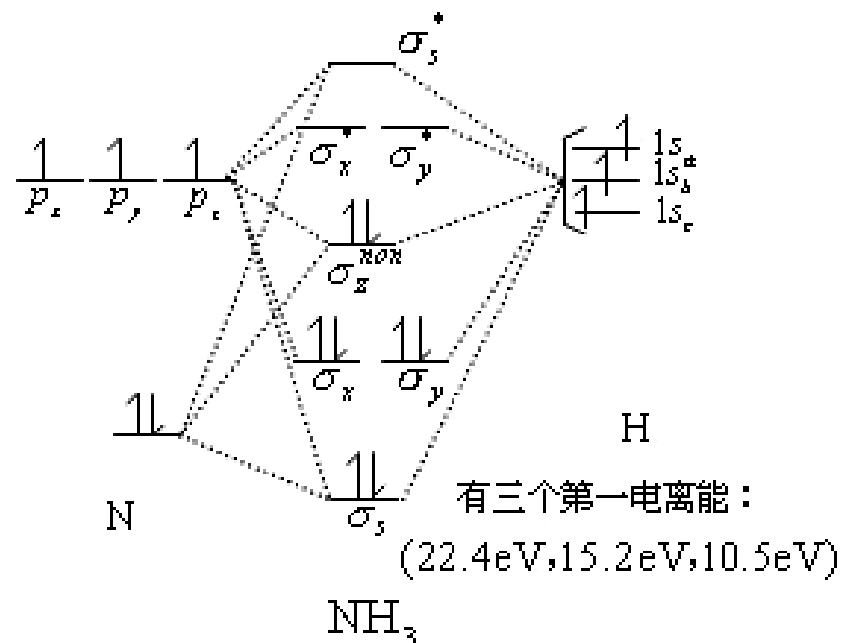
b. 自偶电离 $2\text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
acid base

NH_4Cl 、 NH_4NO_3 在液氨中为强酸，

KNH_2 、 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 在液氨中为强碱

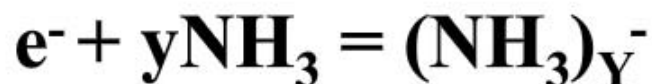
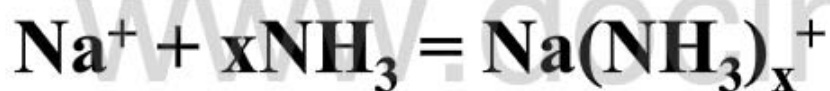
$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ 为amphoteric

液态 NH_3 作溶剂和 H_2O 有很多相似之处，如：



和水的差异有：

- ①、是更好的电子给予体；
- ②、放出 H^+ 的倾向弱于水。活泼的碱金属、碱土金属不容易置换出 H_2 ，而溶于其中成为兰色溶液，产生氨合电子，



其性质：缓慢放出 H_2 ，导电、强还原性。

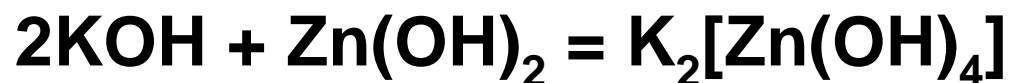
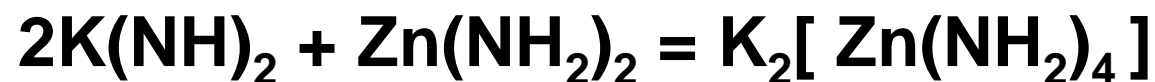
➤ 化学性质

性质一：易形成配合物

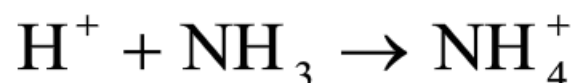
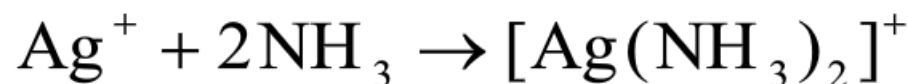
性质二：弱碱性

性质三：取代性

性质四：还原性



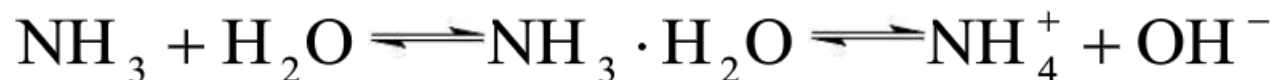
性质一：易形成配合物



NH_3 中的孤对电子倾向于和别的分子或离子形成配位键，形成各种形式的氨配合物；

性质二：弱碱性

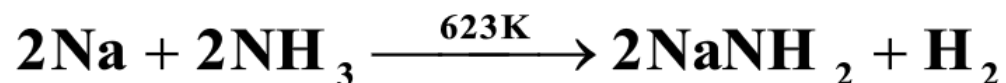
易溶于水，形成一元弱碱



液氨中

性质三：取代性

NH₃中H被其它原子或基团取代：



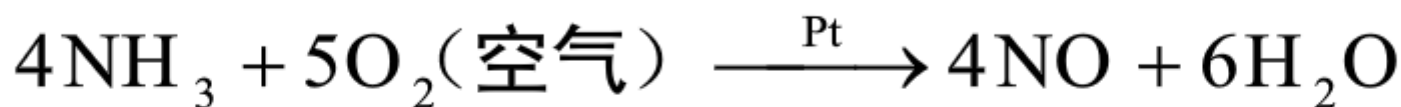
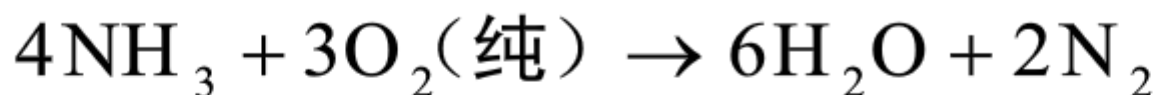
其二：-NH₂取代其它基团或原子（氨解反应）。



氨解反应：

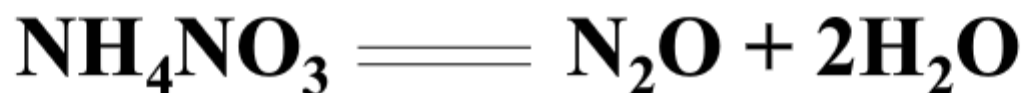
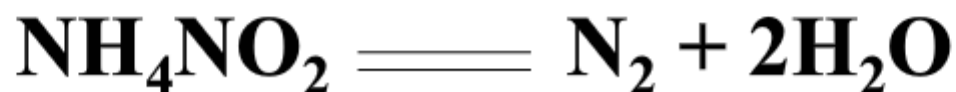


性质四：还原性

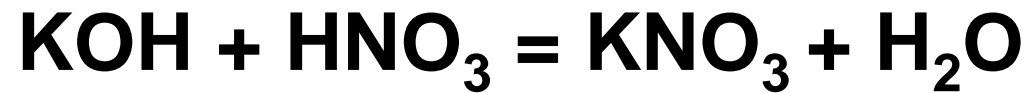


工业合成硝酸的基础

Cl₂、Br₂、热CuO等都可以将**NH₃**氧化成**N₂**，
一些含氧酸的铵盐受热也发生自身氧化还原。



neutralization reaction: 液氨中



(5) 铵盐 (ammonium salts)

a. 铵盐中酸根的酸性越强，铵盐的稳定性越大，
即 $\text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{F}$

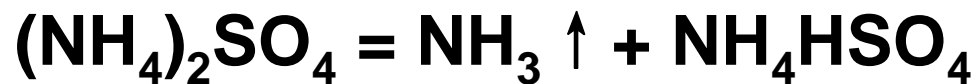
b. 因为 $r_{\text{NH}_4^+}$ 约等于 r_{K^+} ，铵盐的性质与钾盐相似，绝大多数盐溶于水且完全电离

c. NH_4Cl 可除去金属表面的氧化物，所以 NH_4Cl 称为 **sal ammoniac** 砷砂



d. 铵盐的热分解

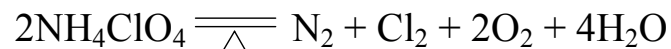
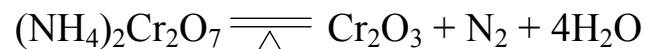
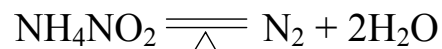
(i) 酸是不挥发的



(ii) 酸是挥发性的



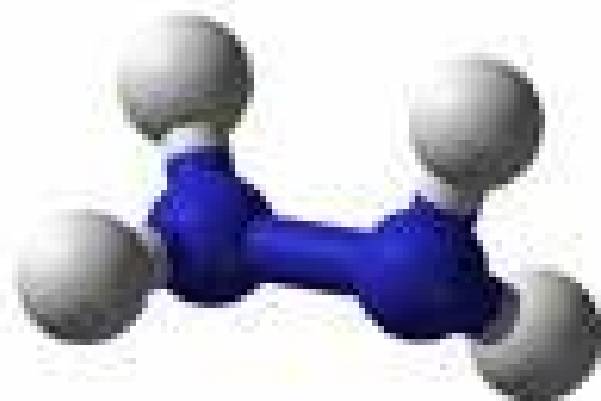
(iii) 酸根离子有强氧化性



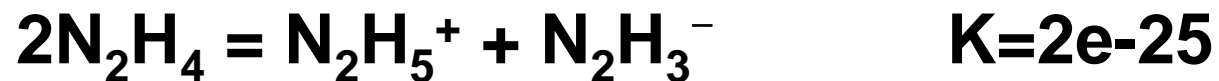
2. [-2] O.S.

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

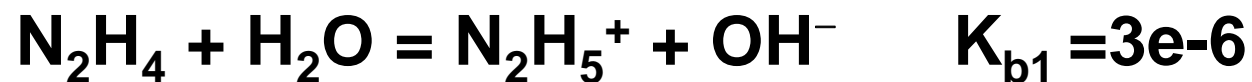
(1) structure: $\mu \neq 0$, 说明结构不对称



(2) 自偶电离



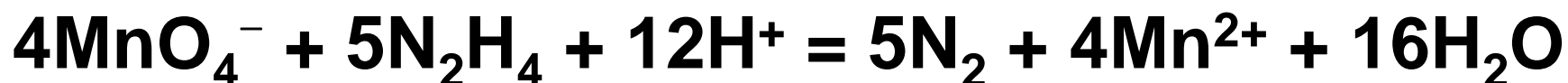
(3) 是二元弱碱



(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

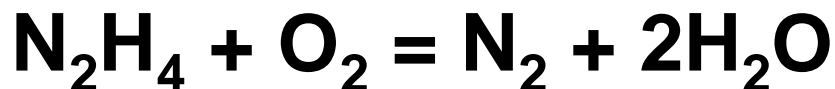


(5) 是强还原剂, 特别是在 OH^- 介质中

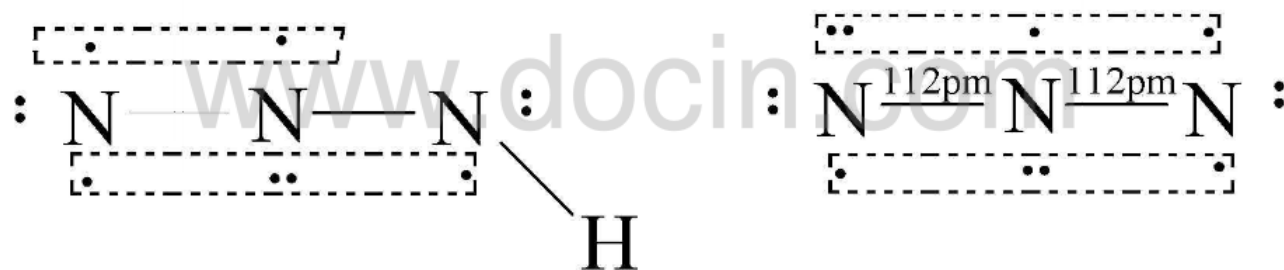
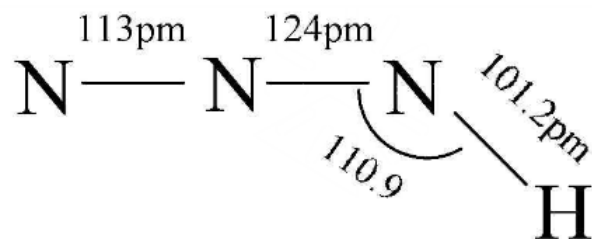


它与空气混合, 可燃烧并放出大量的热,

$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 偏二甲肼作为火箭燃料



叠氮酸 HN_3



HN_3 : $\text{pK}_a = 4.77$, 显示 N_3^- 离子是强的质子碱,它和重金属形成的配合物或盐都是对震动敏感的引爆剂($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$)。

N_3^- 离子是一个拟卤离子,反应性能类似于卤离子,如 AgN_3 也是难溶于水

(6) Preparation:



该反应相当复杂，主要分两步：



还有副反应：

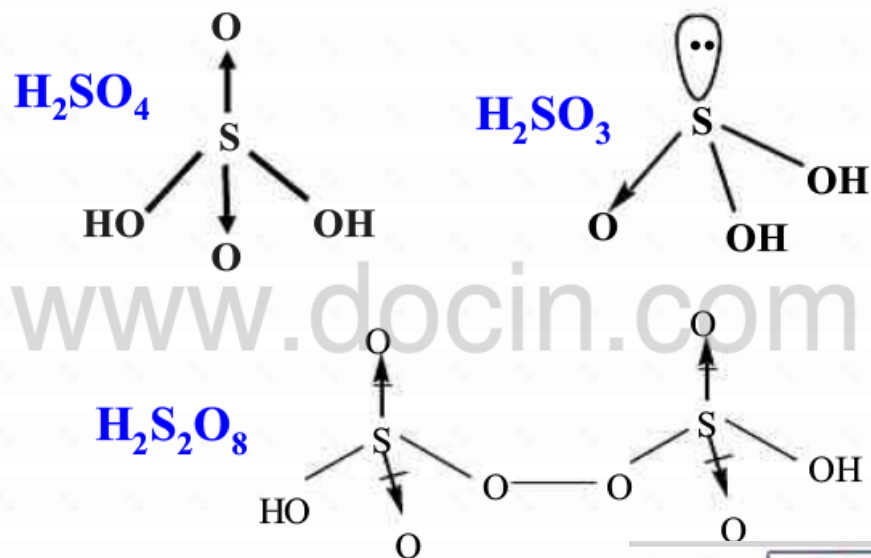


上述反应不是简单的电子转移，过程中生成了 NH_2Cl 中间体； NH_2Cl 一旦生成就受亲核试剂 NH_3 的进攻， Cl^- 被置换形成 N-N 键：

上次课程内容回顾

◆ 含氧酸分4大系：**次、亚、正、过硫酸系**

绝大多数硫的含氧酸分子中S原子作 sp^3 杂化。



含氧酸	分子式	结构简式
次硫酸	H_2SO_2	$HO-S-OH$
亚硫酸	H_2SO_3	$HO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-OH$

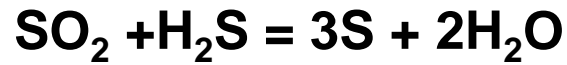
过硫酸系含氧酸的分子结构特点

含氧酸	分子式	形成	结构特点
过一硫酸	H_2SO_5	H_2O_2 中1H被 $-SO_2(OH)$ 取代	-O-O-
过二硫酸	$H_2S_2O_8$	H_2O_2 中2H被 $-SO_2(OH)$ 取代	-O-O-

[+4] O.S. (氧化性)

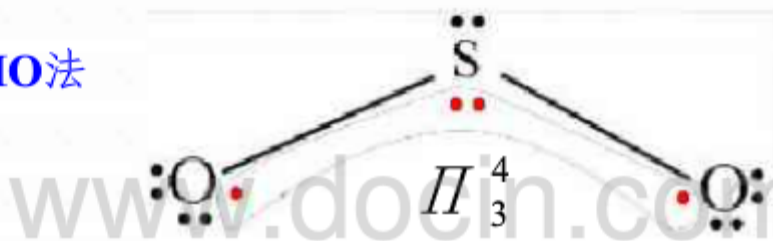
SO_2 SeO_2 TeO_2 酸性、还原性减弱，氧化性增强

既是氧化剂，又是还原剂，能发生歧化反应



分子构型 V型结构,与 O_3 、 NO_2^- 类似

MO法

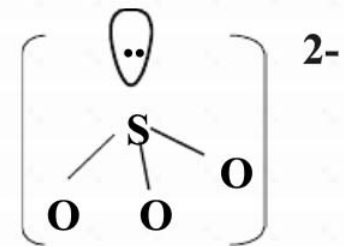


中心S原子 sp^2 杂化

SO_3^{2-} 结构

三角锥形, sp^3 杂化,

$\text{O} \rightarrow \text{S}$, $\text{p} \rightarrow \text{d}$ 反馈 π 键



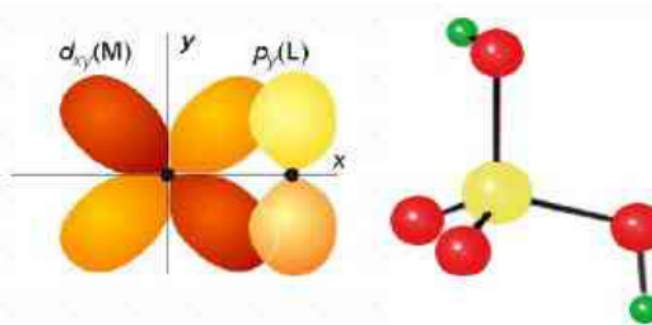
[+6] O.S.



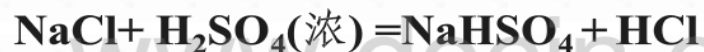
S: sp^3 杂化

σ 键+(p-d) π 反馈键

分子间氢键

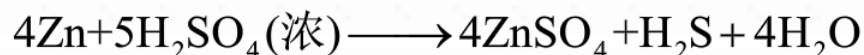
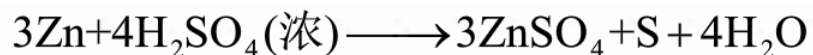


- 难挥发、二元强酸 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-2}$

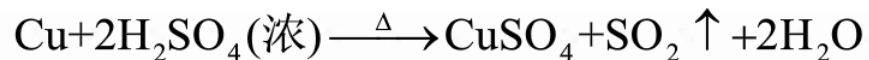


- 强吸水性,干燥剂 与水形成恒沸物, H_2SO_4 与水形成氢键
- 强氧化性 标准状态下 H_2SO_4 氧化性不强

- 与活泼金属反应

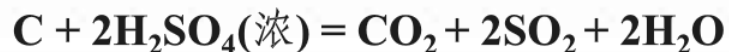


- 与不活泼金属反应



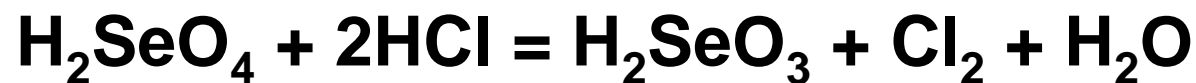
Fe、Al遇冷的浓 H_2SO_4 发生“钝化”现象,表面形成一层致密的氧化膜,受热则继续反应。

- 与非金属反应



[+6] O.S. $\text{SeO}_3, \text{TeO}_3$

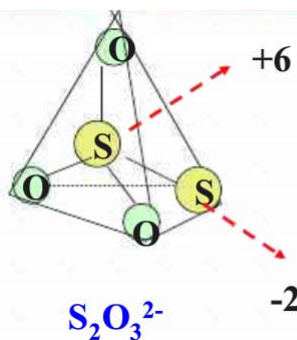
$\text{H}_6\text{TeO}_6, \text{SeO}_4^{2-}$ 的氧化性比 H_2SO_4 强



H_2SeO_4 — HCl 的混合液可溶解金和铂

含氧酸	分子式	形成	结构特点
硫酸	H_2SO_4	母体	sp^3 杂化
硫代硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3^*$	S代O	硫代
焦硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2 H_2SO_4 脱 H_2O	氧桥
连二硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6^*$	-OH被 $-\text{SO}_2(\text{OH})$ 取代	硫链

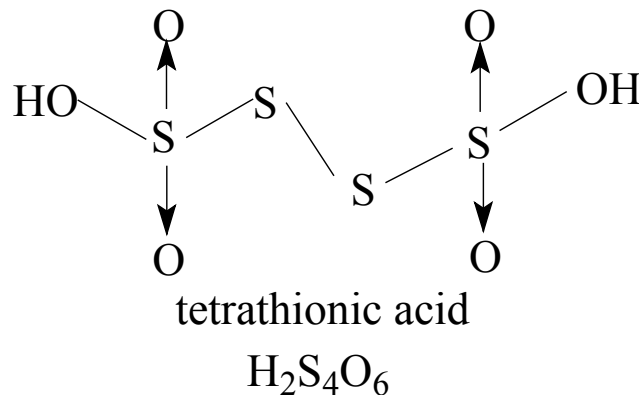
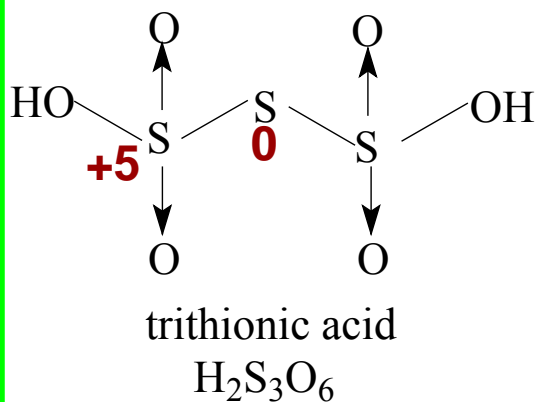
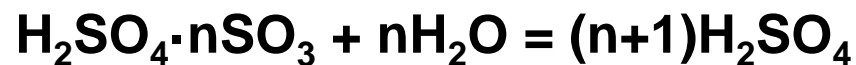
结构



四面体构型
S为 sp^3 杂化

SO_3 溶于浓 H_2SO_4 中时，产生 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ 多硫酸，其中最重要的是 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 焦硫酸。

H_2SO_4 ， $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ， $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ， $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ 的混合物称为发烟硫酸。



	N	P	As	Sb	Bi
原子半径					
离子半径	————→	增大, 金属性增强			
电离能	————→	减小			
电负性	————→	减小			
元素氧化数	-3, -2, -1 +1, +2, +3 +4, +5	-3, +1 +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5	+3, +5

该族元素价电子为 ns^2np^3 ，其最高氧化数可达+5。对Bi原子，出现了充满的4f和5d能级，f、d电子对原子核的屏蔽作用较小，6s电子又有较大的钻穿作用，故使6s能级显著降低，从而使6s电子成为“惰性电子对”而不易参加成键，常显示出+3氧化态。

N的三个成单电子和一个孤电子对，致使其具有以下成键特征：

1. 形成离子键

和碱金属、碱土金属作用生成 N^{3-} 的离子型固体化合物，但不稳定，遇水水解。

2. 形成共价键

- 1)、 sp^3 杂化形成三个共价单键，保留一对孤对电子， NH_3 ；
- 2)、 sp^2 杂化形成一个双键和一单键，保留一对孤对电子， Cl-N=O ；
- 3)、 sp 杂化形成一个三键， N_2 和 CN^- ；
- 4)、 $2s$ 中的一对电子参与形成大 π 键，形成+5氧化

3. 形成配位键

N_2 和许多氮化合物含孤对电子，可以向金属离子配位，如： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 。

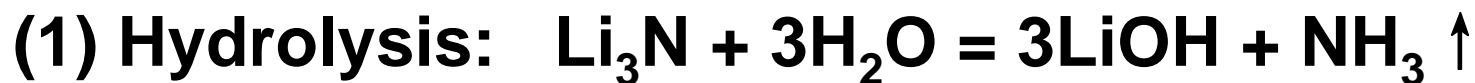
N₂的MO表示式： $k\sigma_{2s}(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_z)^2$

B.O.=3，显得格外稳定。

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**N₂**变成含氮化合物。

许多氮化物的 $\Delta H_f^0 > 0$ （吸热），而 $\Delta S < 0$ （ $\Delta n(g) < 0$ ），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。

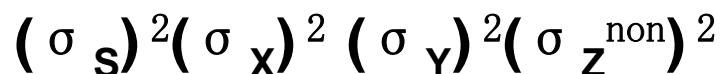
Na₃N	Mg₃N₂	AlN	Si₃N₄	P₃N₅	S₃N₄	Cl₃N
basic		amphoteric		acidic		



Liquid ammonia:

强的离子化溶剂

a. 氨的分子轨道式



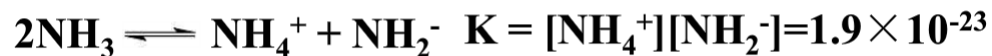
b. 自偶电离 $2\text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
acid base

NH_4Cl 、 NH_4NO_3 在液氨中为强酸，

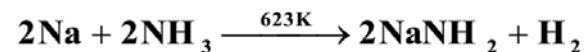
KNH_2 、 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 在液氨中为强碱

$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ 为amphoteric

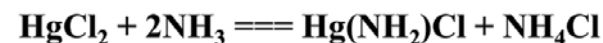
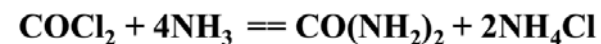
液态 NH_3 作溶剂和 H_2O 有很多相似之处，如：



NH_3 中H被其它原子或基团取代：



其二： $-\text{NH}_2$ 取代其它基团或原子（氨解反应）



氨解反应：

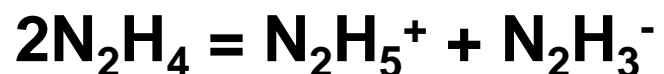


[-2] O.S.

N_2H_4 (hydrazine 或 diamide) 肼、联氨

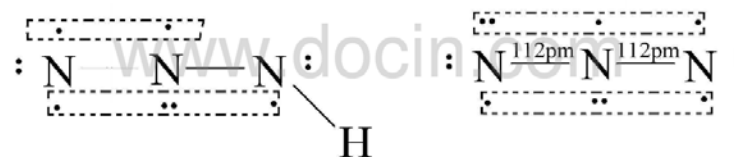
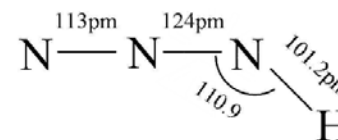
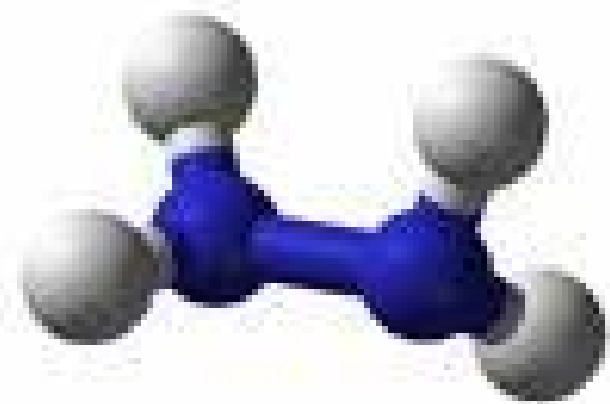
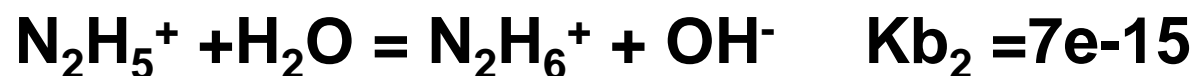
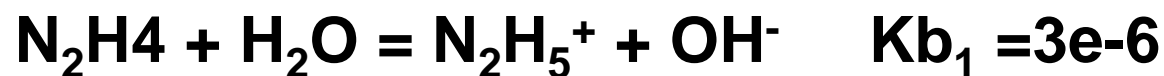
$\mu \neq 0$: 结构不对称

自偶电离



$$K = 2 \times 10^{-25}$$

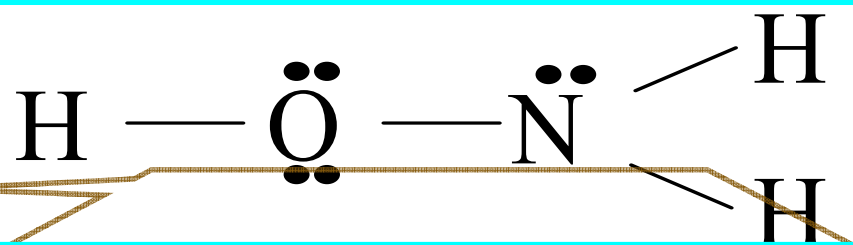
二元弱碱



现在开始进入新的课程内容

3. [-1] O.S. NH_2OH 羟氨 (hydroxylamine)

(1) Structure:



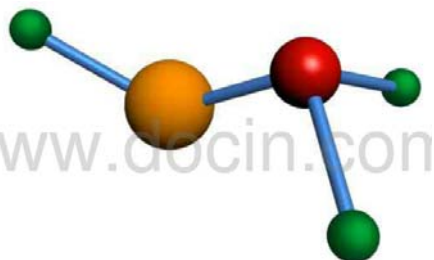
(2) Preparation:



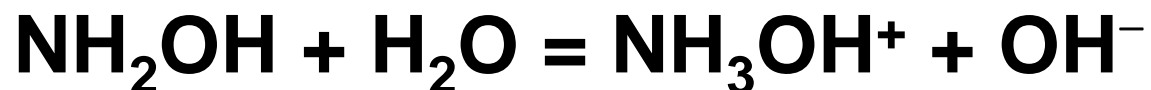
即电解中产生的[H]来还原 HNO_3

(3) Properties:

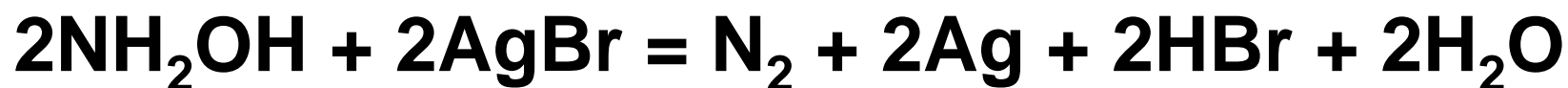
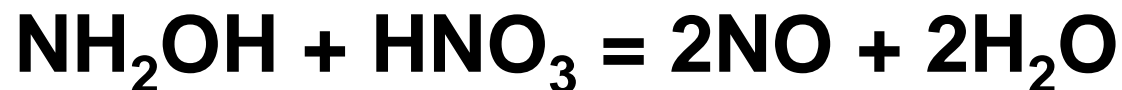
a. 羟氨是不稳定的白色固体，在 15°C 左右发生热分解： $3\text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



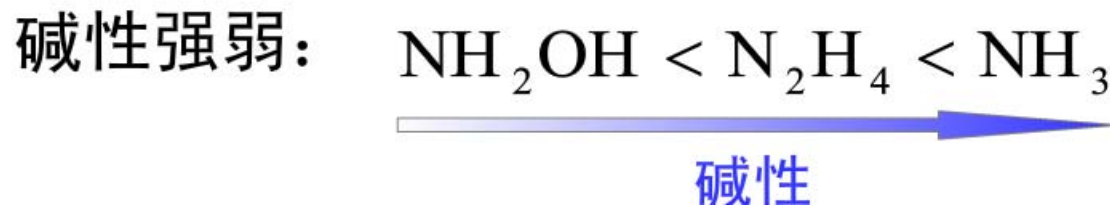
c. 羟氨是一元碱，碱性小于氨($K_b = 9.1 \times 10^{-9}$)，其水溶液稳定



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



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。



N_2 不活泼，多种原因：

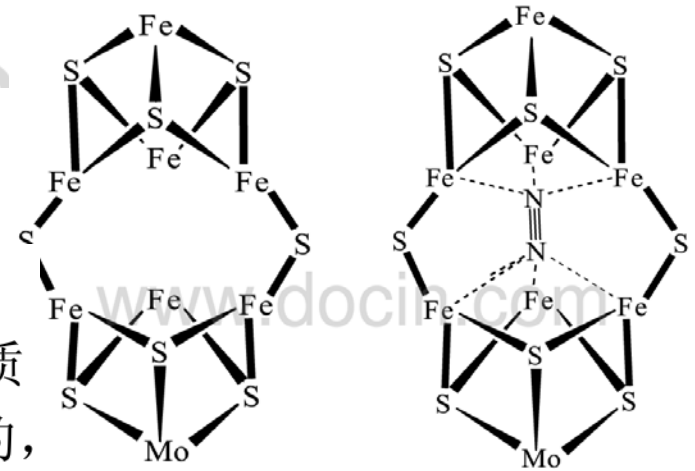
- 1)、 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键强度大，断裂需要高活化能；
- 2)、 N_2 分子中，**HOMO**和**LUMO**之间的间隙大，使分子不容易发生简单的电子转移氧化还原过程；
- 3)、 N_2 的极化率低，难以形成亲电和亲核取代反应中常常涉及的那种高极性过渡态。

室温只有少数几种强还原剂可以将电子转移到 N_2 分子上，使 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键断裂，如 H_3N 。一般还原剂则将 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键断裂，要强反应条件，如 Mg_3N_2 。

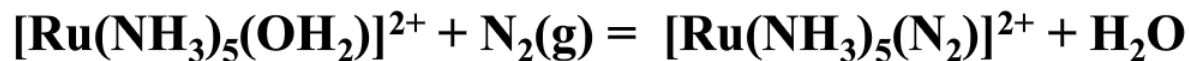
人们合成 NH_3 ，高温、高压、**Fe**催化剂，设备昂贵，因此需要寻求更经济的替代方法。一些植物的根瘤菌在室温常压下能将 N_2 转化为 NH_4^+ ，(固氮酶)研究是当今重大研究课题之一。

至今人们不了解固氮机理的详情，但已知固氮酶涉及**Fe-S**和**Fe-Mo-S**蛋白。生物化学家和无机化学家已取得了一些突破，如获得了辅酶**MoFe₇S₈**的晶体结构。电子转移体系中常常涉及这种原子簇，而且在连续的电子转移中簇骨架不变。

X射线结构表明**Mo-Fe-S**簇具有一敞开的部位，**N₂**的还原似乎发生在虚线联结部位，**N₂**被还原时与质子相结合。人们对该过程的了解只能算是极为肤浅的，实际上还不知道**N₂**是否是以这种奇特的方式键合的。



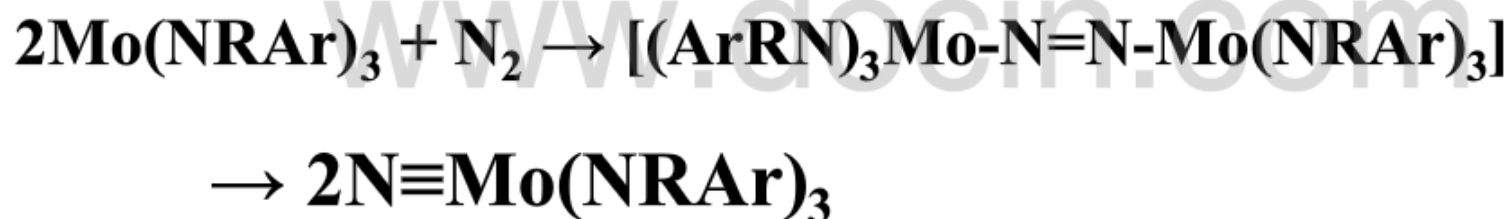
无机化学家制备成功了一些双氮配合物，但完全不同于人们为生物分子建议的结构



此配合物中 N_2 以末端配位，和 N_2 相比，此配合物中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 变化是很小的，然而 N_2 分子配位于还原性更强的中心金属时 $\text{N}-\text{N}$ 键被显著拉长。这是金属电子密度反馈至 N_2 的反键 π 轨道引起的。虽然至今尚未发现还原 N_2 的新催化剂，但希望很大。如：



美国**MIT**最近取得了一项新突破。在常压低于室温的条件下可以使**N₂**与三配位**Mo(III)**配合物**Mo(NRAr)₃**配位，在甲苯和乙醚溶液中反应得到**N³⁻**配位的配合物。



4. 氮的氧化物 (The oxides of nitrogen)

N_2O (dinitrogen oxide)

NO (nitrogen monoxide)

N_2O_3 (dinitrogen trioxide)

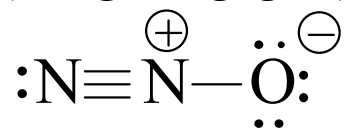
NO_2 (nitrogen dioxide)

N_2O_5 (dinitrogen pentoxide)

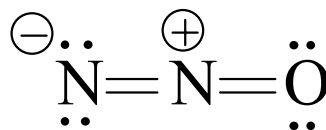
+1 \rightarrow +5

(1) Structure:

a. (laughing gas):

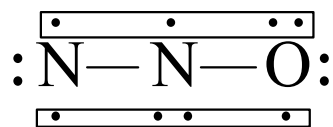


sp杂化



共振结构式

Lewis 结构



共轭结构式

两个 σ 键, 两个 Π_3^4

中性氧化物, 能溶于水, 但不与水作用

内源性气体信使：NO, CO, H₂S

sp杂化

b. NO 一个 σ 键，一个 π 键，一个三电子 π 键

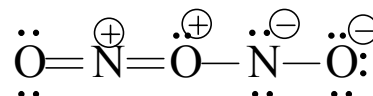
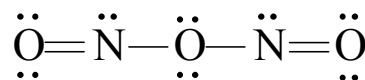


是单电子分子，其分子轨道式为： $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 (2\pi)^1$

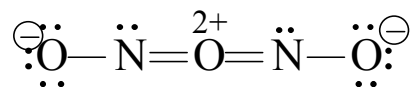
反应时较易失去此电子，形成 NO^+ （亚硝酰离子 nitrosyl）

微溶于水，但不与水反应，有顺磁性

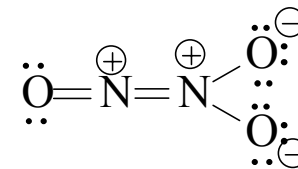
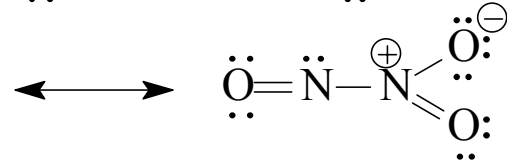
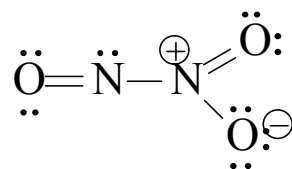
c. N₂O₃: Lewis 结构:



(不稳定)

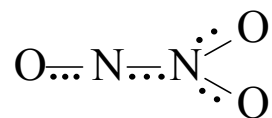


(不稳定)

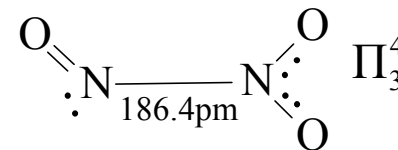


(不稳定)

实际结构:



四个 σ 键，一个 Π_5^6 ，或者

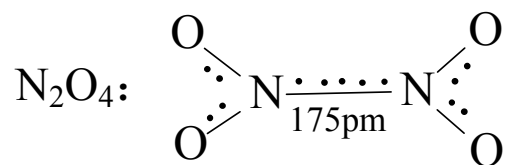
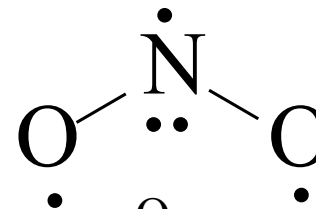


sp²杂化

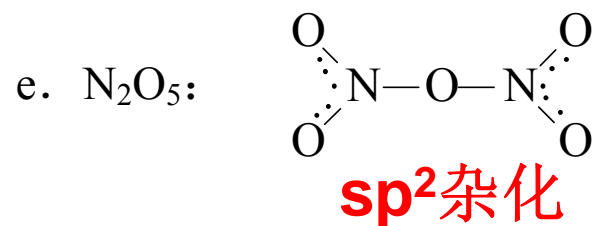
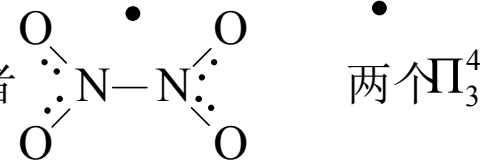
酸性氧化物，亚硝酸的酸酐，NO₂和NO缩合

顺磁性，易溶于水，与水反应，生成硝酸、亚硝酸或盐

d. NO_2 : V型 两个 σ 键，一个 Π_3^4 ， $\angle\text{ONO} = 134^\circ$



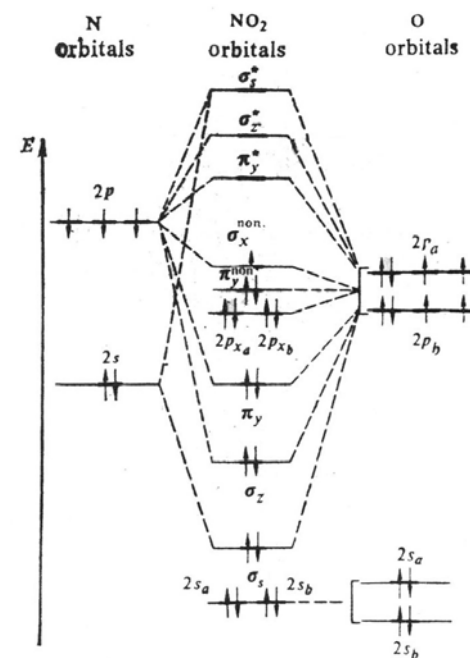
五个 σ 键，一个 Π_6^8 ， 或者 sp^2 杂化



六个 σ 键，两个 Π_3^4

sp^2 杂化

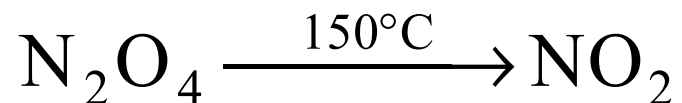
溶于水生成硝酸
强氧化剂



(2) Properties:

a. N_2O_3 (蓝色液体, 低温下稳定) $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$, 是 HNO_2 的酸酐, 极易分解为 NO 、 NO_2

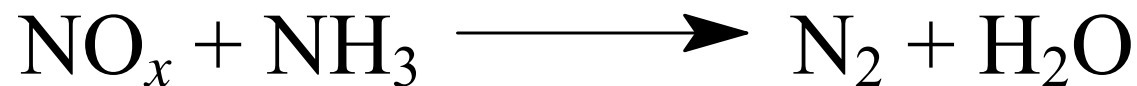
b. NO_2 易聚合成无色 N_2O_4 , 即 NO_2 的单电子占有 σ 轨道, 低于 21.15°C 完全转化成 N_2O_4



c. N_2O_5 其固体由 NO_2^+ , NO_3^- 构成, 易爆炸 ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$), 溶于水生成硝酸。

氮的氧化物中除的**N₂O**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**NO₂**，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**NH₃**。



酸雨（pH值小于5.6）



A smoggy day in Atlanta town. NO_x 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 (NO_x), 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.光化学反应中生成的臭氧、醛、酮、醇、PAN等统称为光化学氧化剂，以臭氧为代表，所以光化学烟雾污染的标志是臭氧浓度的升高

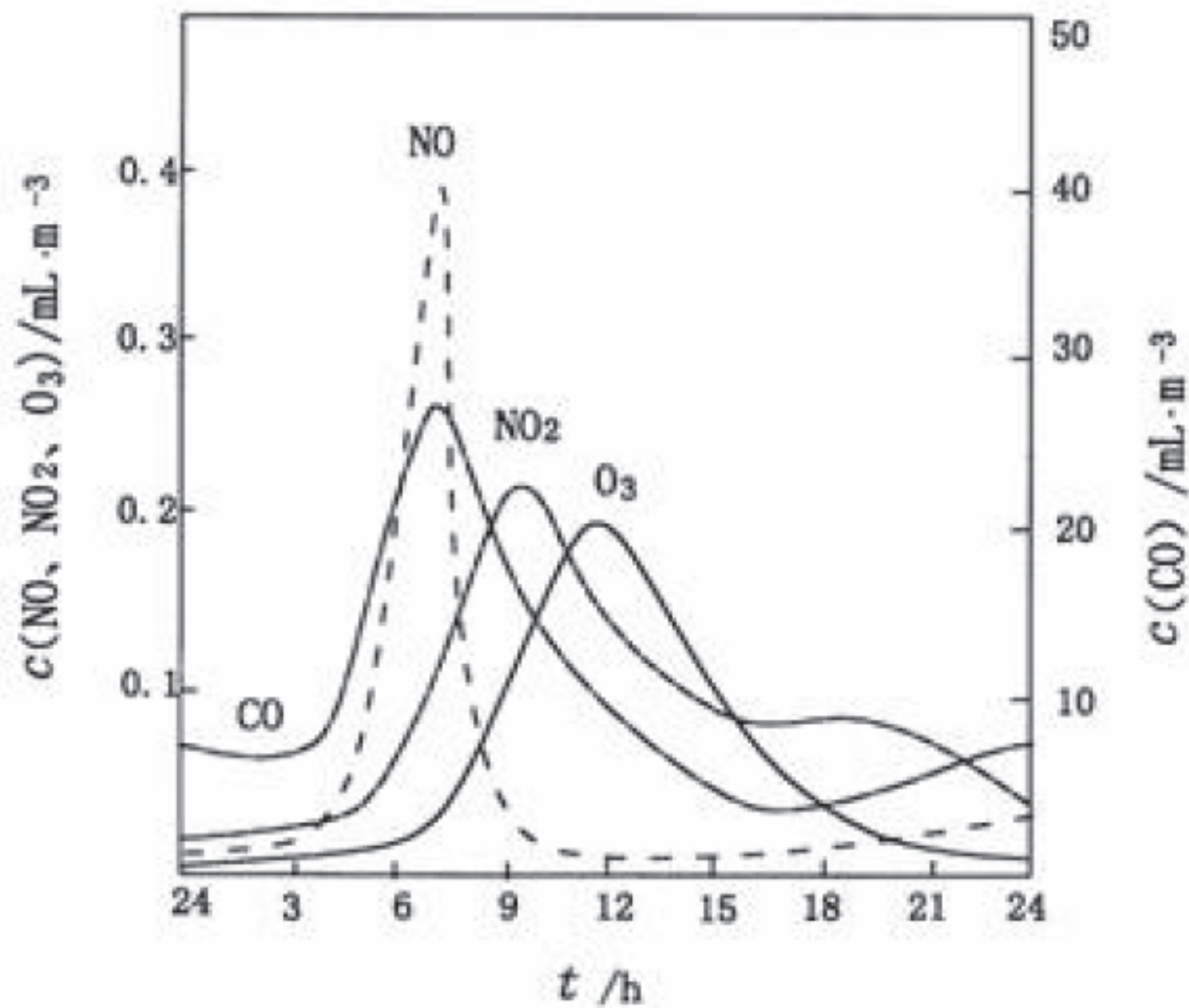


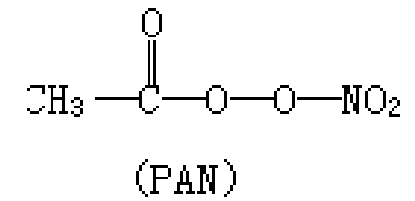
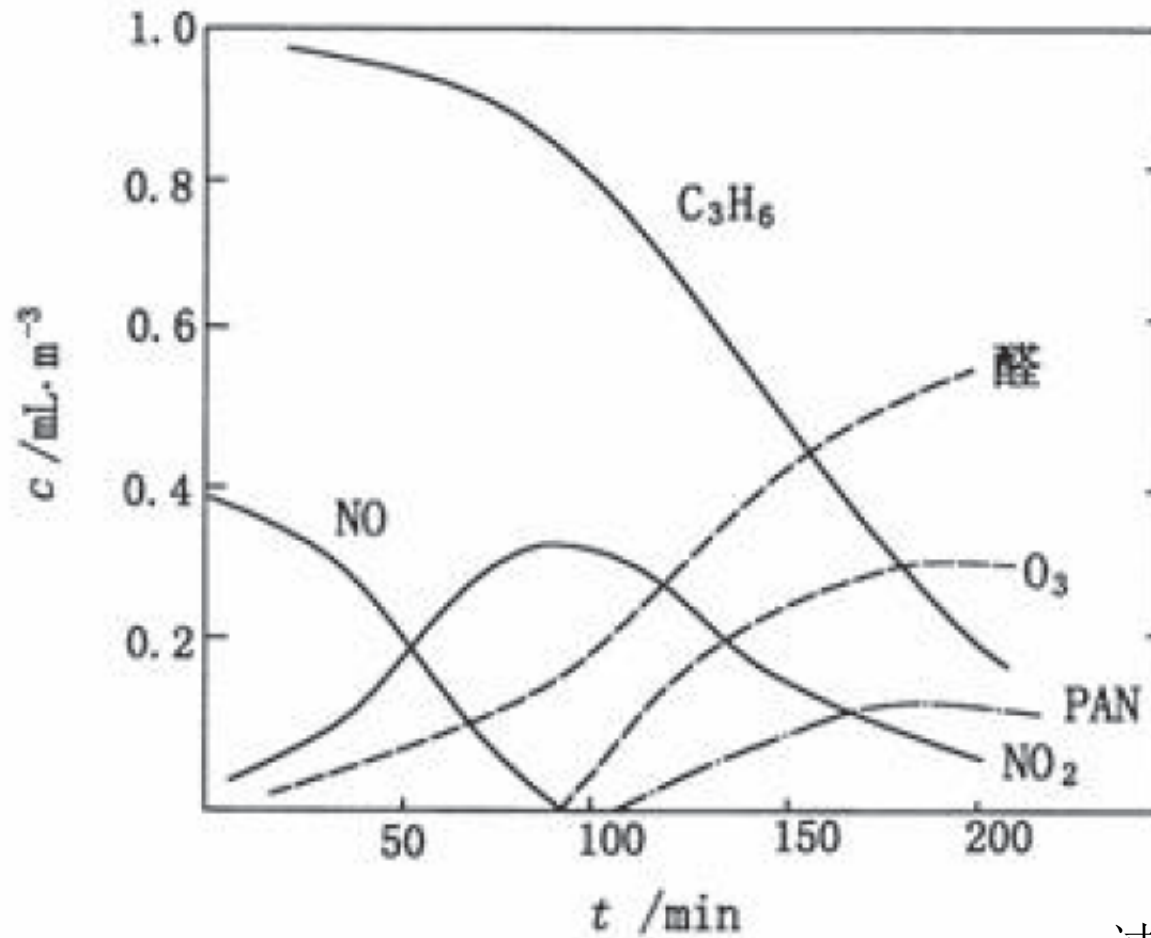
*London, December 1952, when
an estimated
4,000 people died from a four-
day smog event*



光化学烟雾 —— 光化学烟雾形成的机理







过氧乙酰硝酸酯 (PAN)

C₃H₆、NO空气混合物在紫外线照射下的浓度变化(引自 Agnew ,1968)

PM2.5即细颗粒物。细颗粒物又称细粒、细颗粒、**PM**。细颗粒物指环境空气中空气动力学当量直径小于等于**2.5**微米的颗粒物。它能较长时间悬浮于空气中，其在空气中含量浓度越高，就代表空气污染越严重。虽然**PM2.5**只是地球大气成分中含量很少的组分，但它对空气质量和能见度等有重要的影响。与较粗的大气颗粒物相比，**PM2.5**粒径小，面积大，活性强，易附带有毒、有害物质（例如，重金属、微生物等），且在大气中的停留时间长、输送距离远，因而对人体健康和大气环境质量的影响更大。

2013年2月，全国科学技术名词审定委员会将**PM2.5**的中文名称命名为细颗粒物。细颗粒物的化学成分主要包括有机碳（**OC**）、元素碳（**EC**）、硝酸盐、硫酸盐、铵盐、钠盐（**Na+**）等。

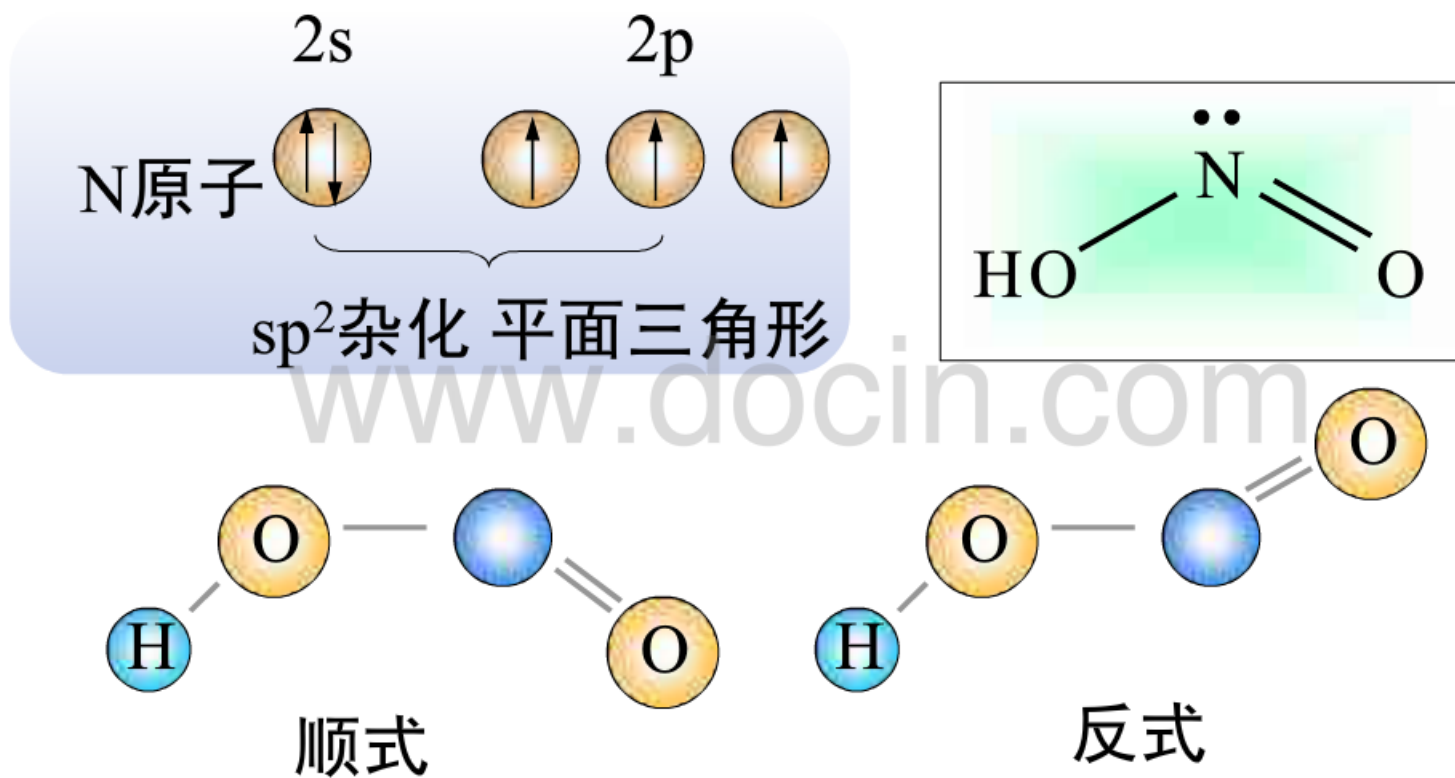
人为源包括固定源和流动源。固定源包括各种燃料燃烧源，如发电、冶金、石油、化学、纺织印染等各种工业过程、供热、烹调过程中燃煤与燃气或燃油排放的烟尘。流动源主要是各类交通工具在运行过程中使用燃料时向大气中排放的尾气。

PM2.5可以由硫和氮的氧化物转化而成。而这些气体污染物往往是人类对化石燃料（煤、石油等）和垃圾的燃烧造成的。在发展中国家，煤炭燃烧是家庭取暖和能源供应的主要方式。没有先进废气处理装置的柴油汽车也是颗粒物的来源。燃烧柴油的卡车，排放物中的杂质导致颗粒物较多。

二氧化硫、氮氧化物以及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。

5. 亚硝酸 (Nitrous acid) 及其盐 (Nitrite)

⇒ 结构



(1) Preparation:



(2) Properties:

a. 它是一种弱酸 $\text{NO}(\text{OH})$ $K_a=5\text{e-}4$

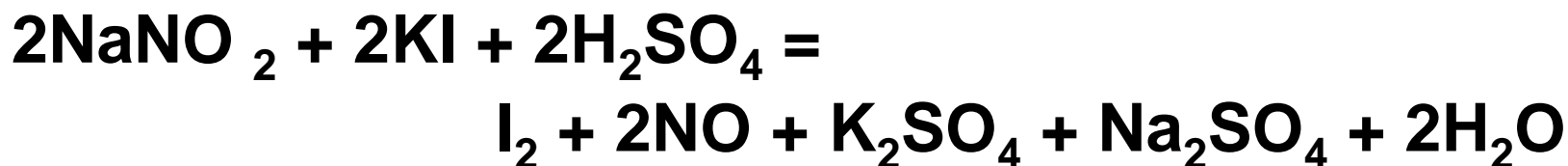
b. 在 H^+ 条件下, HNO_2 发生歧化



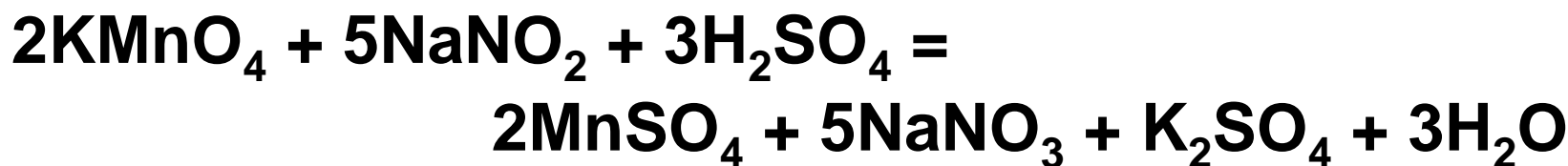
在 OH^- 条件下, NO_2^- 不发生歧化



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, 依所用还原剂的不同, 可能为 NO , N_2O , NH_2OH , N_2 或 NH_3 , 但以 NO 最为常见



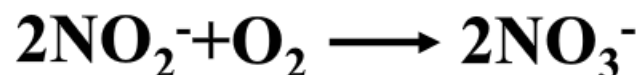
鉴定 NO_2^- 离子



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

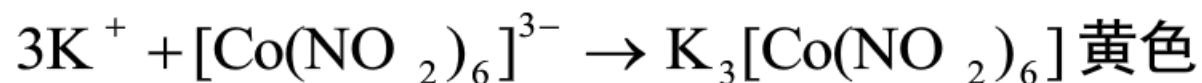
例如: NO_2^- 在稀溶液中可氧化 I^- 离子, 但 NO_3^- 不能
 NO_2^- 可氧化血红蛋白中的亚铁

亚硝酸盐的还原性：



性质四：亚硝酸盐的配位性

易形成配位化合物：



此反应用于鉴定 K^+ 离子

性质五：亚硝酸盐的热稳定性

具有很高的热稳定性，有毒，是致癌物质。

亚硝酸盐，一类无机化合物的总称。主要指亚硝酸钠，亚硝酸钠为白色至淡黄色粉末或颗粒状，味微咸，易溶于水。外观及滋味都与食盐相似，并在工业、建筑业中广为使用，肉类制品中也允许作为发色剂限量使用。由亚硝酸盐引起食物中毒的机率较高。食入**0.3~0.5**克的亚硝酸盐即可引起中毒甚至死亡。

亚硝酸盐能使血液中正常携氧的低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，因而失去携氧能力而引起组织缺氧。亚硝酸盐是剧毒物质，成人摄入**0.2—0.5**克即可引起中毒，**3**克即可致死。亚硝酸盐同时还是一种致癌物质，据研究，食道癌与患者摄入的亚硝酸盐量呈正相关性，亚硝酸盐的致癌机理是：在胃酸等环境下亚硝酸盐与食物中的仲胺、叔胺和酰胺等反应生成强致癌物**N**-亚硝胺。亚硝胺还能够透过胎盘进入胎儿体内，对胎儿有致畸作用。

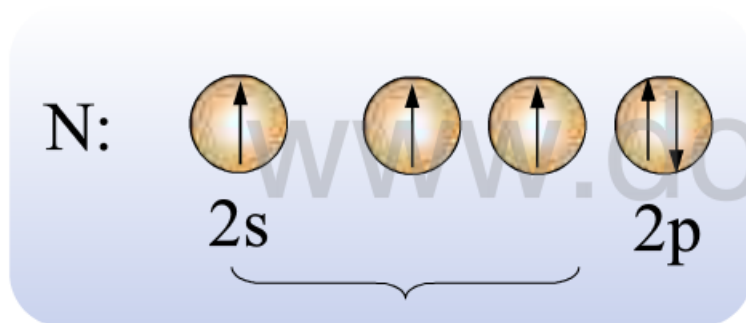
100年来，科学家认为亚硝酸盐没有任何益处，但是今天，科学家却发现了它的价值所在。据美国全波广播公司**9月5**日报道，在研究一种与亚硝酸盐相关的化合物——氧化一氮时，马克**T**格拉德温博士和心脏病专家理查德-坎农博士意外发现了亚硝酸盐的药用价值。氧化一氮可以扩张血管，进而增加血液流量，但无法用作药物。不过，经常被用作食品防腐剂的亚硝酸盐却有着和氧化一氮相似的功效，而且可以入药，所以两位科学家想到了亚硝酸盐。

随后，科学家进行了临床试验。他们给健康的志愿者注入微量亚硝酸盐，结果志愿者体内血液流量增加了两倍，而当志愿者运动时，体内的亚硝酸盐含量马上直线下降，说明身体正在积极使用亚硝酸盐。所以，科学家认为，亚硝酸盐可以用作药物，用来治疗镰状细胞血症、心脏病、脑动脉瘤等和血液流量有关的疾病。

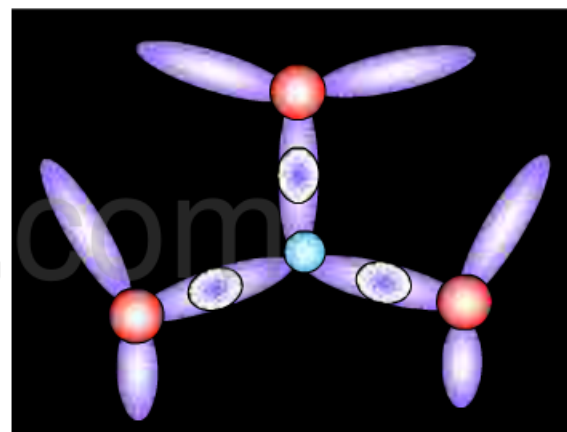
6. 硝酸 (Nitric acid) 及其盐 (Nitrate)

➔ 结构

N: sp^2 杂化, 平面三角形

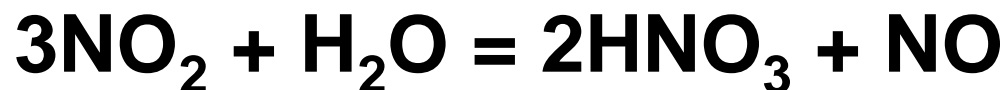
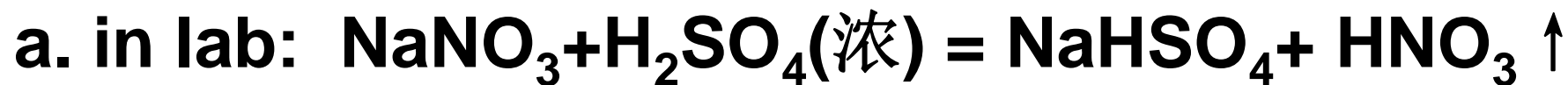


π $\frac{4}{3}$



HNO_3 分子电子云

(1) Preparation



c. in nature:



(2) Properties:

a. 受热，见光分解：

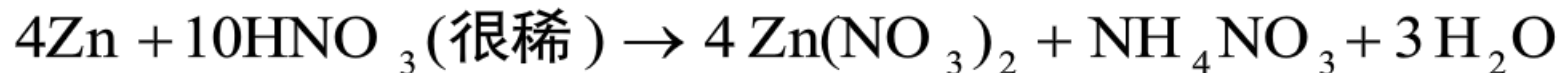
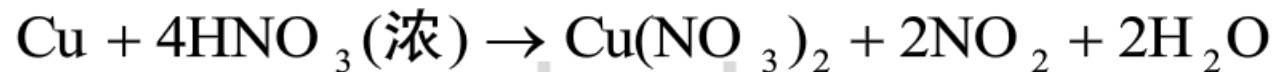


b. 钝化性：浓硝酸使铁、铝钝化

c. Oxidation:

浓硝酸与金属反应时，还原产物为 NO_2 。

硝酸几乎可以氧化所有的金属：



许多金属都能溶于**HNO₃**,



非金属中除**Cl₂**、**O₂**，稀有气体外，几乎都能同浓**HNO₃**反应：



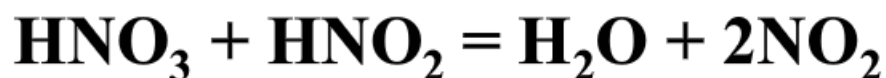
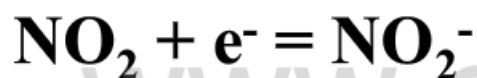
金属同浓**HNO₃**作用时，其还原产物多数为**NO₂**，但同非金属元素作用时还原产物往往是**NO**。

稀**HNO₃**的氧化性也较强，但弱于浓**HNO₃**。被氧化的物质不能达到最高氧化态，如**Hg²⁺**；

稀**HNO₃**的浓度不同，还原剂还原性不同，它们还原产物可能是**NO**、**N₂O**、**N₂**、**NH₄⁺**。

(可以认为先还原成**NO₂**，由于反应慢，**NO₂**产量不多，**3NO₂ + H₂O = 2HNO₃ + NO**进一步被还原)

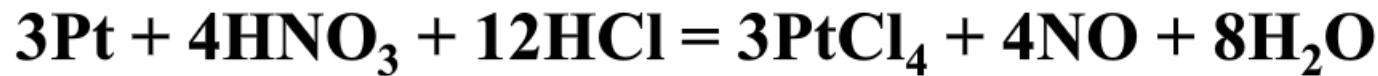
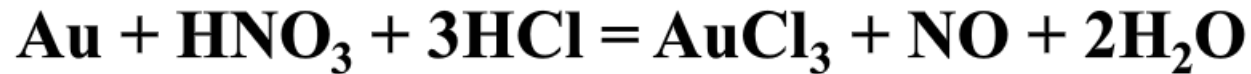
根据反应机理：**NO₂**起催化作用。



硝酸通过**NO₂**获得还原剂的电子，反应便被加速。



能溶解金和铂

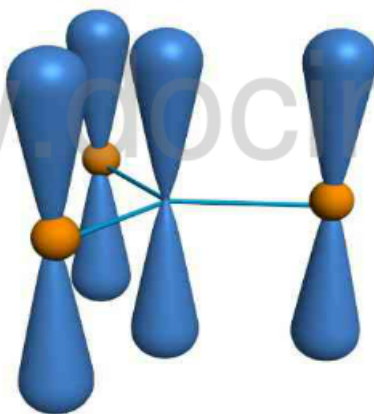
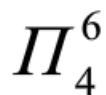
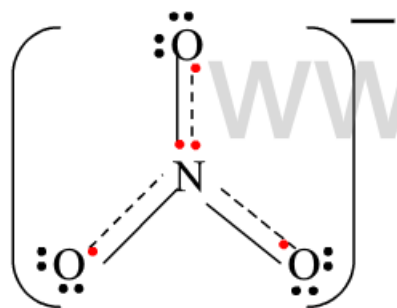
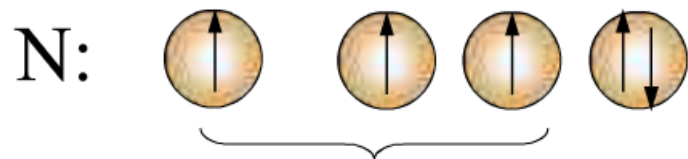


王水溶解Pt、Au的主要原因不是增强了王水的氧化能力，而是增强了金属的还原能力。

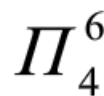
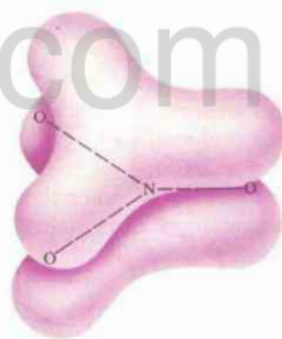
. 硝酸盐

➔ 结构

N: sp^2 杂化 平面三角形



4个p轨道



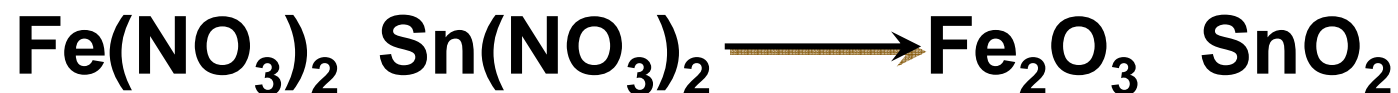
d. 热分解

(i) 在镁之前（不包括镁）：亚硝酸盐+O₂

(ii) Mg — Cu MO + O₂ + NO₂

(iii) Ag之后 M + O₂ + NO₂

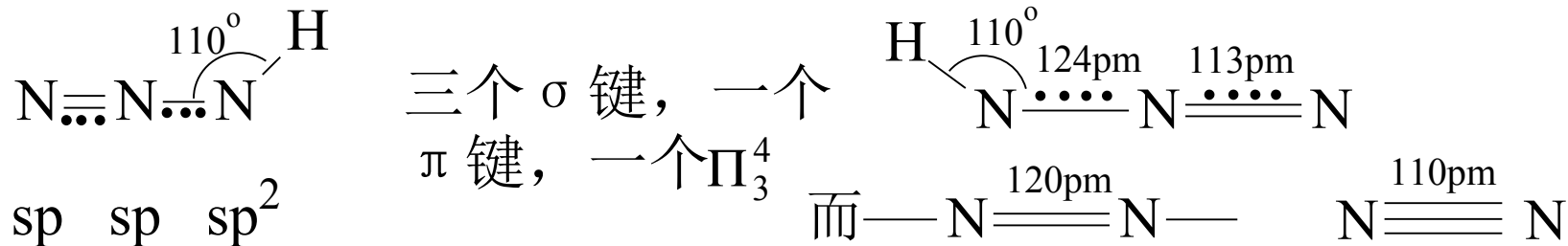
例外：



7. 叠氮酸 (hydrogen dinitride nitrate) 及其盐 (azide)

(1) Structure:

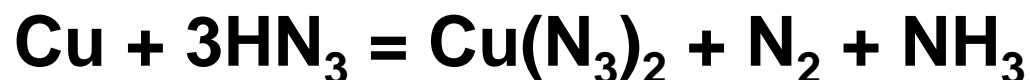
防腐剂



(2) Properties:

a. HN_3 是一种易爆炸的油状物, 在水中稳定, 一种弱酸

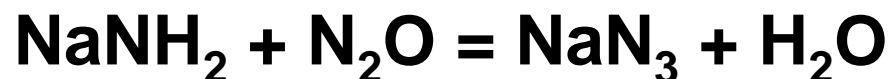
b. HN_3 的氧化性与 HNO_3 相似 $K_a = 2.8 \times 10^{-5}$

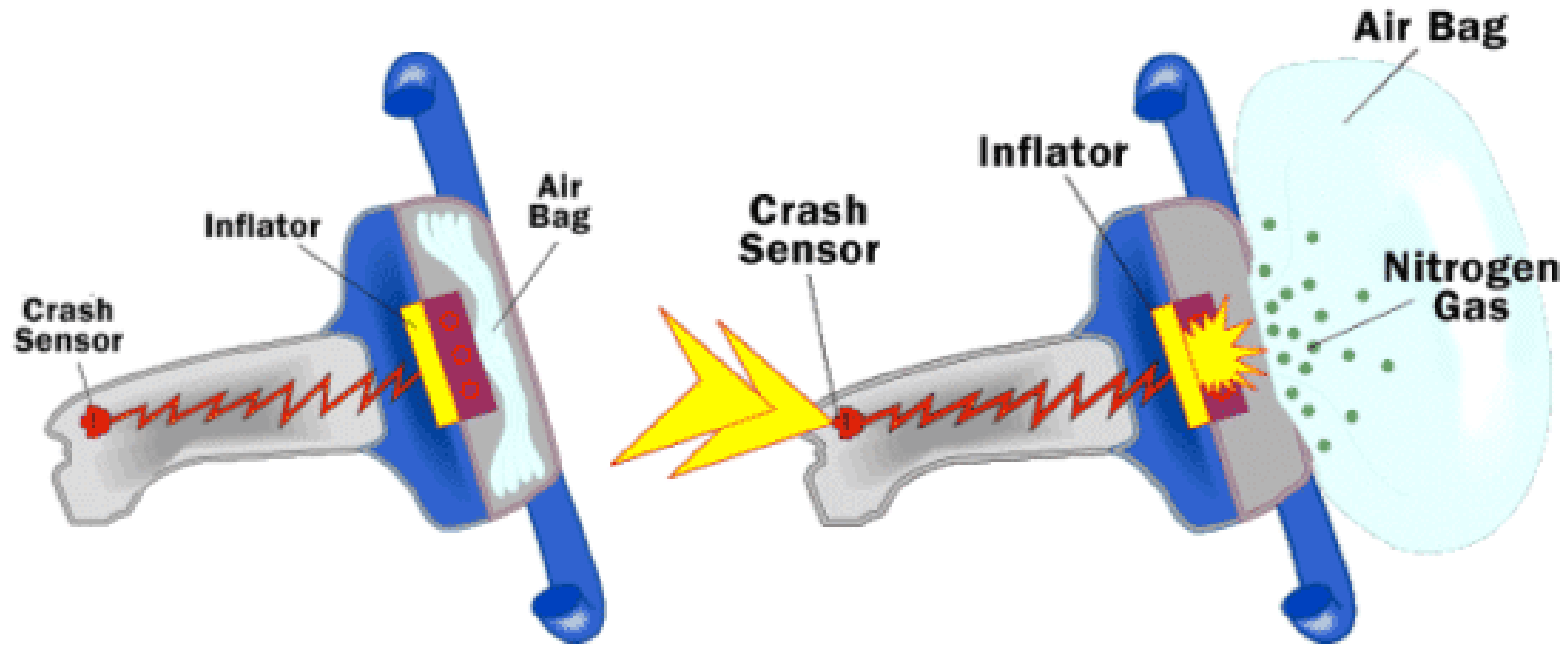


c. 歧化: $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} + \text{N}_2$ (Pt cat)

d. 热分解: $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 = \text{Pb} + 3\text{N}_2$, $2\text{HN}_3(\text{l}) = \text{H}_2 + 3\text{N}_2$

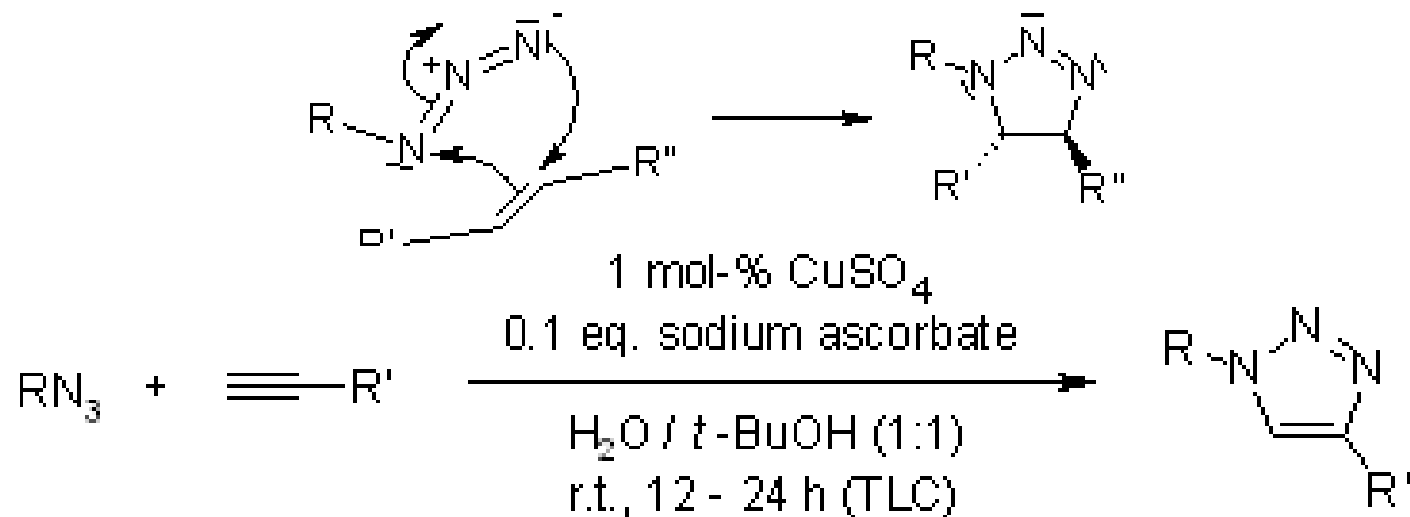
(3) Preparation: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O}$



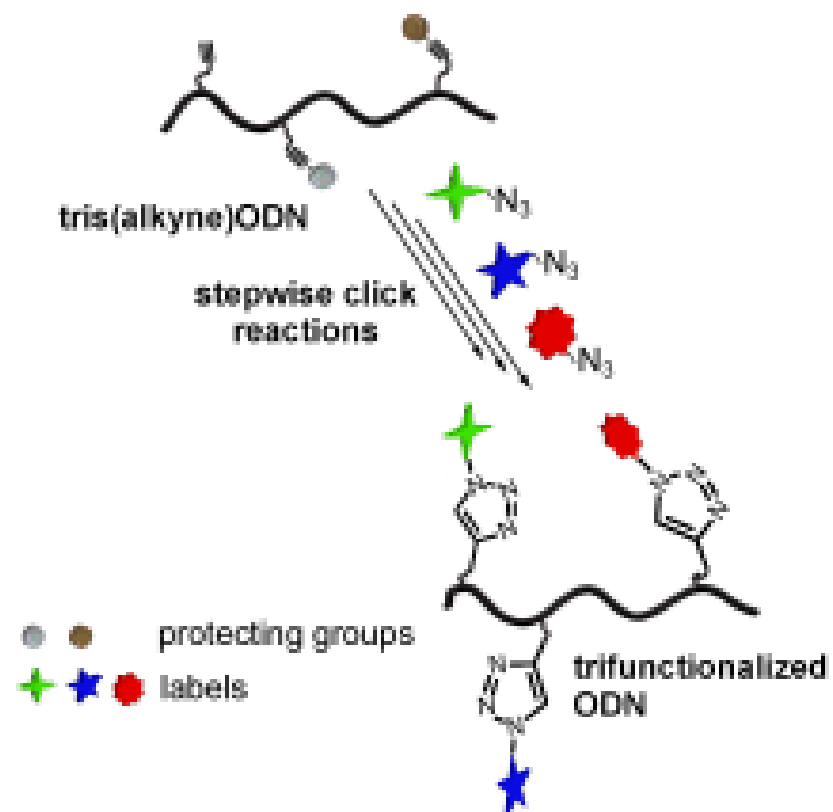


Airbag Chemistry





Click Chemistry



§ 13-2 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: $\text{P}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$, 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 不具有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？

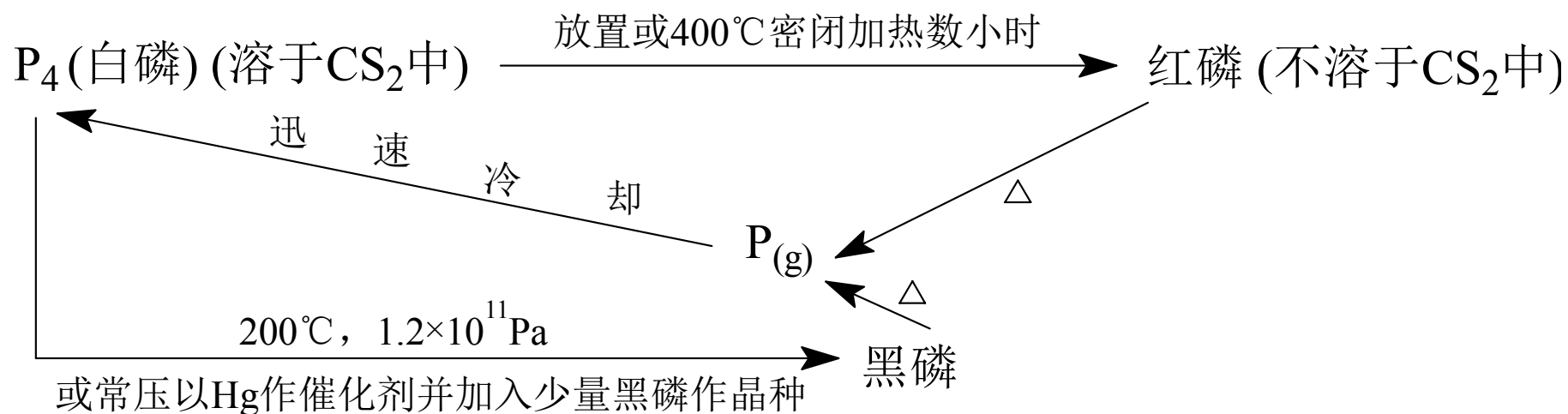
解释：除了都能形成 σ 配键外，**P**还有空的**d**轨道，可接受过渡金属反馈回来的电子对，形成反馈 π 键

2. 存在：在自然界以磷灰石，磷钙石(phosphorite): $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，氟磷灰石(fluorapatite): $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ，羟基磷灰石(hydroxyapatite): $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 存在。磷是动物体中的重要成份，骨头中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 形成矿物质部分，牙齿中含有 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ，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。

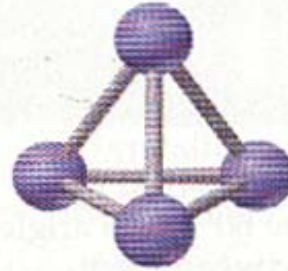
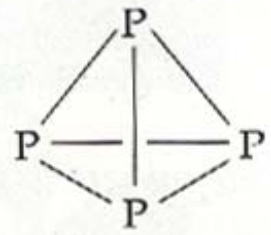
二、Simple substance

1. Allotropes:

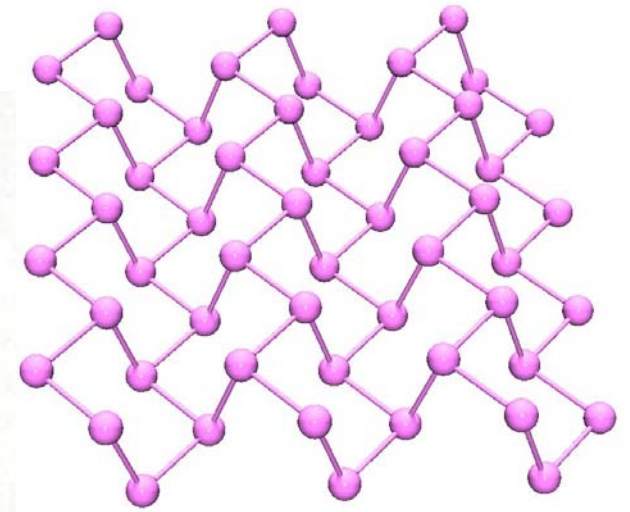
White、red and black



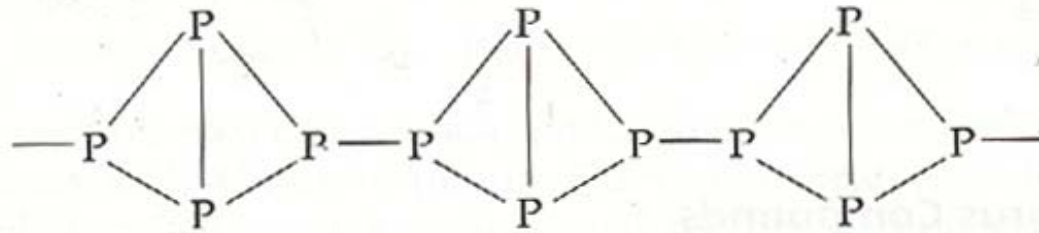
白磷的晶格点上是 P_4 分子，红磷的结构至今不清楚，有人认为红磷是 P_4 分子撕开一个键，把许多对成对三角形连接起来而形成的长链状巨大分子所组成 [\(如图\)](#)



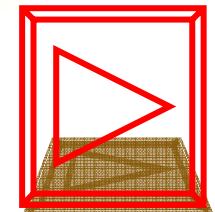
White phosphorus

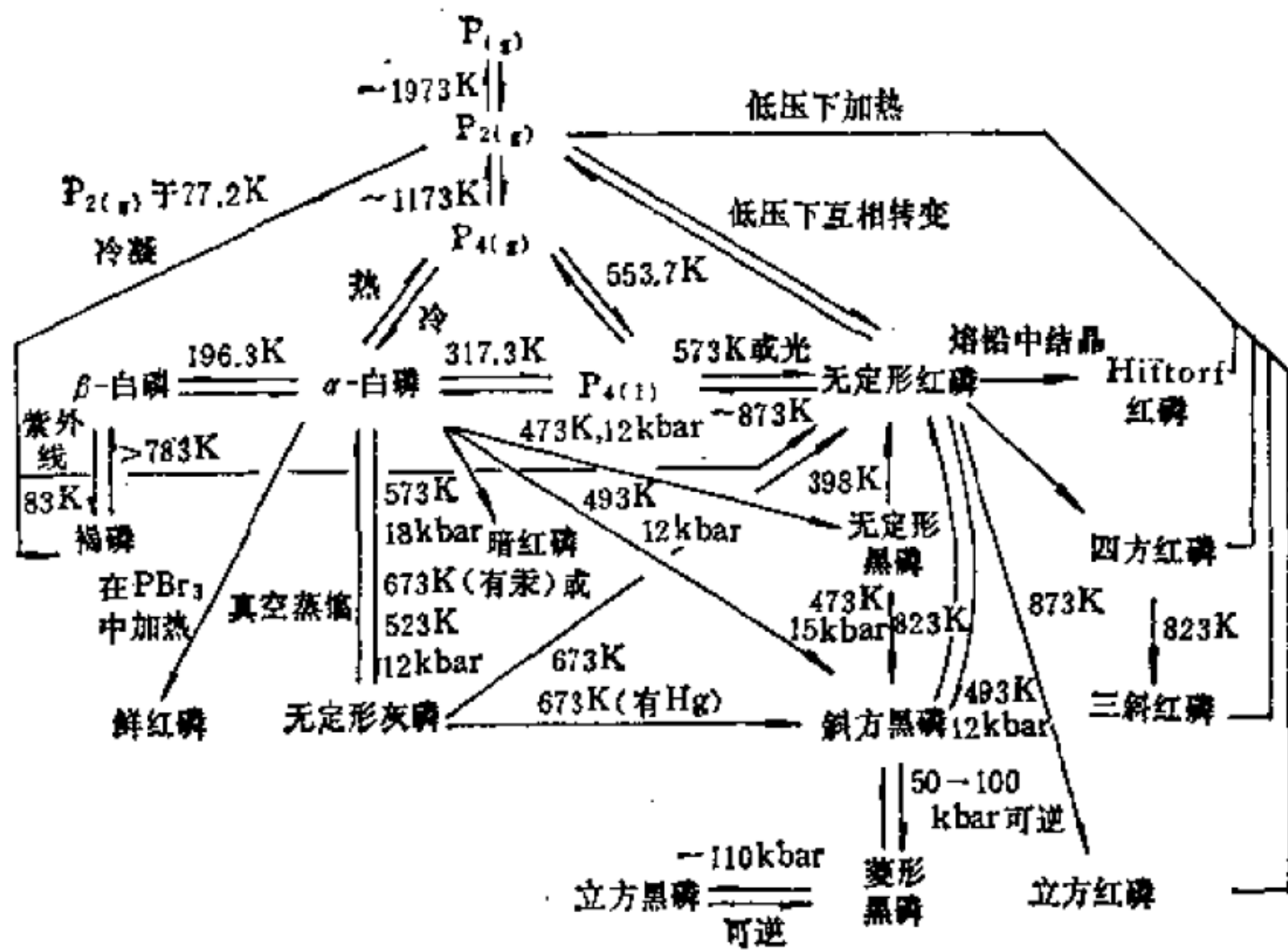


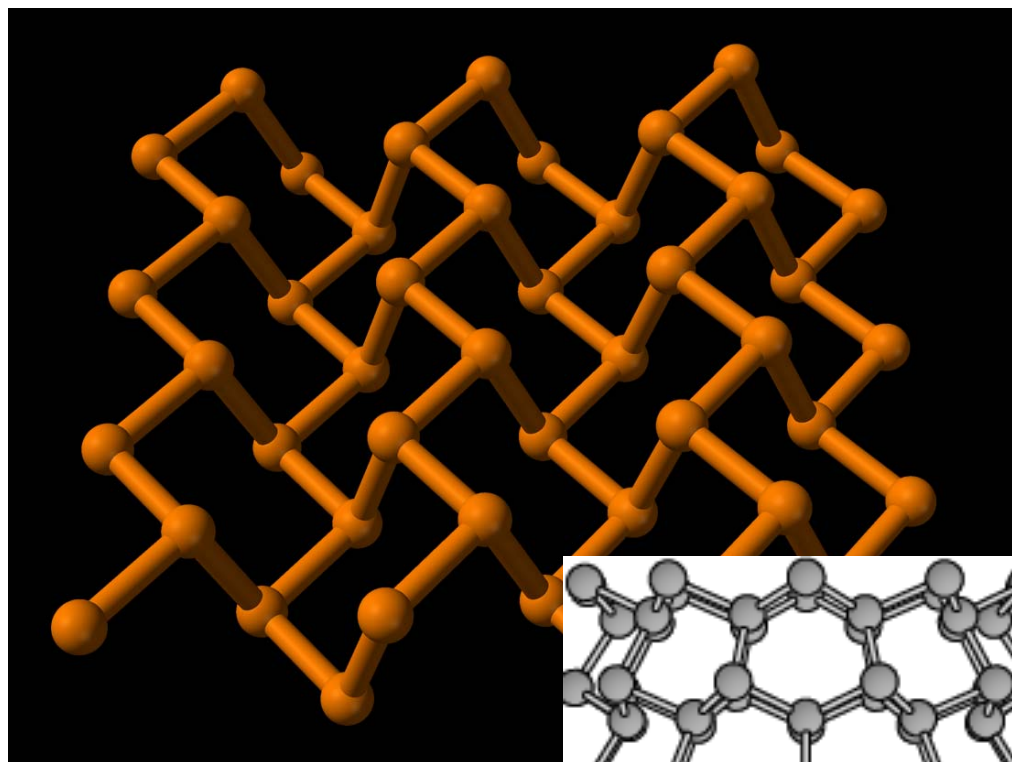
Black phosphorus



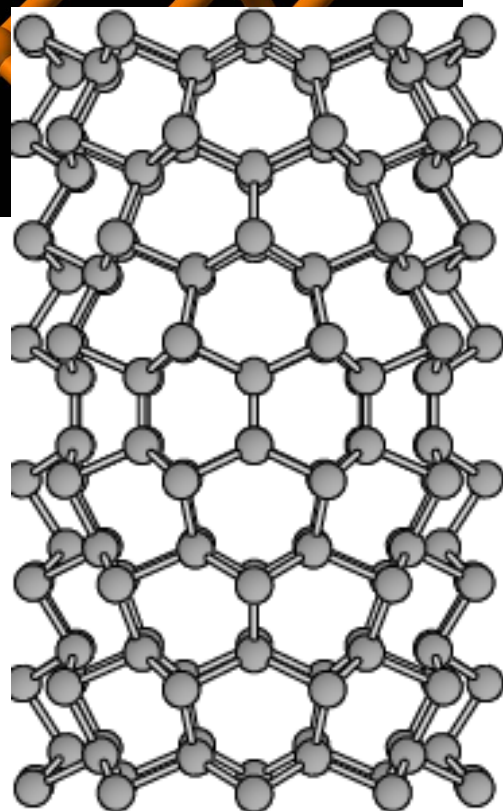
Red phosphorus

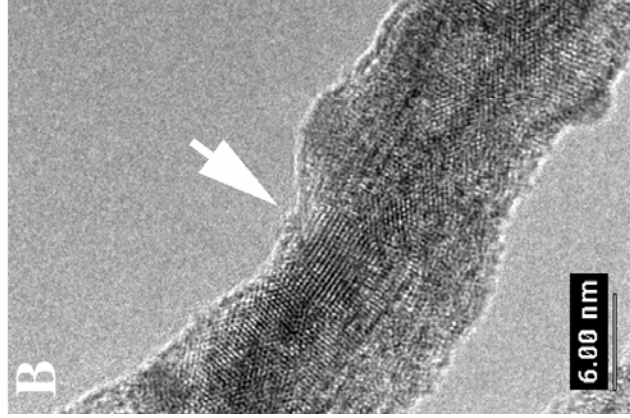
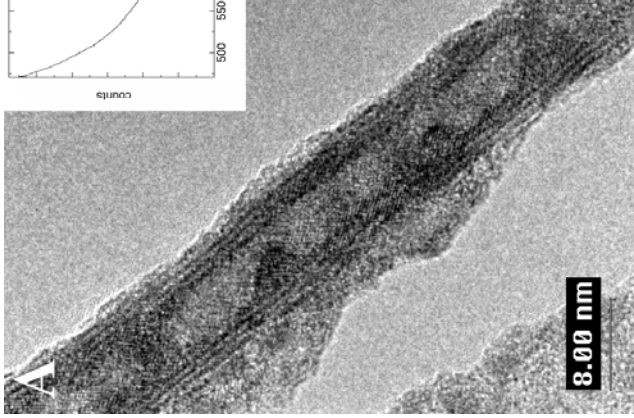
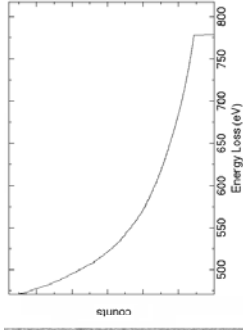
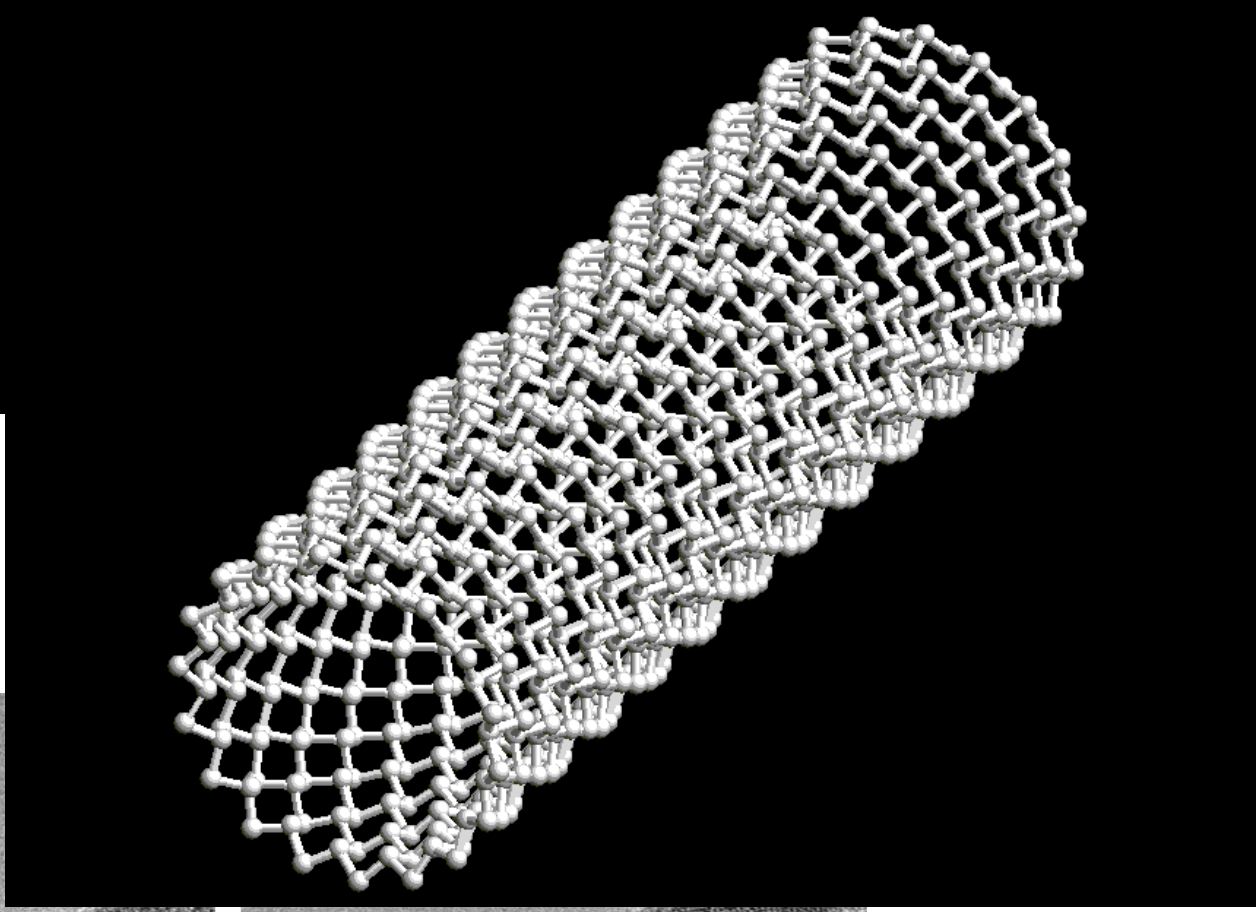
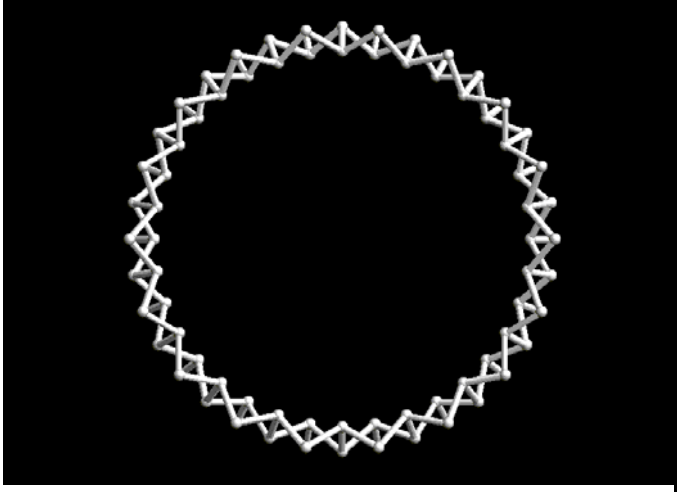






黑磷：具有石墨状的电子层结构，并有导电性，磷原子是以共价键互相连接成网状结构。





中国科大制备出二维黑磷场效应晶体管

2014-03-05

陈仙辉教授课题组与复旦大学张远波教授课题组合作，成功制备出了基于具有能隙的二维黑磷单晶（phosphorene）的场效应晶体管。

近日，我校微尺度物质科学国家室实验室和物理学院陈仙辉教授课题组在二维类石墨烯场效应晶体管研究中取得重要进展。研究组与复旦大学张远波教授、封东来教授和吴骅教授课题组通力合作，成功制备出具有几个纳米厚度的二维黑磷场效应晶体管。该研究成果以“Black phosphorus field-effect transistors”为题3月2日在线发表在《自然·纳米科技》杂志上。

单层原子厚度的石墨烯的发现标志着二维晶体作为一类可能影响人类未来电子技术的材料已经出现在世人面前。然而二维石墨烯的电子结构中不具备能隙，从而在电子学应用中不能实现电流的“开”和“关”，这就弱化了其取代计算机电路中半导体开关的用途。科学家们开始探索替换材料，希望可以克服石墨烯的缺陷，并提出了几种可能的替换材料，如silicene(单层硅)、germanene(单层锗)，但是这些材料在空气中都不稳定，不利于实际应用。进一步探索和表征具有新型功能且可实际应用的二维材料具有非常大的价值和挑战性。

针对上述挑战，陈仙辉教授课题组与复旦大学张远波教授课题组合作，成功制备出了基于具有能隙的二维黑磷单晶（phosphorene）的场效应晶体管。相对于其它的二维晶体材料，二维黑磷单晶材料更加稳定，但是其单晶在常压下不容易生长。近年来，在学校的大力支持下，陈仙辉教授课题组引进了高温高压合成设备。该课题组博士生叶国俊利用相关装置在高温高压的极端条件下成功生长出高质量的黑磷单晶材料，为实现二维黑磷单晶材料铺平了道路。随后，陈仙辉教授课题组与复旦大学张远波教授课题组合作，利用胶带进行机械剥落的方法从块状单晶中剥出薄片到具有一层热生长的二氧化硅的退化掺杂的硅晶片上，并在此基础上制备出场效应晶体管。当二维黑磷材料厚度小于7.5nm时，其在室温下可以得到可靠的晶体管性能，其漏电流调制幅度在 10^5 量级上，I-V特征曲线展现出良好的电流饱和效应。晶体管的电荷载流子迁移率还呈现出厚度依赖性，当二维黑磷材料厚度在10nm时，获得了最高的迁移率值 $\sim 1,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这些性能表明，二维黑磷场效应晶体管具有极高的应用潜力。另外，基于二维黑磷材料的晶体管同时还具有红外范围的直接带隙，这使得黑磷成为将来纳米电子和光电应用中的一个候选者。

相关工作得到国际学术界广泛关注，《自然》杂志发表了题为“Phosphorene excites materials scientists”的评论文章，对包括本工作在内的两篇二维黑磷场效应晶体管工作进行了亮点介绍（<http://www.nature.com/news/phosphorene-excites-materials-scientists-1.14668>）。

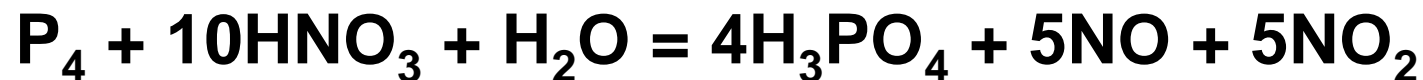
2. Properties: (以P₄为主)

(1) P₄的structure: tetrahedral

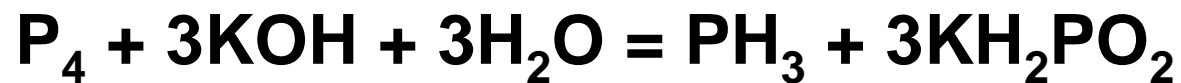
比纯p轨道σ键的键角90°要小，P—P键是受了应力而弯曲的键，P—P键能很低，仅200kJ·mol⁻¹，很容易受外力而张开，这说明白磷在通常情况下，非常活泼

(2) Properties:

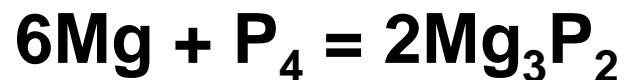
a. reduction:



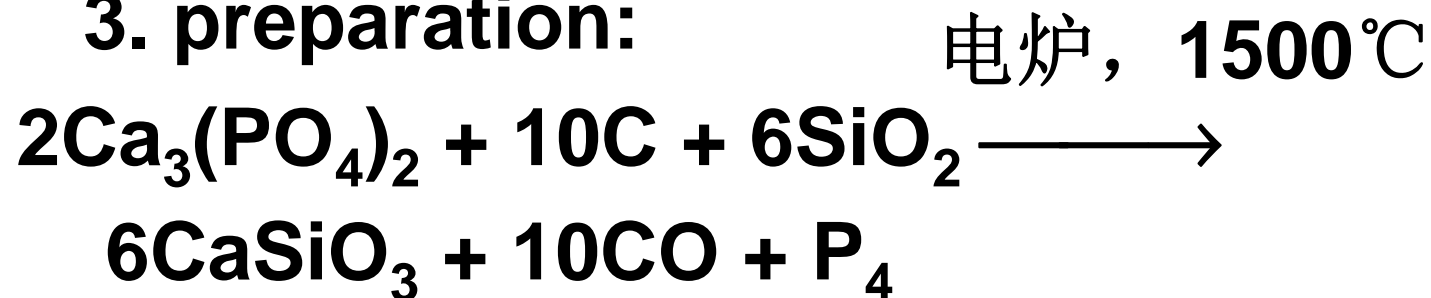
d. disproportionation:



c. 几乎与所有金属反应形成磷化物



3. preparation:



三、Compounds:

1. [-3] O.S.

(1) Preparation:

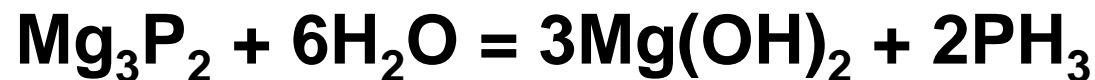
磷不与H₂直接反应，只能用间接的方法制备PH₃ (磷)



Phosphine is an extremely poisonous gas with an unpleasant odour.

(2) Properties:

a. 与水反应:



b. 作为Lewis碱: $\text{PH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{PH}_4^+$

只有强的质子给予体（**stronger donors of protons**），如**HI**，**HClO₄**存在时，**PH₃**才给出一对电子，所以**PH₃**是弱**Lewis碱**

由于**H₂O**的**Lewis碱性**强于**PH₃**，所以**PH₄⁺**在水溶液中不存在。

如：把**PH₄I**放入水中，极易水解

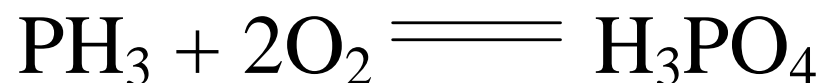


c. Strong reductant

它能从某些金属盐（如**Cu²⁺** , **Ag⁺**）溶液中将金属置换出来

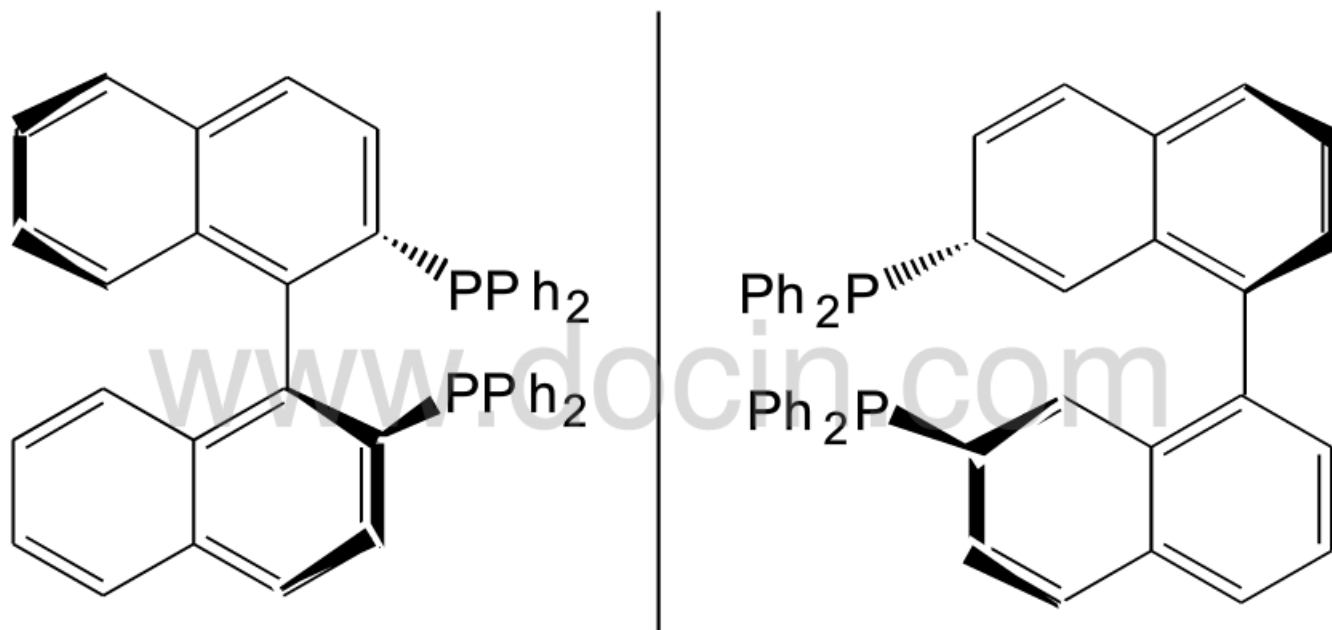
d. **PH₃**的配位能力比**NH₃**强，这是由于配合物中心离子可以向磷原子上空的**3d**轨道反馈电子，形成反馈 π 键的缘故

e. 在一定温度下（**423K**），**PH₃**能同氧燃烧生成**H₃PO₄**
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、易自燃的联磷（**diphosphinire**）**P₂H₄**，它与联氨是类似物，也是强还原剂



PH_3 中的H可以被有机基团取代成 PR_3 。它们是优良的配体，配位能力比 NH_3 和 NR_3 强得多，主要是可以形成反馈 π 键。

如Noyori催化剂配体BINAP



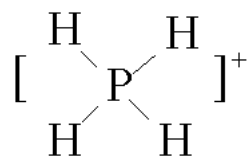
P的正氧化态

含 氧 酸 分 类	氧化数	分子式	名称
	+5	H_3PO_4	正磷酸
		$(\text{HPO}_3)_n$	偏磷酸
		$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	焦磷酸
		$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	三磷酸
	+4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	连二磷酸
	+3	H_3PO_3	正亚磷酸
		$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	焦亚磷酸
		HPO_2	偏亚磷酸
+1	H_3PO_2	次磷酸	

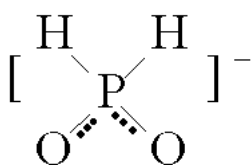
2. [+1] O.S. H_3PO_2 及其盐

(1) 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，这是由于氧原子的 π 配键稳定了磷的 sp^3 杂化，而 H^+ 离子同 PH_3 结合时，由于 H^+ 离子没有电子反馈给 P 原子的空的 3d 轨道。

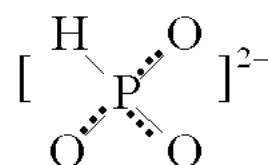
我们比较 PH_4^+ ， PO_2H_2^- ， PO_3H^{2-} ， PO_4^{3-}



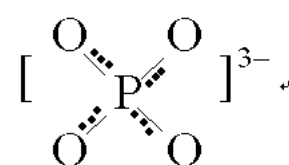
phosphonium ion



hypophosphite ion



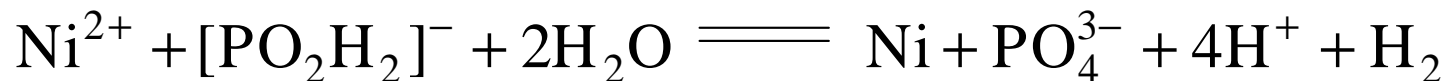
phosphite ion



phosphate ion

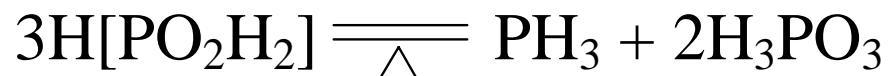
(2) H_3PO_2 是一元酸 $K_a = 7.9\text{e-}2$

(3) H_3PO_2 及其盐都是强还原剂，很难显示氧化性



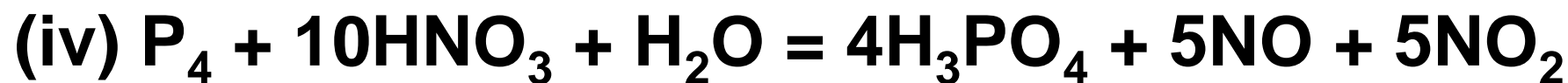
(4) H_3PO_2 受热发生歧化

化学镀镍

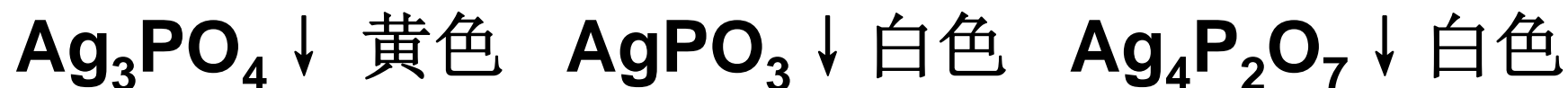


富营养化是一种氮、磷等植物营养物质含量过多所引起的水质污染现象。在自然条件下，随着河流夹带冲击物和水生生物残骸在湖底的不断沉降淤积，湖泊会从平营养湖过渡为富营养湖，进而演变为沼泽和陆地，这是一种极为缓慢的过程。但由于人类的活动，将大量工业废水和生活污水以及农田径流中的植物营养物质排入湖泊、水库、河口、海湾等缓流水体后，水生生物特别是藻类将大量繁殖，使生物量的种群种类数量发生改变，破坏了水体的生态平衡。大量死亡的水生生物沉积到湖底，被微生物分解，消耗大量的溶解氧，使水体溶解氧含量急剧降低，水质恶化，以致影响到鱼类的生存，大大加速了水体的富营养化过程。水体出现富营养化现象时，由于浮游生物大量繁殖，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，一些浮游生物爆发性繁殖，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。

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：(1)它有螯合高价金属离子的性质，可以起到软化水的作用；(2)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；(3)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；(4)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。



b. Properties:



c. Structure:

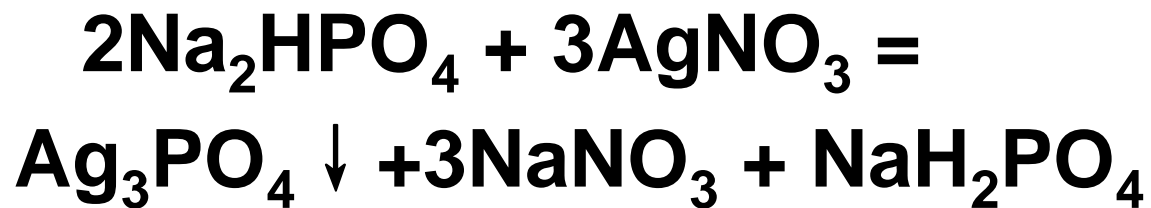
基础：基于 PO_4^{3-} 的稳定性

(3) 磷酸盐 (phosphate)

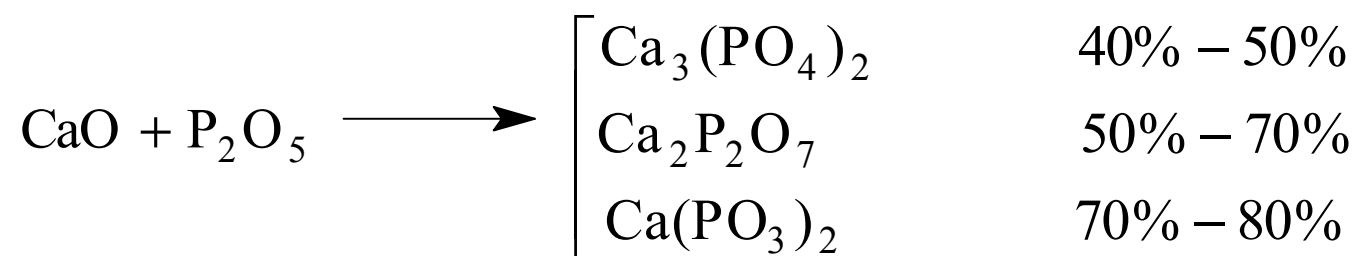
a. solubility:

MH_2PO_4 皆溶于水, M_2HPO_4 , M_3PO_4 中除碱金属与铵盐外, 均难溶于与水。

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):

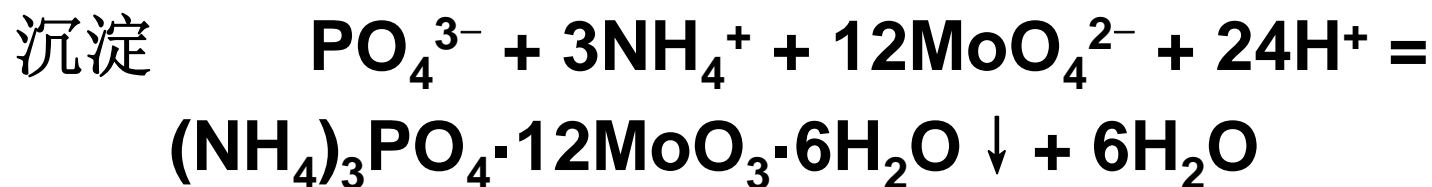


b. 由CaO与P₂O₅反应的产物取决于P₂O₅的质量分数



c. identification

(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 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液混合, 加热得黄色钼磷酸铵



(ii) 白色磷酸镁铵的生成, 在含 HPO_4^{2-} 的试液中加适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 MgCl_2 , 则生成

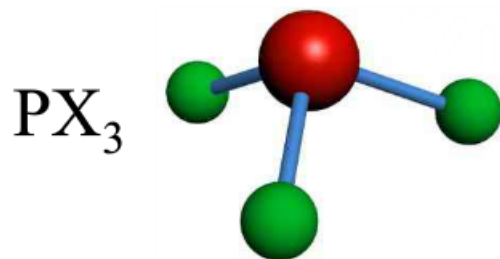


5. 卤化磷 (Phosphorus halide), 硫化磷 (Phosphorus sulfide), 氮化磷 (nitride)

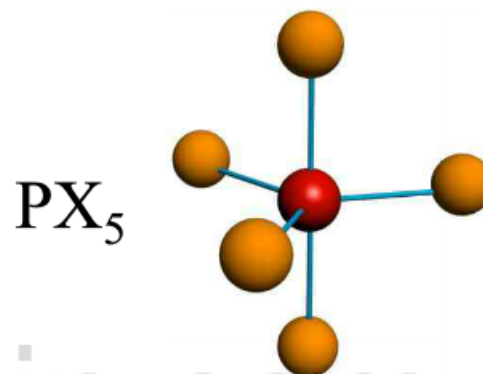
(1) 卤化磷: PX_3 , PX_5

所有的单质卤素都能和白磷反应, 和红磷的反应则缓慢些, 它们都能生成 PX_3 、 P_2X_4 、 PX_5 等类型的卤化物和混合卤化物。

→ 结构



三角锥

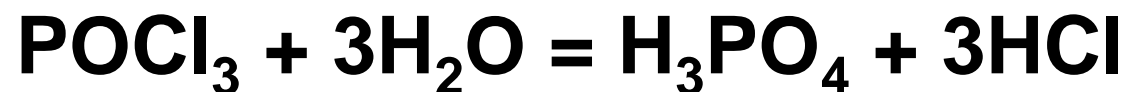
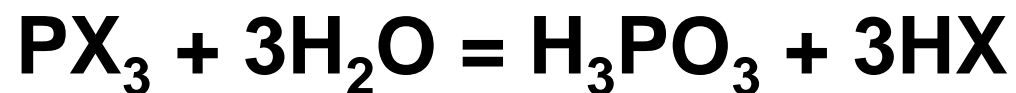


三角双锥

	PCl_3	PCl_5
杂化类型	不等性 sp^3	sp^3d
晶体类型	分子晶体	离子晶体

卤化磷： PX_3 ， PX_5

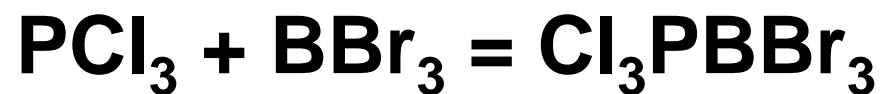
a. hydrolysis:



b. 与醇、酚反应:



c. 与缺电子化合物反应:

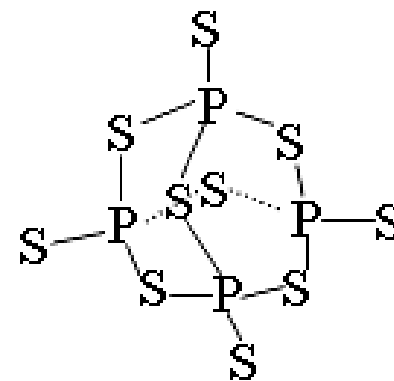
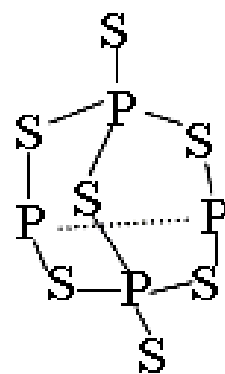
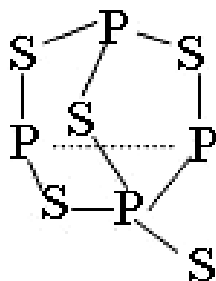
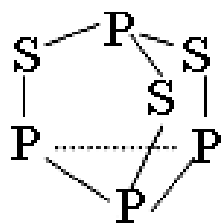


d. PCl_5 晶体由 $[\text{PCl}_4]^+$ $[\text{PCl}_6]^-$ 组成,

PBr_5 晶体由 $[\text{PBr}_4]^+$ Br^- 组成

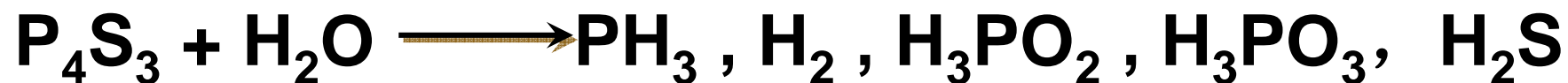
(2) 硫化磷:

a. structure: P_4S_3 P_4S_5 P_4S_7 P_4S_{10}



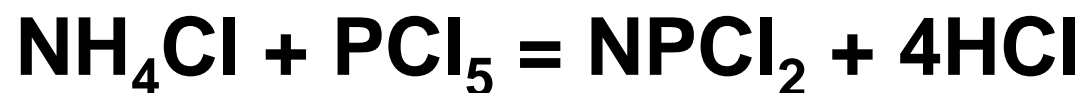
b. hydrolysis: 比卤化磷更复杂

例如:

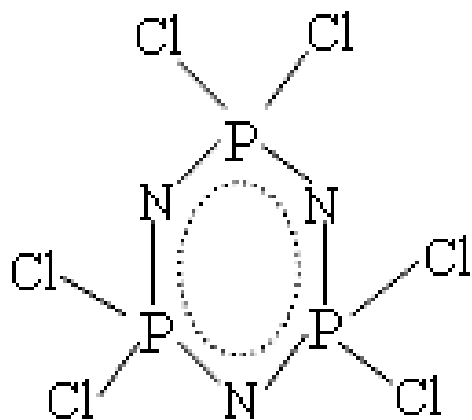


(3) 氮化物:

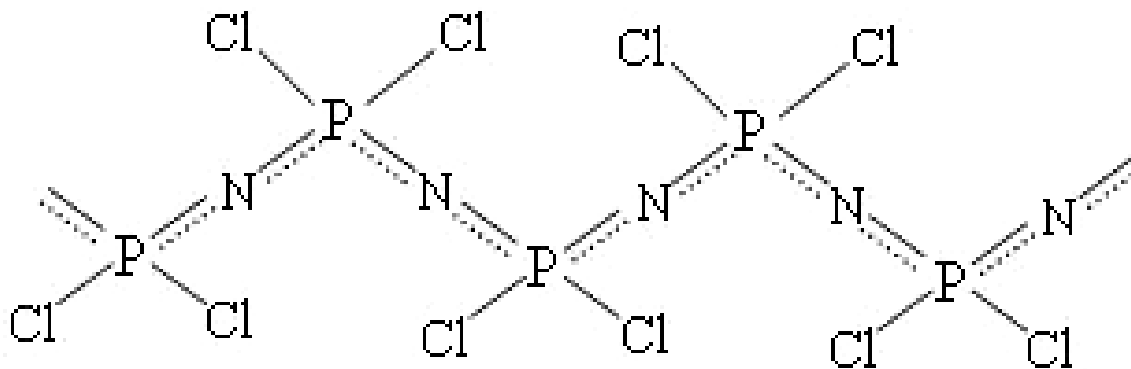
a. 由氨解来制备磷的含氮化物



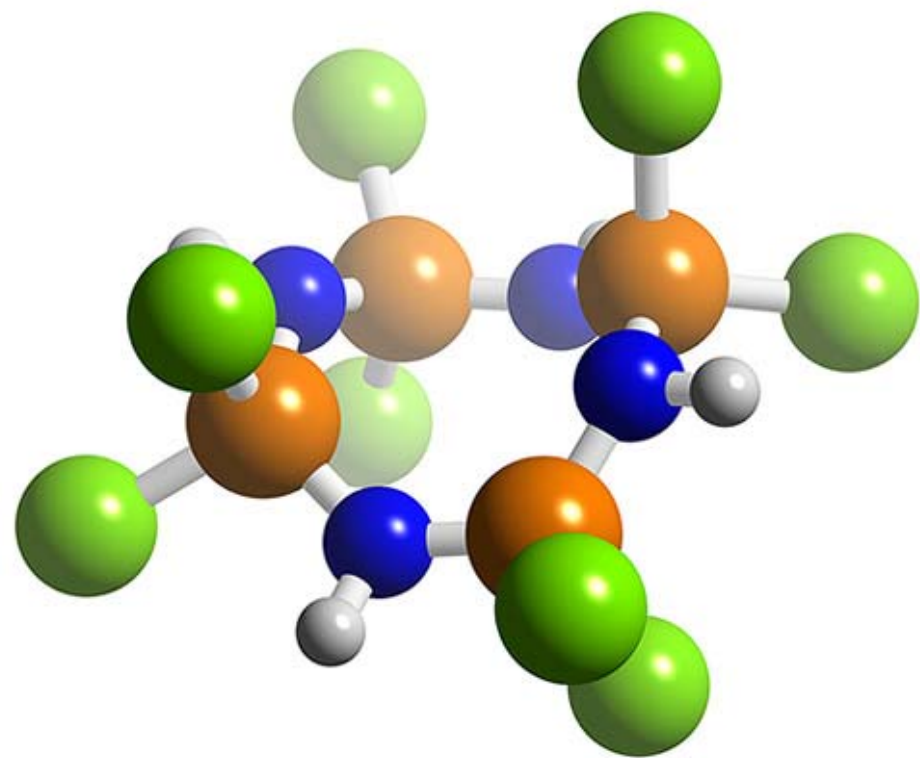
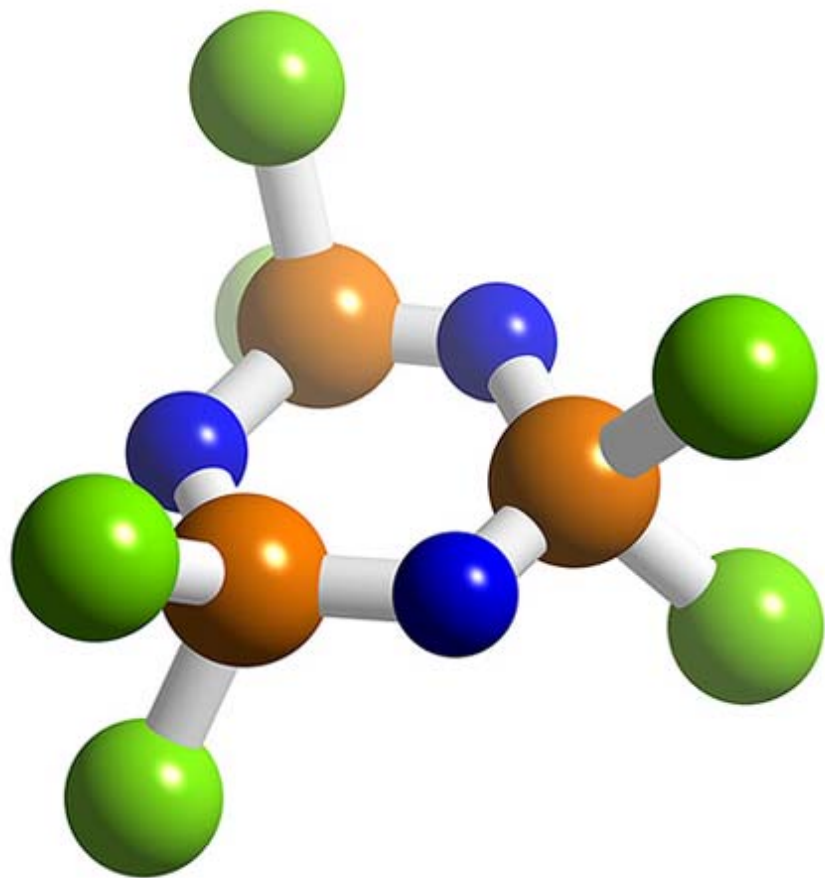
b. NPCl_2 结构: 由 PN_2Cl_2 四面体结构基元组成



环状(ring):



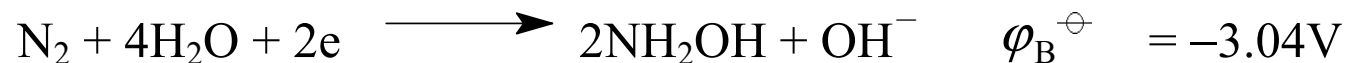
也可以形成 zig-zag 型:



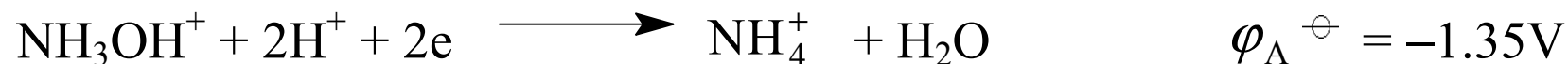
上次课程内容回顾



在 H^+ , OH^- 中, 都是强还原剂

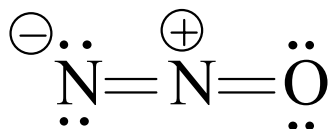
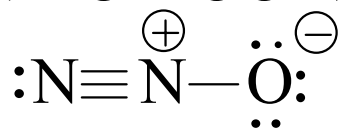


在 OH^- 条件下, 可作为氧化剂, 而在 H^+ 条件下, 几乎不可能成为氧化剂

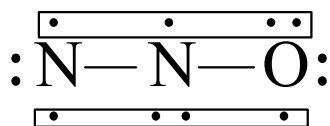


氮的氧化物

a. (laughing gas): 中性氧化物，能溶于水，但不与水作用



Lewis 结构



两个 σ 键，两个 Π_3^4

微溶于水，但不与水反应，有顺磁性

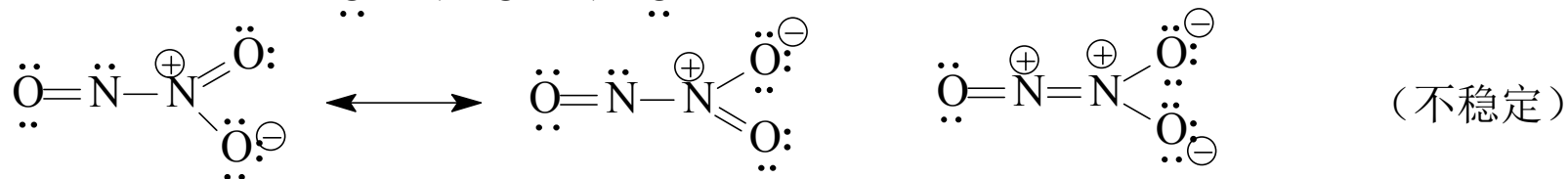
b. NO 一个 σ 键，一个 π 键，一个三电子 π 键 $:\text{N} \equiv \overset{\cdot}{\text{O}}:$

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)

c. N_2O_3 : Lewis 结构: $\ddot{\text{O}} = \ddot{\text{N}} - \ddot{\text{O}} - \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}$ $\ddot{\text{O}} = \overset{\oplus}{\text{N}} = \overset{\oplus}{\text{O}} - \overset{\ominus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}}$ (不稳定)

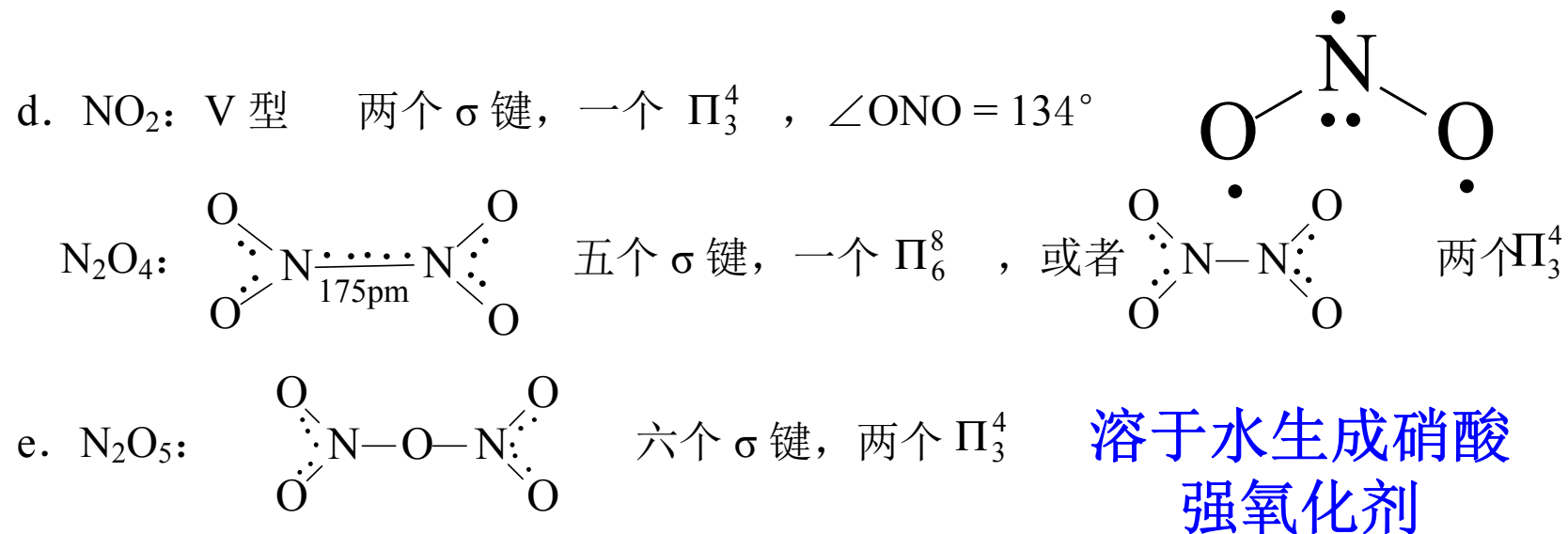
酸性氧化物，亚硝酸的酸酐， NO_2 和 NO 缩合



实际结构: $\text{O} \equiv \text{N} \cdots \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ 四个 σ 键，一个 Π_5^6 ，或者 $\text{O} = \text{N} \text{---} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \Pi_3^4$
186.4pm

氮的氧化物

顺磁性，易溶于水，与水反应，生成硝酸、亚硝酸或盐



HNO₂ 弱酸 K_a=5e-4

在H⁺条件下，HNO₂发生歧化



在OH⁻条件下，NO₂⁻不发生歧化



NO₂⁻以氧化性为主。在稀溶液中，NO₂⁻的氧化性比NO₃⁻强

例如：NO₂⁻在稀溶液中可氧化I⁻离子，但NO₃⁻不能

HNO₃

浓硝酸与金属反应时，还原产物为**NO₂**；
与非金属反应时，往往是**NO**。

稀硝酸反应时，可以是**NO**、**N₂O**、**N₂**和**NH₄⁺**

硝酸盐热分解：

(i) 在镁之前（不包括镁）： 亚硝酸盐+**O₂**

(ii) **Mg — Cu** **MO + O₂ + NO₂**

(iii) **Ag**之后 **M + O₂ + NO₂**

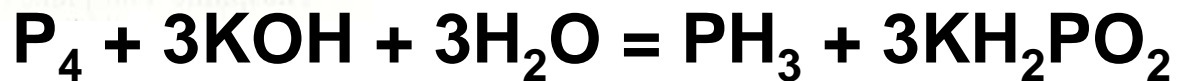
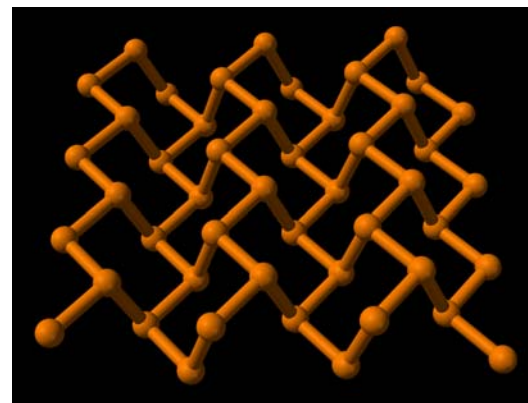
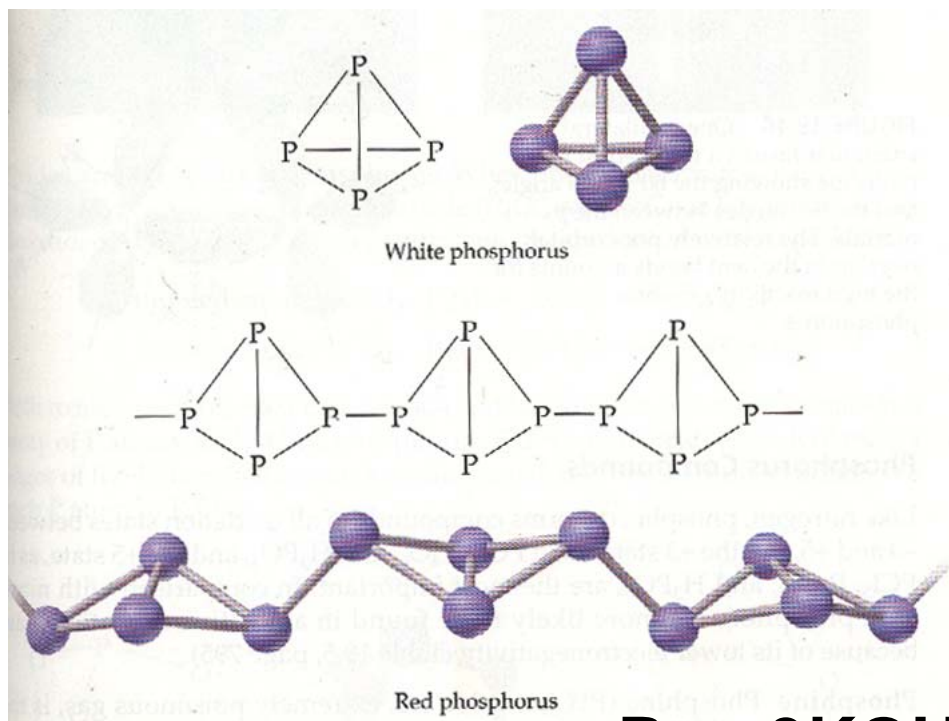
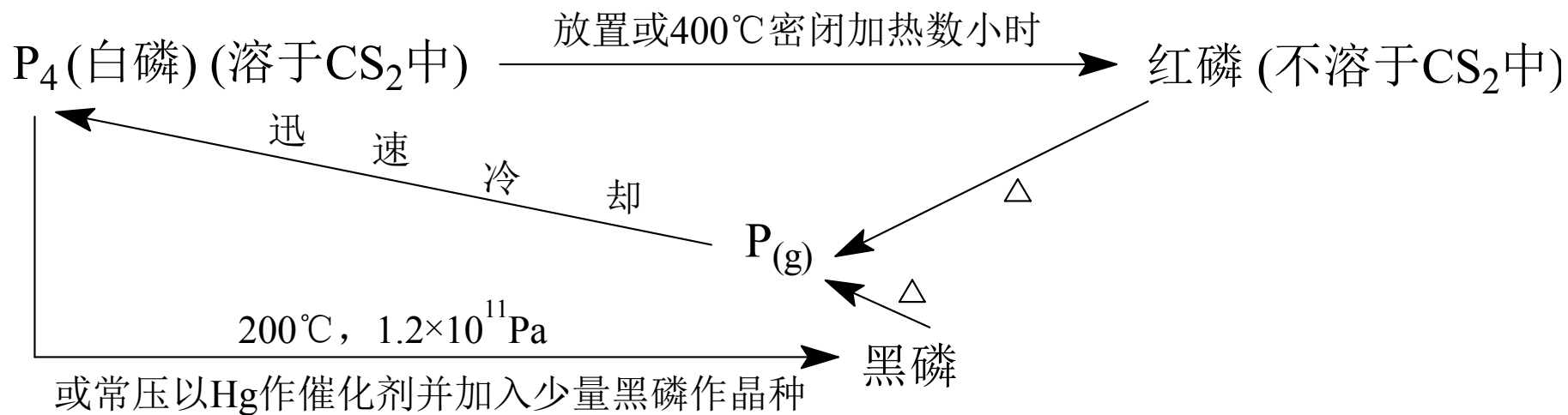
例外：
Mn(NO₃)₂ Fe(NO₃)₂ Sn(NO₃)₂
2MnO₂ Fe₂O₃ SnO₂ + NO₂

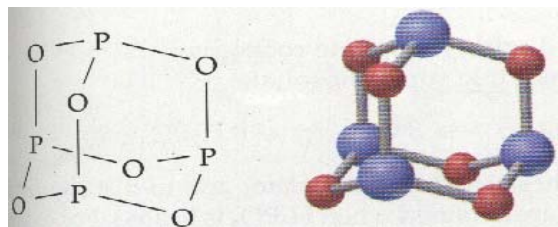
磷及其化合物

P³⁻离子有较大的半径，易变形，另外**P³⁻**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；易水解，生成PH₃。

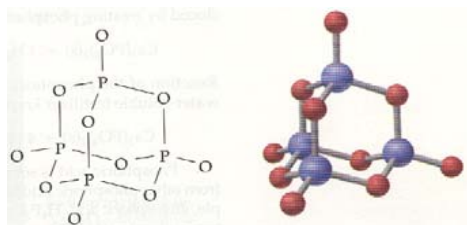
中心原子**P**可采取**sp³**，**sp³d**，**sp³d²**杂化，可形成**-3**，**+1**，**+3**，**+5**氧化数的化合物，**P**原子的最大配位数达**6**。

磷的性质与氮有很大的差别，主要是由于磷原子有**3d**轨道：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





P_4O_6 由四个 PO_3 三角锥构成



P_4O_{10} 由四个 PO_4 四面体构成

含氧酸分类	氧化数	分子式	名称
	+5	H_3PO_4	正磷酸
		$(HPO_3)_n$	偏磷酸
		$H_4P_2O_7$	焦磷酸
		$H_5P_3O_{10}$	三磷酸
	+4	$H_4P_2O_6$	连二磷酸
		H_3PO_3	正亚磷酸
	+3	$H_4P_2O_5$	焦亚磷酸
		HPO_2	偏亚磷酸
		H_3PO_2	次磷酸

	正磷酸	正亚磷酸	次磷酸
分子式	H_3PO_4	H_3PO_3	H_3PO_2
氧化数	+5	+3	+1
结构式			

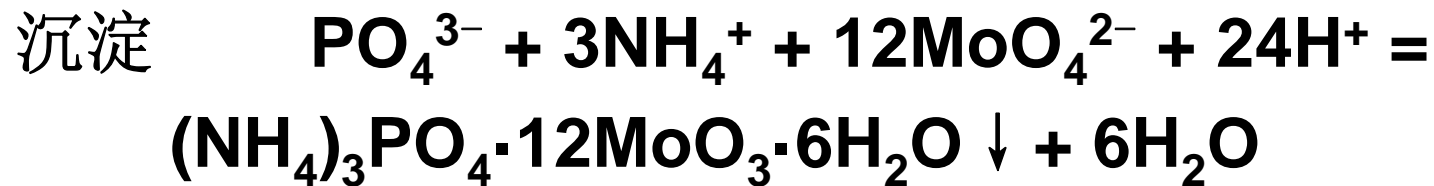
P的正氧化态

磷酸盐:

MH_2PO_4 皆溶于水, M_2HPO_4 , M_3PO_4 中除碱金属与铵盐外, 均难溶于与水

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)

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 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液混合, 加热得黄色钼磷酸铵



白色磷酸镁铵的生成, 在含 HPO_4^{2-} 的试液中加适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 MgCl_2 , 则生成



现在开始进入新的课程内容

§ 13- 3 The Arsenic Subgroup

一、General properties

As、Sb、Bi的氧化态一般为**-3**，**+3**和**+5**，由于**6s²**惰性电子对效应（**inert pair effect**），所以铋的特征氧化态为**+3**

As、Sb、Bi的外层电子结构为**ns²np³**，次外层**(n-1)s²(n-1)p⁶(n-1)d¹⁰**，即**18**电子构型，和**N、P**不同。

The reasons for inert pair effect this 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.**

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

①、 As^{3+} 和 H_2O 作用强烈水解，即使在强酸介质中 As^{3+} 也是极少的。从锑到铋三价离子水解减弱。 Bi^{3+} 离子明显的存在。但水解成为 SbO^+ 和 BiO^+ 。

②、采取 sp^3 杂化形成共价化合物，还有一对孤电子对，可参加配位反应，如 AsR_3 ；

③、虽然+3价离子有孤对电子，但它也有空的d轨道，容易形成配离子。如： $[\text{AsF}_5]^{2-}$ 、 $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{BiCl}_4]^-$ ；

氧化态为+5的As、Sb、Bi化合物都是共价化合物，它们除了和p轨道参加成键外，空的d轨道也参加成键，采取 sp^3d 、 sp^3d^2 杂化态或形成 $\text{d}\pi-\text{p}\pi$ 键。由于Bi有惰性电子对 6s^2 ，所以氧化态为+5的铋非常不稳定，容易获得电子而还原。

在自然界中存在矿石有：**As₂S₃**雌黄，**As₄S₄**
雄黄，**FeAsS**砷黄铁矿，**Sb₂S₃**辉锑矿，**Bi₂S₃**
辉铋矿

相关文章链接

我校在量子信息研究领域取得系列重大突破

我校学生在2010年美国大学生数学建模竞赛中取得优异成绩

侯建国校长进京吊唁郁文同志

许武书记率团访问中科院广州分院

欧洲大型强子对撞机质子束流对撞试验首获成功 我校教授有直接贡献

郁文同志与中国科学技术大学

我校布置“985工程”中长期建设规划及改革方案编制工作

国务院学位办主任张尧学院士来我校调研

侯建国校长主持召开本届领导班子第二十次校长工作会议

李曙光院士做客“我爱我师”名师访谈畅谈智慧人生

友情链接

中国科学院

中国科学技术大学

● 首页 ● 新闻博览

我国科学家利用同步辐射技术在金属蛋白研究领域取得重大成果

2010-04-12

上海交通大学医学院附属瑞金医院上海血液学研究所/医学基因组学国家重点实验室陈竺和陈赛娟院士领导的研究组于2010年4月9日在国际权威杂志Science上发表了三氧化二砷治疗急性早幼粒细胞性白血病（APL）分子机制的最新研究成果，该研究揭示了癌蛋白PML-RAR是砷剂治疗APL的直接药物靶点。

该研究组与中国科学技术大学国家同步辐射实验室吴自玉研究员领导的课题组开展合作，利用同步辐射谱学技术和新的计算方法（BioXAS），解析了三氧化二砷-癌蛋白PML端的“锌指”结构，发现在As取代Zn离子中，两个金属位点都各有一个配体远离金属中心，金属离子周围的局域结构趋向于三配位，使得该锌指蛋白局部的空间构象发生了变化，导致了该异常蛋白不能正确的折叠，失去了其作为锌指蛋白的活性，进而影响了其功能的发挥。这项研究最终发挥了As离子的药理学作用。

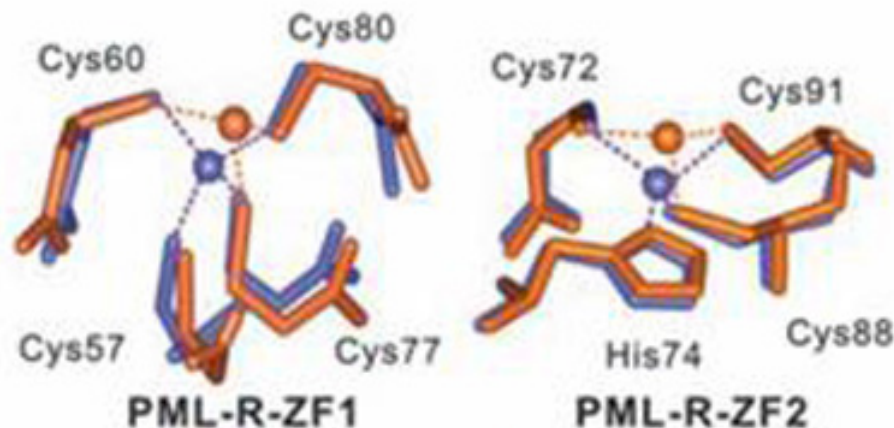


图1 利用同步辐射谱学解析获得的Zn-PML-R(黄)和As-PML-R(蓝)蛋白中Zn和As的局域结

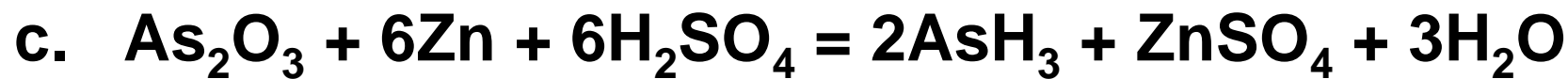
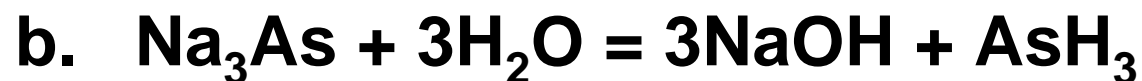
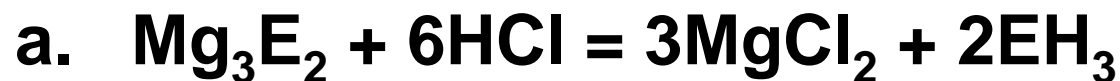
雄黄十两，末之。锡三两。铛中合熔。
出之，入皮袋中，揉使碎，入坩埚
中，火之；其坩埚中安药了，以盖合
之，密固，入风炉，吹之，令坩同火
色。寒之，开，其色似金。

——孙思邈，伏雌雄二黄用锡法，《太清丹经要诀》

三、Compounds

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

(1) preparation:



由于锌中含有少量的**As**，所以吸入**Zn**与酸反应的**H₂**有很大的危险性，现在有些锌经过提纯，为无砷锌

它们的溶、沸点都很低，它们都是共价分子。

AsH₃无色，大蒜味剧毒气体。金属砷化物水解，或强还原剂还原砷的氧化物可制得砷。

(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^+

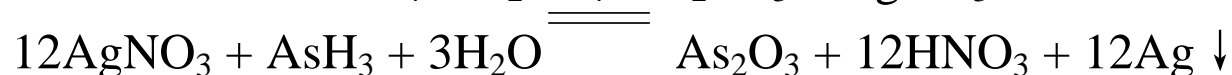
$\text{AsH}_3 + \text{HI} = \text{AsH}_4\text{I}$ （低温） 而无 SbH_4^+ , BiH_4^+ 发现

b. 在空气中 AsH_3 自燃

$\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\quad} \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 这是由于 $\Delta_f H_{m,(EH_3)}^\ominus > 0$, 所以 EH_3 都不稳定。

在缺氧时, $2\text{AsH}_3 \xrightarrow{\sim 300^\circ\text{C}} 2\text{As} + 3\text{H}_2$, 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_3 , AgNO_3 反应

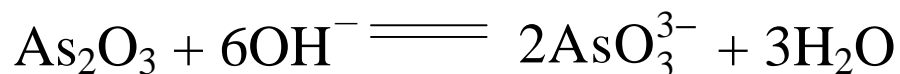


-----古 (Gutzeit) 氏试砷法, 可检出 0.005mg As_2O_3

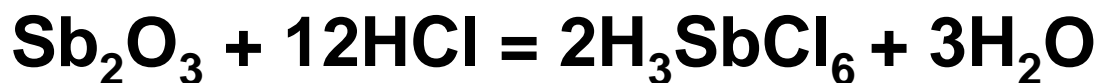
2. [+3] O.S.

(1) 氧化物的酸碱性

As₂O₃ 两性偏酸性，溶于水、酸和碱



Sb₂O₃ 两性偏碱性，不溶于水，溶于酸和碱



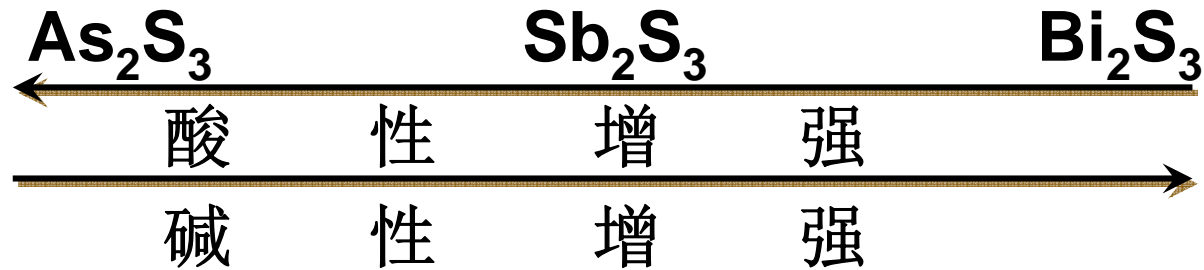
Bi₂O₃ 碱性氧化物，不溶于水、碱，在酸中以**Bi³⁺**存在

由于**As₂O₃**的碱性非常弱，所以在酸中的溶解度随酸度的增加而减小，而后再增加（因为生成配离子）

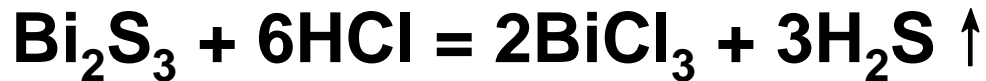
本族元素含氧化物酸碱性变化：

N	P	As	Sb	Bi
强酸	中强酸	两性弱酸	两性	碱性

(2) 硫化物的酸、碱性:



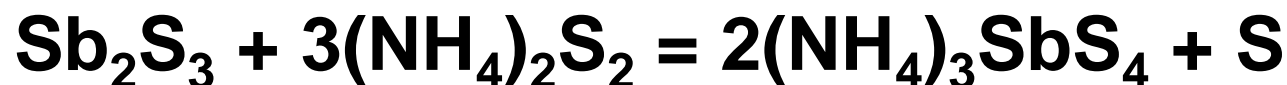
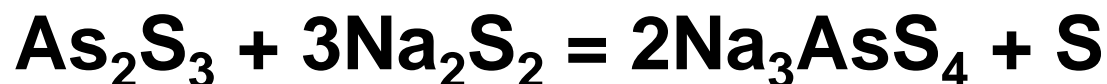
a. As_2S_3 在浓HCl中不易溶, Sb_2S_3 溶于浓HCl(9M),而 Bi_2S_3 可溶于4mol/L的HCl,但 As_2S_3 、 Sb_2S_3 可溶于碱, Bi_2S_3 不溶于碱



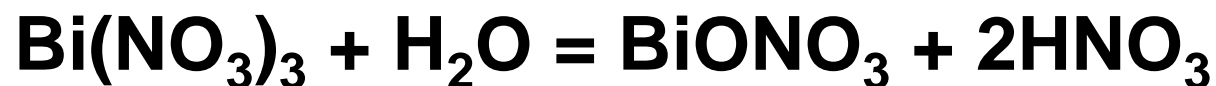
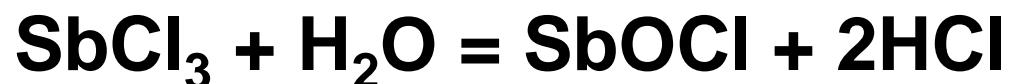
b. 在硫化钠中的溶解性： Bi_2S_3 无酸性，不溶于 Na_2S



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



(3) 卤化物的水解性

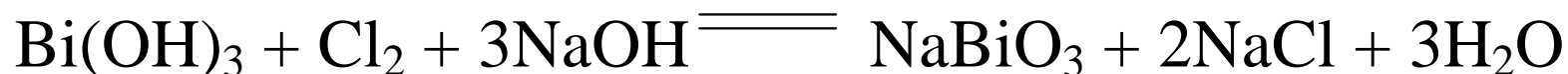


从 $\text{PCl}_3 \longrightarrow \text{BiCl}_3$ 水解能力减弱

(4) 氧化-还原性

热力学中+3的As、Sb、Bi比较稳定，不易歧化。
根据电极电位+3氧化态的As、Sb，在碱性表现出较强的还原性。

a. 作为还原性：



b. pH 对氧化还原性的影响



$$E_{\text{A}}^{\ominus} (\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.56\text{V}、$$

$$E_{\text{B}}^{\ominus} (\text{AsO}_4^-/\text{H}_2\text{AsO}_3^-) = -0.68\text{V}、$$

$$E_{\text{A}}^{\ominus} (\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+) = 0.58\text{V}、$$

$$E_{\text{B}}^{\ominus} (\text{H}_3\text{SbO}_6^{4-}/\text{SbO}_2^-) = -0.4\text{V}、$$

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

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

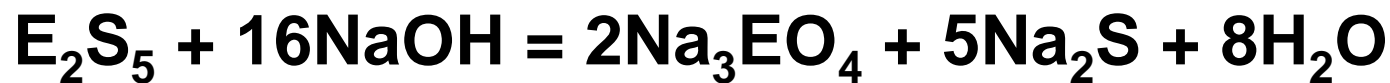
+5价As、Sb、Bi的氧化物是酸性氧化物，其酸性依As、Sb、Bi的顺序减弱，而且都比相应的三氧化物强。

As_2O_5 溶于水 $As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$

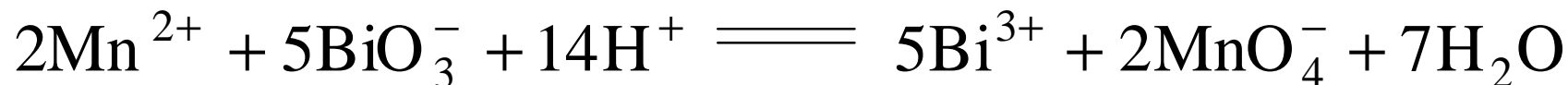
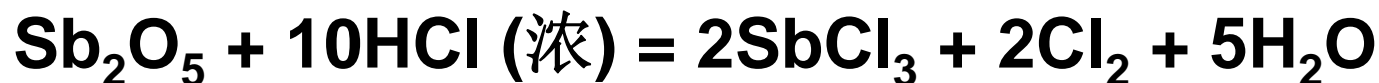
Sb_2O_5 难溶于水，可溶于碱

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

(2) 砷锑硫化物可溶于**Na₂S**溶液，可溶于碱中



(3) 氧化性



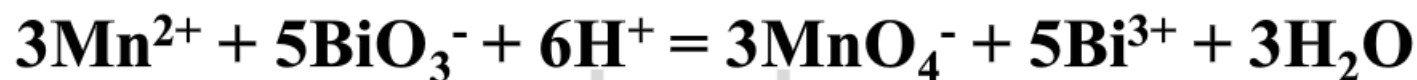
As、Sb、Bi的五价含氧酸及其盐的最突出的性质是它们的氧化性，如：

$$E_{\text{A}}^{\ominus} (\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.56\text{V}$$

$$E_{\text{A}}^{\ominus} (\text{H}_3\text{SbO}_4/\text{SbO}^+) = 0.58\text{V}$$

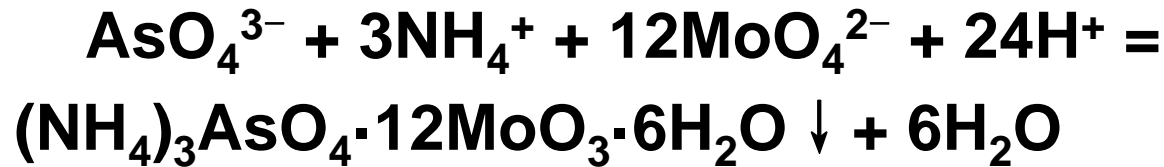
$$E_{\text{A}}^{\ominus} (\text{Bi}_2\text{O}_5/\text{BiO}^+) = 1.6\text{V}$$

由于“惰性电子对”的稳定性按**As**、**Sb**、**Bi**的顺序增加，所以它们的氧化性也按同一顺序递增。

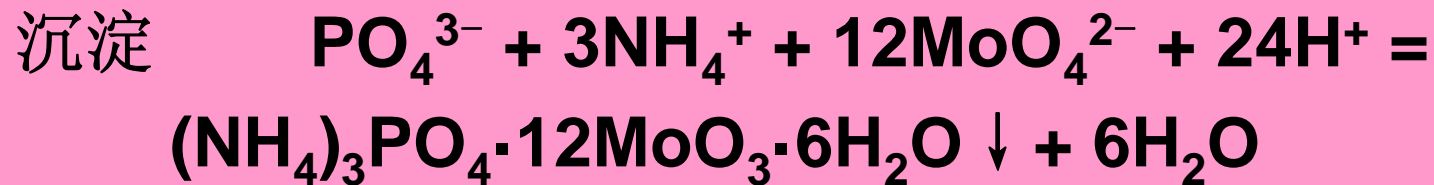


4. As、Sb、Bi的鉴定

(1) 砷镜反应可被用来鉴定砷，也可用钼砷酸铵黄色沉淀来鉴别



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 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液混合，加热得黄色钼磷酸铵



溶于 NH_4Ac 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (都溶于碱和氨水)

拓扑绝缘体：不同于传统意义上的“金属”或“绝缘体”，拓扑绝缘体代表一种全新的量子物态：它的体态是有能隙的半导体 / 绝缘体，表面则表现为没有能隙的金属态。这种完全由材料体态电子结构的拓扑性质所决定的表面态，由于受到对称性的保护，基本不受杂质或无序的影响，因此非常稳定。拓扑绝缘体的研究，对探索和发现新的量子现象，以及它在自旋电子学和量子计算等领域的潜在应用都具有重要意义。