

第16章 氮 磷 砷

学习要求：

- 1、熟悉氮元素在本族元素中的特殊性。
- 2、掌握氮、磷以及它们的氢化物，含氧酸及其盐的结构、性质、制备和用途。
- 3、熟悉本族元素不同氧化态间的转化关系，
- 4、掌握砷单质及其化合物的性质。
- 5、从结构特点上分析理解本族元素的通性和特性。

本章重点：各种重要化合物的性质和制备。

本章难点：各种化合物的结构。

第16章 氮族元素

16--1 元素的基本性质

16--2 氮及其化合物

16--3 磷及其化合物

16--1 元素的基本性质

氮的成键特征

1、形成离子键 (Na_3N)

2、形成共价键

(1) 形成三个共价单键 (NH_3)

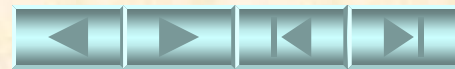
(2) 形成一个共价双键和一个共价单键(HNO_2)

(3) 形成一个共价叁键 (N_2)

(4) N原子还可以有氧化数为+5的氧化态(HNO_3)

3、形成配位键 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$

4、形成氢键 (NH_3)



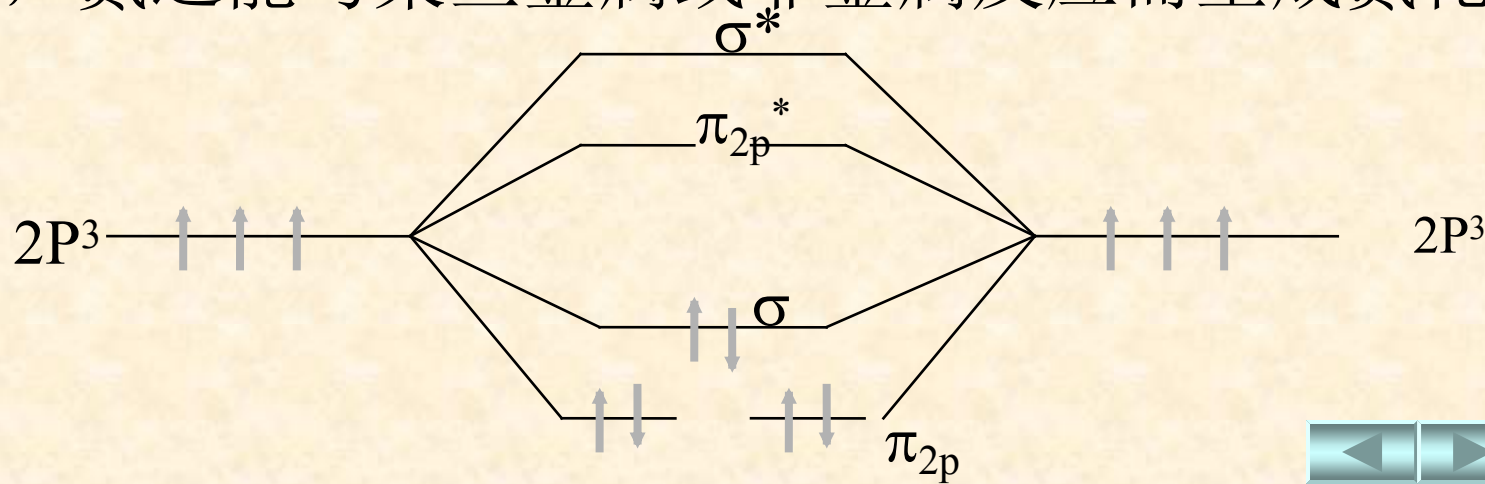
16-2 氮和氮的化合物

一、氮

1、氮的分子结构和性质：

氮是无色无臭的气体，熔点：63K，沸点：77K，临界温度：126K，在水中的溶解度：24mL/L(273K)。

由于氮分子的 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键能很大（946kJ/mol），显示一定的化学惰性，所以常温下是很不活泼的。但在加压和使用催化剂条件下它能与氢化合，也能与氧反应，高温条件下，氮还能与某些金属或非金属反应而生成氮化物。

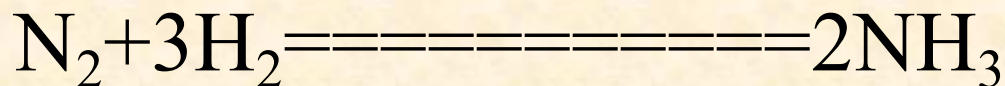


主要反应

N₂ 的稳定性:



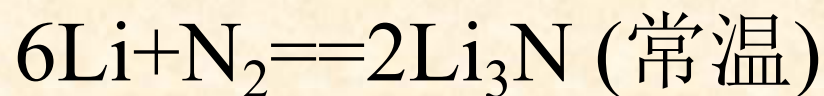
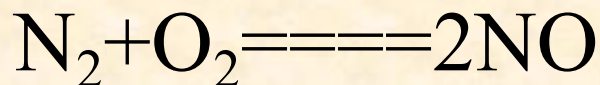
加热加压催化剂



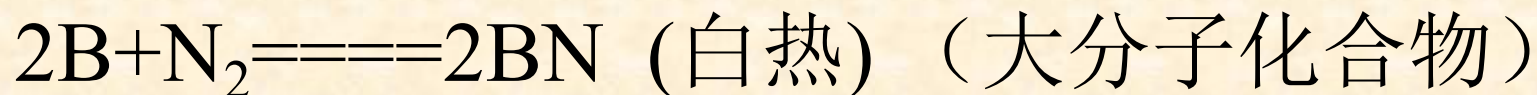
放电

用于合成氨

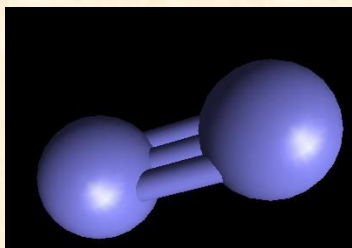
电力发达地方
用于制硝酸



锂与空气常温下
反应,保存应注意



氮的固定



既难氧化也难还原:



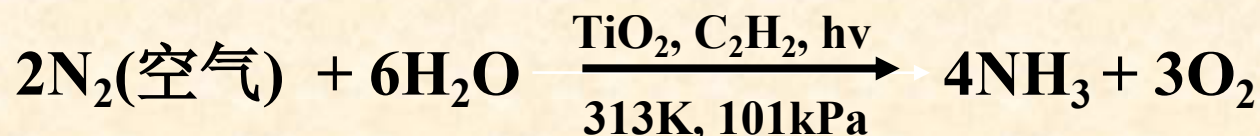
$$\Delta H_m^\theta = 153 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_m^\theta = 351 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

但这种稳定又是相对的:

- 豆科植物根部可固氮(是人们每年合成的40倍)
- 金属锂在空气中可生成1:2的 Li_2O 和 Li_3N 黑色壳
- 雷电下, 空气中的 N_2 和 O_2 化合合成氮的氧化物
- 光催化合成:



二、氮的氢化物

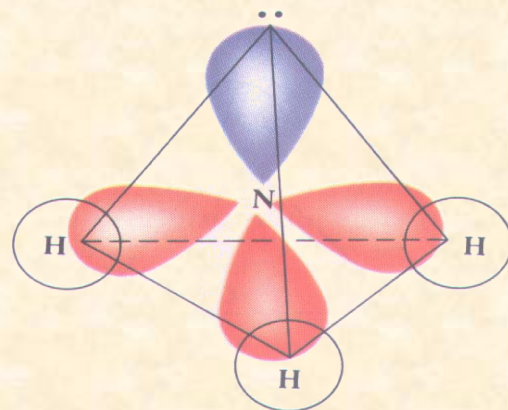
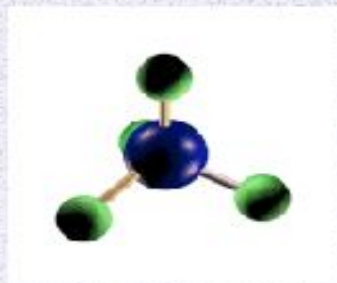
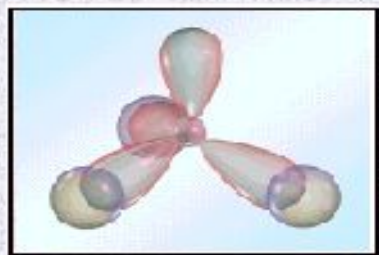
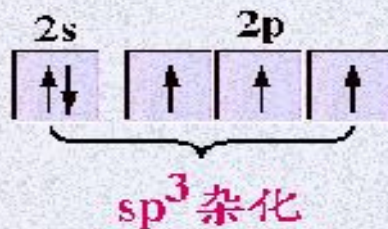
1、氨的物理性质：

A：易液化。氨在常温下是一种有刺激性臭味的气体。氨的沸点是239.6K，在常温下加压即可液化。

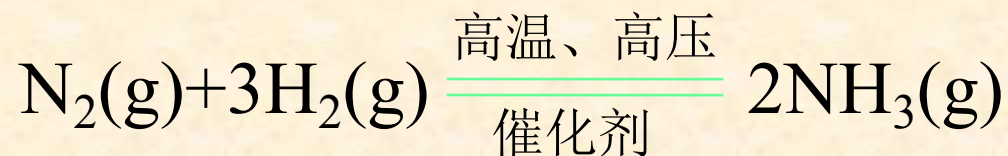
B：易溶于水。（氨与水分子间可构成氢键，促使氨能大量溶解于水）273K时1体积水能溶解1200体积的氨，

C：极性分子。（ sp^3 不等性杂化）

N原子价电子结构



工业合成用哈伯法:



Fritz Haber 1868-1934, 德国物理化学家, 因发明氮气和氢气直接合成氨的方法, 获1918年诺贝尔化学奖。

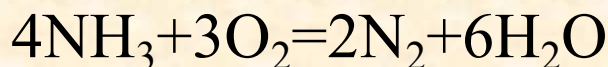
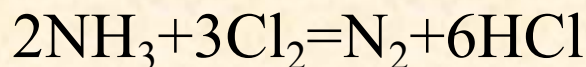
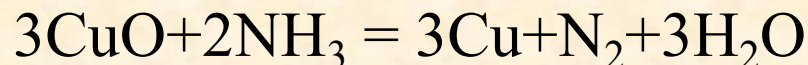
2、氨的化学性质:

氨与水是等电子体（核外都是10个电子），都可以形成氢键，都可形成配位体（形成的配位化合物比水配合物稳定）。

氨的化学性质主要表现在下列几个方面：

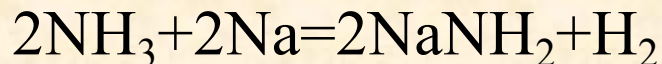
A、还原性

NH₃分子中氮的氧化数为-3，呈最低氧化态，故当有氧化剂存在时能表现出还原性：(NH₃分子中的N原子虽处于最低氧化态，但还原性却并非其化学的主要特征)



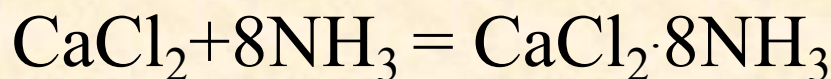
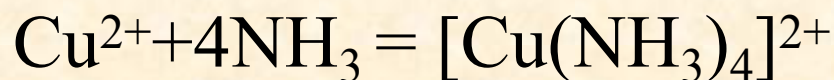
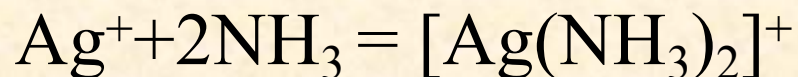
B、取代反应

NH₃中的氢由于N—H键能不大，能被其它的原子或基团所取代：



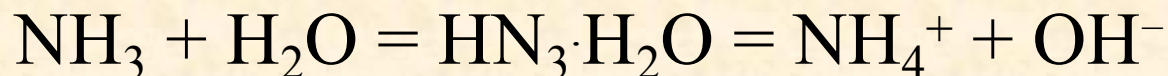
C、加合反应（配合反应）

利用NH₃上氮原子的孤对电子进行配合反应：



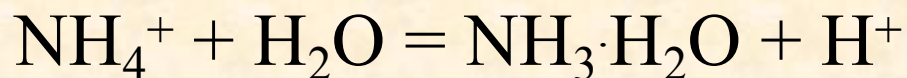
D、弱碱性

氨的水溶液呈碱性，溶于水是以水合分子NH₃·H₂O的形式存在，低温下确有这种水合晶体析出。不能写成NH₄OH：

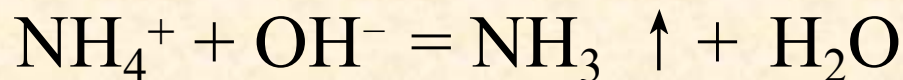


铵盐一般都是无色的晶体，易溶于水(如 NH_4NO_3)。

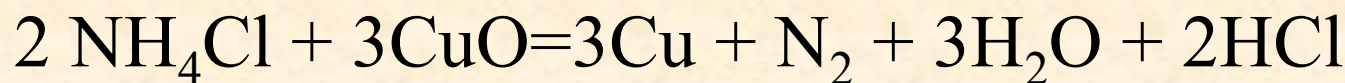
由于氨的弱碱性，铵盐都有一定程度的水解：



因此，在任何铵盐溶液中，加入强碱并加热，就会释放出氨：



NH_4Cl 可除去金属表面的氧化物：

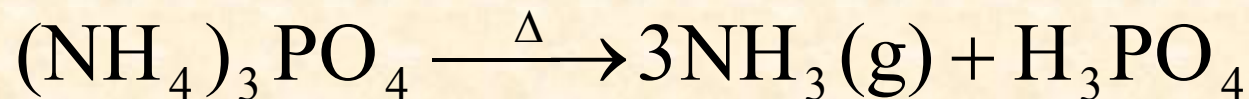


而固体铵盐加热时极易分解：

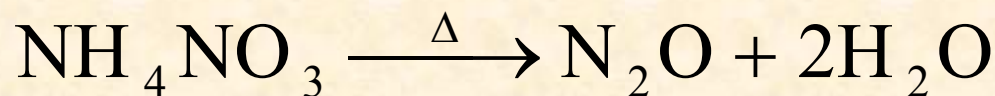
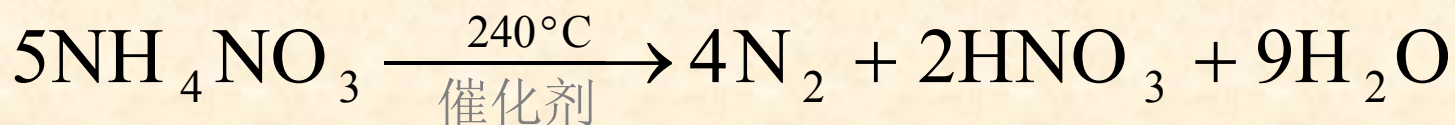
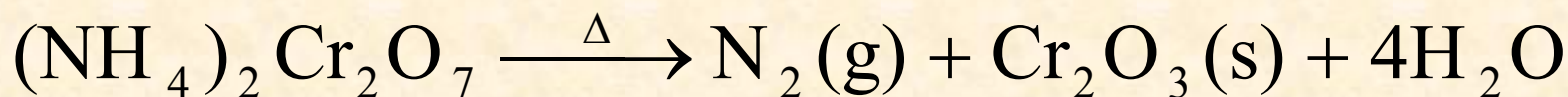
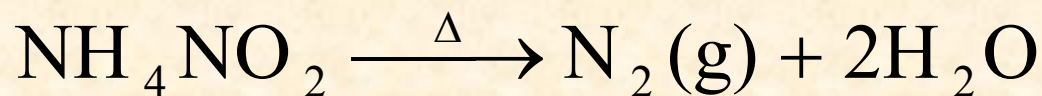
A：挥发性非氧化性酸铵盐



B:非挥发性，非氧化性酸铵盐



C: 氧化性酸铵盐



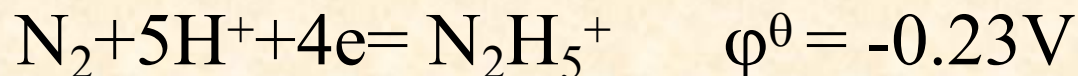
3、氨的重要衍生物

氨分子中的三个氢原子依次被其它原子或基团取代后所得的产物叫做氨的衍生物。

A、联氨 ($\text{NH}_2\text{—NH}_2$, N_2H_4)

联氨的标准电极电势:

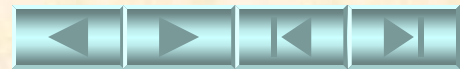
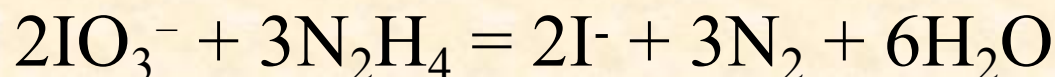
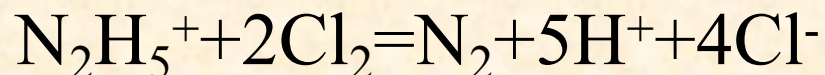
酸性溶液: $\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{NH}_4^+ \quad \varphi^\theta = 1.275\text{V}$



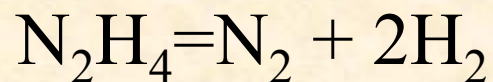
碱性溶液: $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{NH}_4 + 4\text{OH}^- \quad \varphi^\theta = -1.15\text{V}$



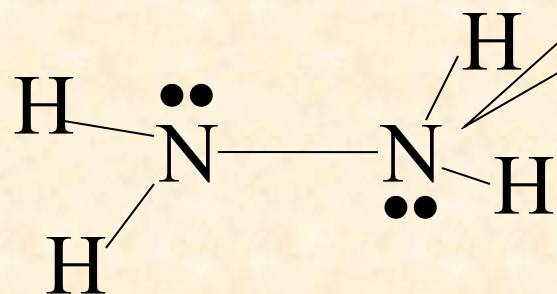
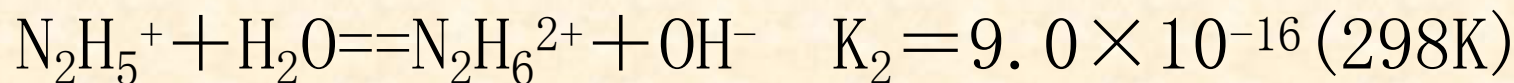
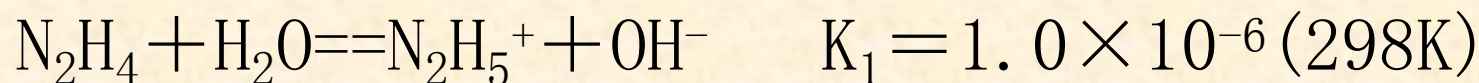
从上可知,联氨在酸性中是强的氧化剂,在碱性中是强的还原剂(产物是 N_2),如:



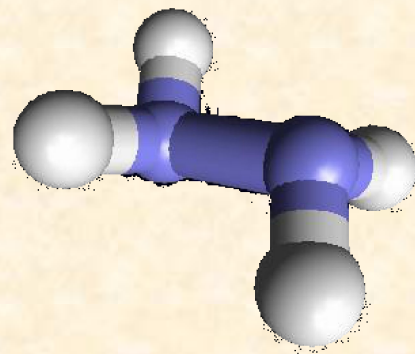
不稳定性：过渡金属离子的存在会加速 N_2H_4 的分解，
加明胶可以吸附或螯合金属离子



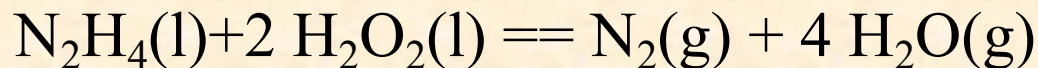
弱碱性：联氨有两对孤电子对，因此表现出二元弱碱性，碱性比氨弱：



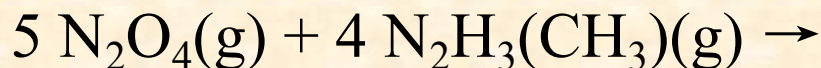
sp^3 杂化，
氧化数-2



N_2H_4 与火箭推进剂



$$\Delta_r H_m^\theta = -642.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\theta = -5.0 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

作为火箭推进剂的优点：

1 kg 燃料可产生 19438 kJ 热量，燃烧后产物为小分子气体，有利于形成高压喷射。

m.p. 2°C , b.p. 114°C , 常温为液体，便于携带。

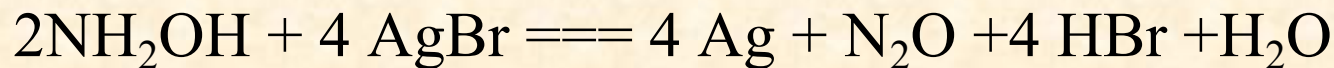
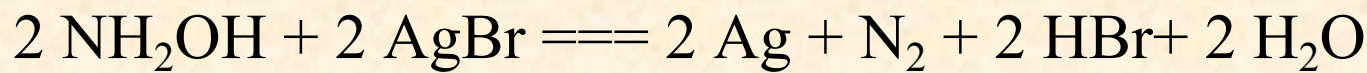
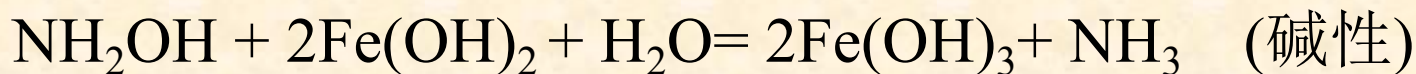
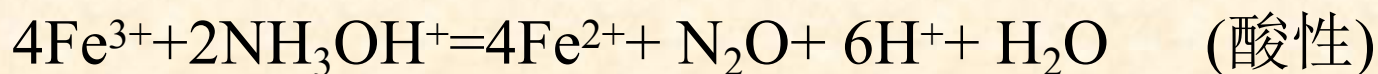
弱碱，对容器腐蚀小



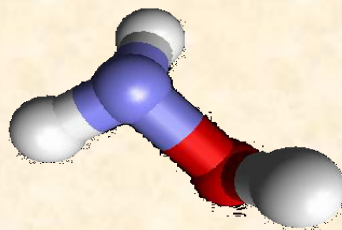
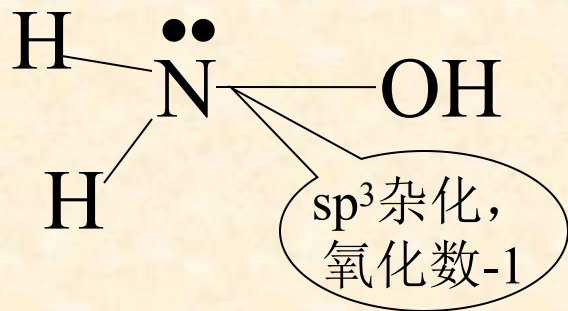
B、羟氨 (NH₂OH)

羟氨 (NH₂OH) 与联氨一样都是呈弱碱性，结合质子形成 NH₃OH⁺ 离子。

同时羟氨与联氨一样都是既有还原性又有氧化性。

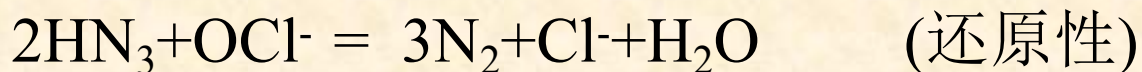
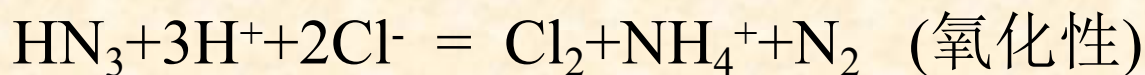


羟氨白色的固体，在常温下即易分解，但其水溶液及盐较为稳定：

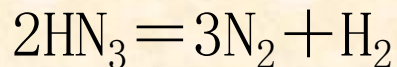


C、叠氨酸 (HN_3)

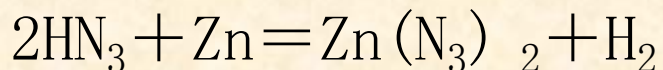
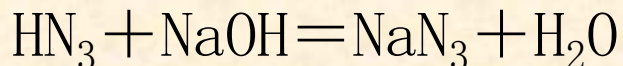
叠氨酸 (HN_3) 的氧化数为-1/3，所以它是有氧化性又有还原性：



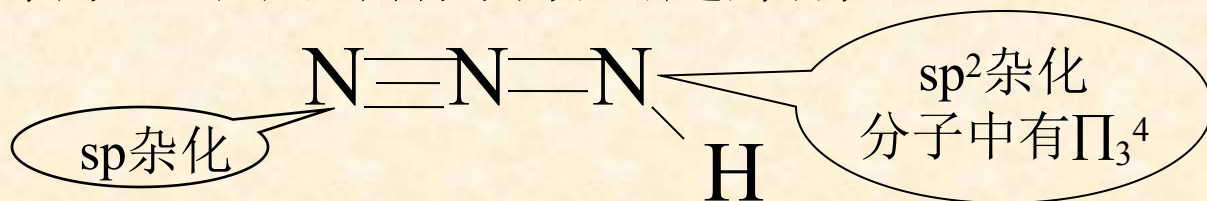
纯 HN_3 是无色液体，是一种爆炸物，受热或受撞击就爆炸，常用于引爆剂：



HN_3 在水溶液中是稳定的，在水中略有电离，它的酸性类似于醋酸，是个弱酸 ($K=1.9 \times 10^{-5}$)，与碱反应生成叠氮酸盐，与活泼金属发生置换反应：



不活泼金属的叠氮酸盐如Ag, Cu, Pb, Hg等叠氮酸盐受热会发生爆炸，用于制作雷管的起爆剂。



叠氮化钠与安全气囊系统

副篇内容

汽车中的气袋系统原理：碰撞事故发生的一瞬间，塑料袋迅速充气膨胀，使驾车人不会被仪表盘或方向盘直杆所伤害。气袋系统的特殊要求：产生气体的化学物质必须是稳定且容易操作的物质；气体必须能够快速生成(在20~60 ms的时间里完成充气)，又不能因偶然原因而充气；产生的气体必须无毒而且不燃烧。氮气看来是最好的选择对象。

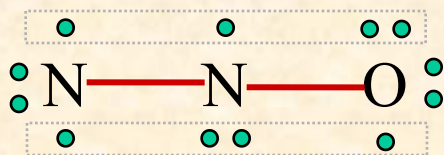
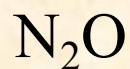


叠氮化钠既能在加热或电火花引发的条件下发生分解，又显示出动力学稳定性(室温下操作不发生危险)，从而成为产生氮气的化学物质之一。

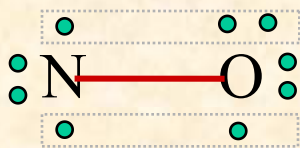
三、氮的含氧化合物

包括氮的氧化物和氮的含氧酸

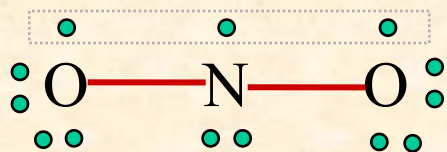
1、氮的氧化物



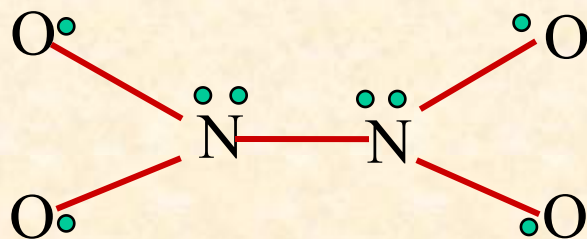
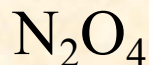
N以sp杂化轨道成键，2个 σ 键
2个 Π_3^4 键



N以sp杂化轨道成键，1个 σ 键
1个 π 键，1个 Π_2^3 键



N以 sp^2 杂化轨道成键，2个 σ 键
1个 Π_3^3 键



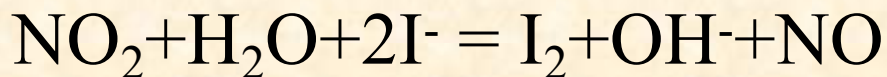
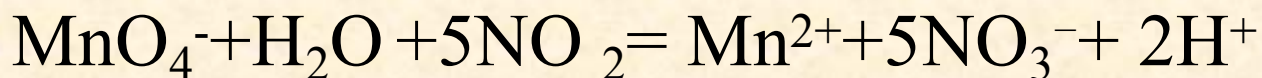
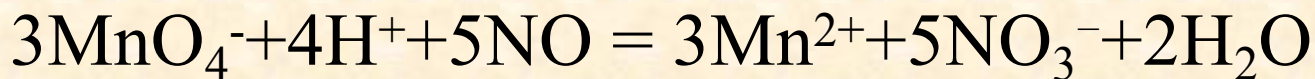
N以 sp^2 杂化轨道成键，5个 σ 键
1个 Π_6^8 键。

在氮的氧化物中，有下列几个特点：

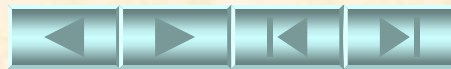
A、所有的氮的氧化物都存在 π 键（或是大 π 键）。

B、低氧化态氮的氧化物（ N_2O ， NO ），属中性氧化物，当氧化物中氮的氧化数增大后，则变为酸性氧化物（ N_2O_3 ， NO_2 ）。

C、不同的氧化物，其化学活泼性相差较大，从 NO 开始，随着氧化数的增大，而还原性减弱，氧化性增强：



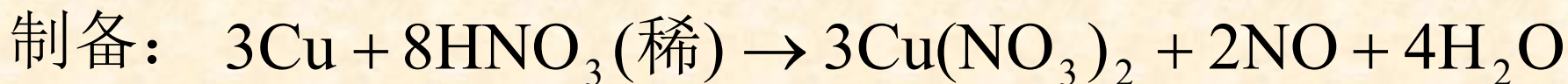
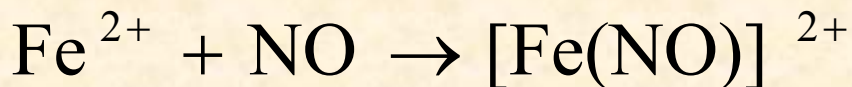
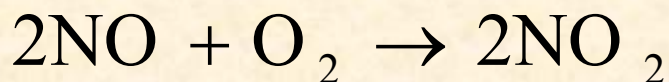
D、氮的氧化物中除固态 N_2O_3 呈蓝色， NO_2 呈红棕色，其它氮的氧化物都是无色的。因为一般来说，奇数电子的化合物有颜色。（ NO_2 价电子数为17，所以有颜色）



一氧化氮(NO)

性质：NO是中性氧化物，无色气体，微溶于水，空气中极易与氧气反应生成棕色的NO₂

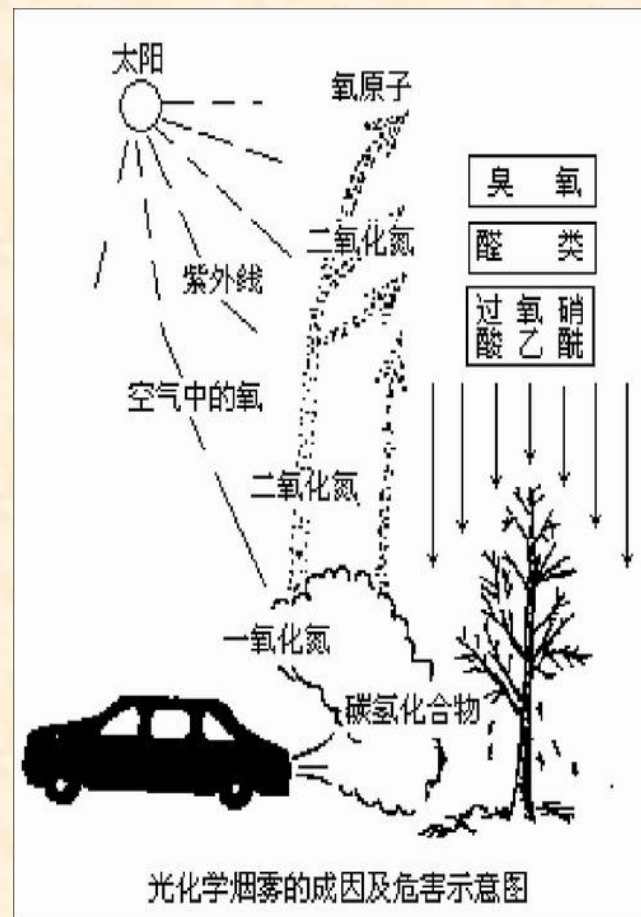
NO[KK(σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(σ_{2p})²(π_{2p})⁴(π_{2p}^{*})¹], N原子采取sp杂化, 形成一个σ键, 一个π键和一个三电子π键。N的氧化数为+2。NO共有11个价电子, 全部成对是不可能的, 因此NO是一个奇电子分子, 是顺磁性的。



氮氧化物与光化学烟雾

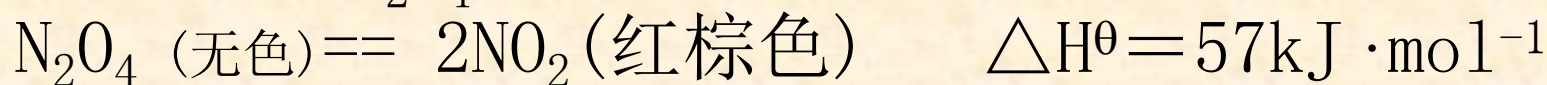
光化学烟雾是城市化过程中，由于交通、能源等工业的发展，大量的氮氧化物和碳氢化合物排放进入大气中，在一定的条件下，如强日光、低风速和低湿度等，发生化学转化生成蓝色的强氧化性气团，这种气团以臭氧为主体污染物，其他的氧化性组分还包括醛类、过氧乙酰硝酸酯 (PAN)、过氧化氢 (H_2O_2) 和细粒子气溶胶等。这种现象称为光化学烟雾。

大气污染

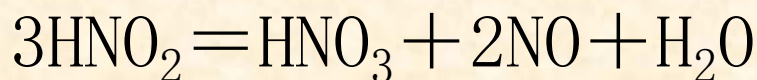
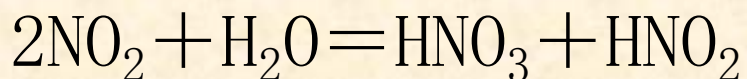


二氧化氮(NO₂)

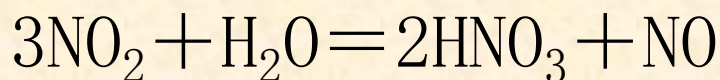
NO₂是红棕色有刺激性气味的气体，有毒，低温时易聚合成二聚体N₂O₄：



NO₂溶于水与水反应生成HNO₃与亚硝酸HNO₂，后者很快分解：



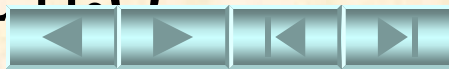
总反应是：



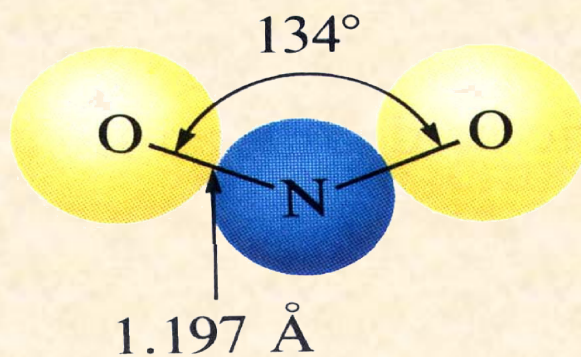
这就是工业制备硝酸的重要反应。

NO₂是一种强氧化剂。碳、硫、磷等在NO₂中容易起火燃烧，它和许多有机物的蒸气混合可形成爆炸性气体。

实验室制备：



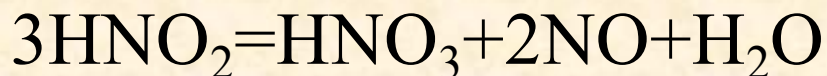
结构: N: 价电子 $2s^2 2p^3$, sp^2 杂化



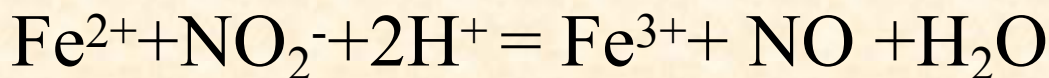
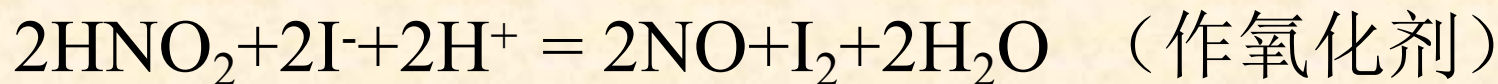
Nitrogen dioxide, NO₂

2、亚硝酸及其盐

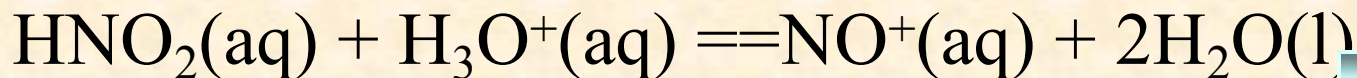
HNO_2 是一弱酸 ($K_a=4.6 \times 10^{-4}$)，不稳定，稍受热就歧化分解：



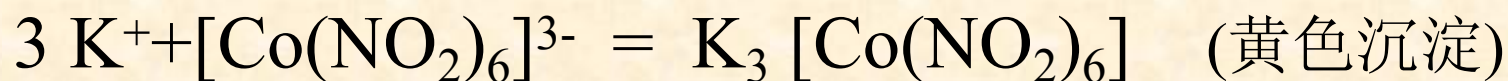
在亚硝酸及其盐中，氮的氧化数是+3，因此既可作氧化剂又可作还原剂：



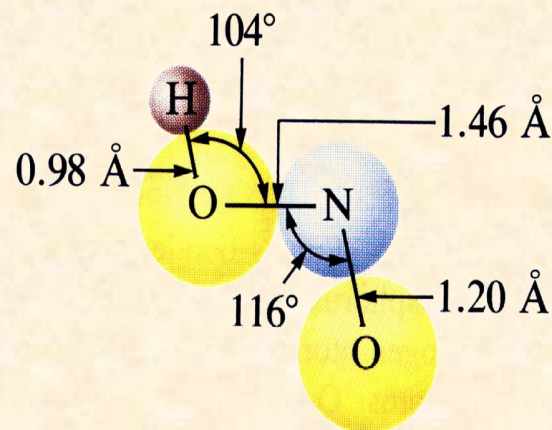
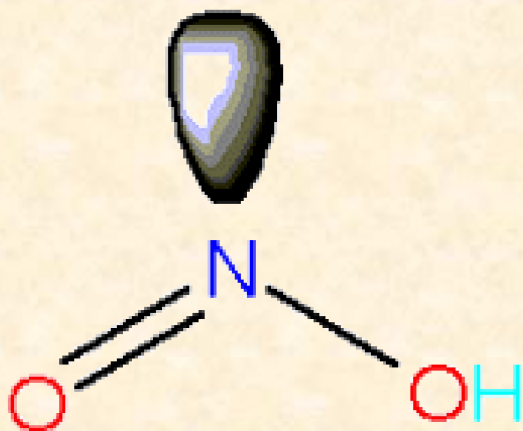
尽管亚硝酸既是氧化剂又是还原剂，但更多的场合是用做氧化剂。这是因为作为氧化剂的反应速率往往快于发生歧化反应的速率，而且提高溶液的酸性能促进对其他物种的氧化，据认为这是由于浓度较高的 H_3O^+ 将其转化为 NO^+ ：



NO_2^- 离子中的N和O原子上都有孤对电子，因而它能为作为一种配位体，与很多的过渡金属离子形成配位键：



亚硝酸盐绝大部分无色，易溶于水 (AgNO_2 浅黄色不溶)。



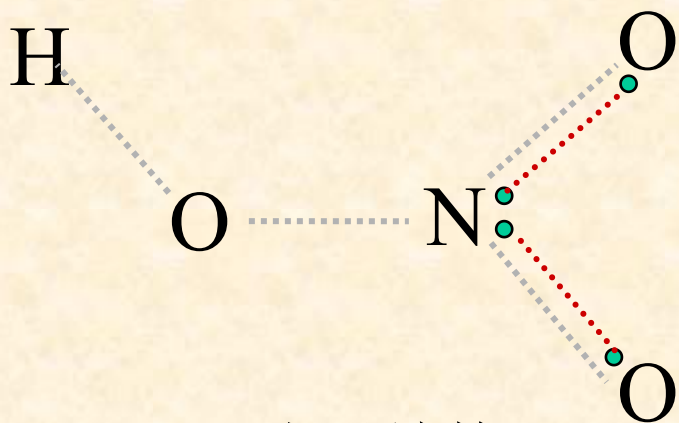
**亚硝酸盐遇到仲胺可形成
亚硝酰，可引起消化系统癌症**

亚硝酸盐用作肉类加工品的添加剂(如熏猪肉, 小红肠和火腿): (1) 抑制细菌生长, 延缓食品腐败。(2) 使肉品产生一种能增进食欲的颜色和香味。

HNO_2 能与氨基酸反应生成化学式为 $\text{R}_2\text{N}-\text{NO}$ 的亚胺化合物(可能发生在烹调过程中, 也可能发生在高温条件下的煎炒), 它能引发癌变。这一研究结果使美国食品和药物管理局调低了食品中 NO_2^- 离子允许浓度的标准。食品化学家一直在寻找 NO_2^- 离子的代用品。加拿大纽芬兰纪念大学的食物科学家于1995年报道, 红色的铁卟啉化合物是一种有前途的代用品。

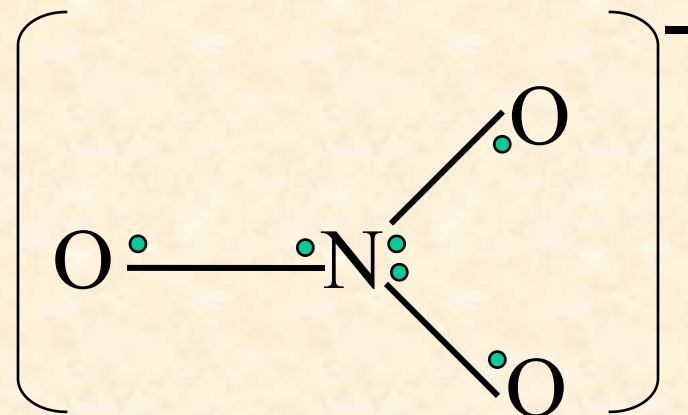
3、硝酸及硝酸盐

A、 HNO_3 的分子结构:



HNO_3 分子结构

在 HNO_3 分子中，氮原子以 sp^2 杂化轨道分别与三个氧原子形成三个 σ 键，氮原子上的另一p轨道上的两个电子与二个非羟基的氧上的另一电子形成三中心四电子大 π 键： Π_3^4 。



NO_3^- 分子结构

在 NO_3^- 离子中，氮原子以 sp^2 杂化轨道分别与三个氧原子形成三个 σ 键，氮原子上的另一p轨道上的两个电子与三个氧上的另一电子形成四原子六电子大 π 键： Π_4^6 。其中一个电子由 NO_3^- 负电荷提供。

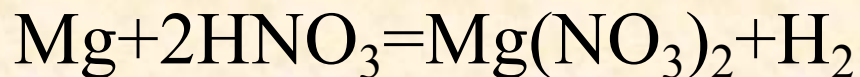
B、化学性质

(1) 氧化性

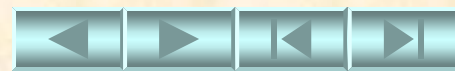
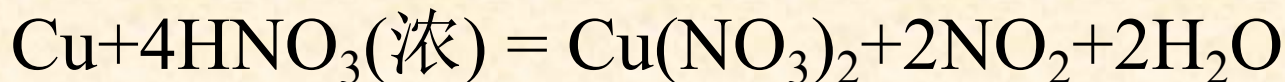
硝酸与金属反应的还原产物是氮的多种较低氧化态的混合物，不同的反应，只是各种产物的比例不同。在写此类反应式中，只是指出主要的产物。

对硝酸与金属的作用，大致可分成以下几类情况：

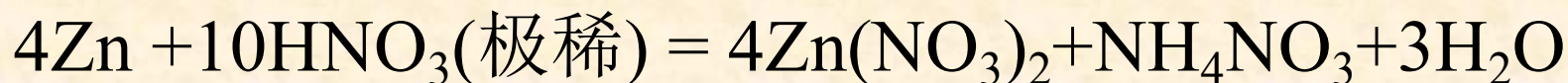
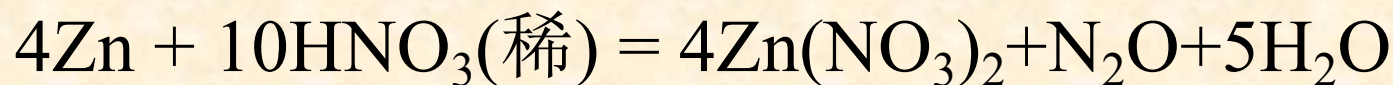
(A) 只有Mg和Ca能从极稀（1%）硝酸溶液中转换出氢：



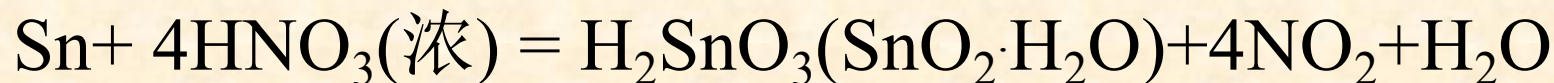
(B) 电势接近于或位于氢后的金属,如Pb, Cu, Ag等，与浓硝酸作用通常生成 NO_2 ，与稀硝酸则生成 NO ：



(C) 强的还原剂，如Zn或Mg，可将稀硝酸还原成更低氧化态的产物(N_2O ， NH_4^+):



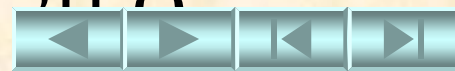
(D) 多数金属与硝酸作用生成硝酸盐，，但少数偏酸性的金属(或非金属)，，如Sb、As等，与浓硝酸作用则生成氧化物的水合物:



(E) Fe、Cr、Al等金属不溶于冷的浓硝酸，此现象称为“纯化”。

(F) Au、Pt、Ru、Ir等贵金属不与硝酸作用。

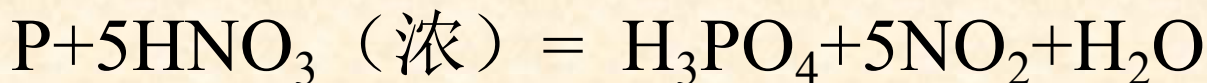
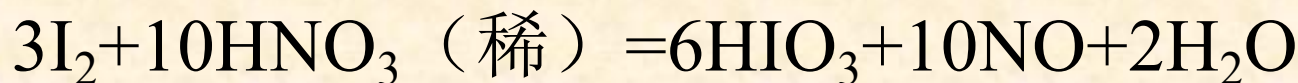
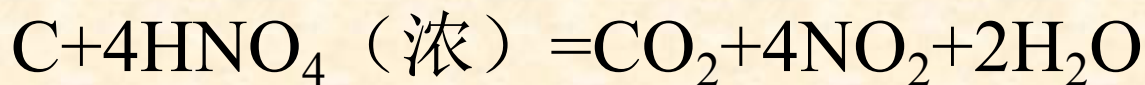
浓硝酸与浓盐酸的混合液(体积比为1:3)称为王水，可溶解不能与硝酸作用的金属:



金属与硝酸的作用要注意下列几点：

- A、反映硝酸的氧化性必须涉及溶液酸度。 $[\text{H}^+]$ 增大， NO_3^- 的氧化性增强。
- B、硝酸的氧化反应受 NO_2 的催化作用而加速。
- C、硝酸被还原的产物并不仅由电极电势决定，还与动力学因素的反应机理有关。
- D、同一种金属与硝酸作用时，浓硝酸主要还原为 NO_2 ，稀硝酸主要还原为 NO 或 N_2O ，极稀硝酸甚至能还原为 NH_4^+ 。
- E、硝酸在不同浓度时被还原的程度（指氮的氧化数下降多少）大小，不能和硝酸的氧化性强弱混为一谈。

硝酸与非金属反应时，非金属受氧化生成氧化物或含氧酸，而硝酸通常被还原成 NO_2 或 NO ：

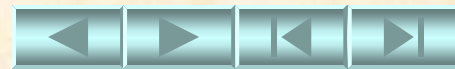
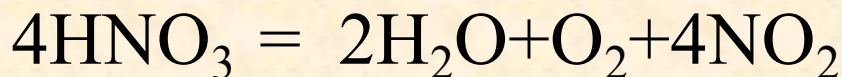


(2) 硝化作用

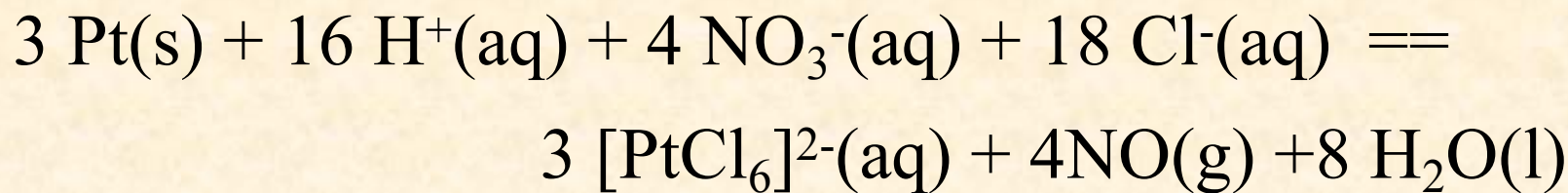
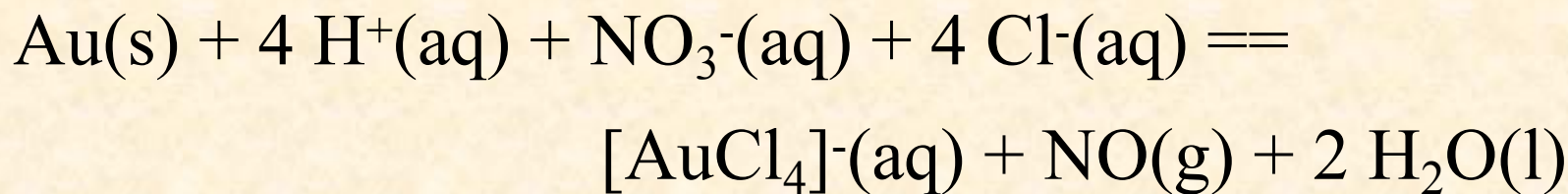
以硝基（ $-\text{NO}_2$ ）取代有机化学物分子中氢原子的反应，称为硝化反应。例如，苯经硝化后生成硝基苯，甘油经硝化后生成硝化甘油。硝化作用常用硝酸和硫酸的混合酸： $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

NO_2^+ 称为硝翁离子，对硝化起了加速作用。

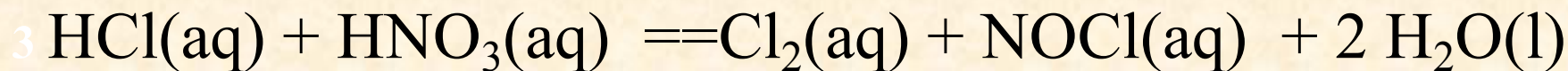
硝酸不稳定，在放置时会变为黄色或棕黄色。这是由于一部分硝酸发生分解作用：



王水是浓 HCl 和浓 HNO₃ 按体积比 3:1 混合得到的，它是溶解金和铂的一种古老而有效的试剂。王水溶解 Au 和 Pt 的功能来自两方面：NO₃⁻使金属氧化的功能和 Cl⁻ 使金属离子配位的能。两种功能都促进下述反应右移：

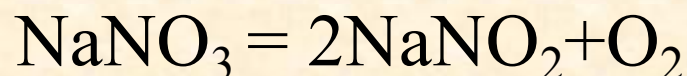


通常认为溶液中起氧化作用的活性物种是 Cl₂ 和 NOCl，它们产生于下述反应：

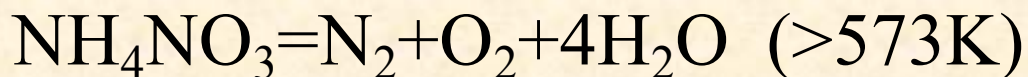


硝酸盐:

硝酸盐都溶于水，固体的硝酸盐在高温下会分解并表现出强的氧化性。同时，固体硝酸盐的热分解产物与硝酸盐中的阳离子的性质有关：



若温度再高,则分解出大量的 N_2 和 O_2 ,并引起爆炸:



想一想：有哪些方法可以区别 NO_2^- 和 NO_3^- ？

1、硝酸银法： $\begin{matrix} \text{NO}_2^- \\ \text{NO}_3^- \end{matrix} \xrightarrow{+\text{AgNO}_3\text{溶液}} \begin{cases} \text{有黄色沉淀为}\text{NO}_2^- \\ \text{无色溶液为}\text{NO}_3^- \end{cases}$

2、KI 法： $\begin{matrix} \text{NO}_2^- \\ \text{NO}_3^- \end{matrix} \xrightarrow{\text{醋酸酸化}+\text{KI}} \begin{cases} \text{有棕色}\text{I}_2\text{生成者为}\text{NO}_2^- \\ \text{无反应者为}\text{NO}_3^- \end{cases}$

3、 KMnO_4^- 法： $\begin{matrix} \text{NO}_2^- \\ \text{NO}_3^- \end{matrix} \xrightarrow{\text{硫酸酸化}+\text{KMnO}_4} \begin{cases} \text{褪色者为}\text{NO}_2^- \\ \text{无褪色者为}\text{NO}_3^- \end{cases}$

4、 FeSO_4 法： $\begin{matrix} \text{NO}_2^- \\ \text{NO}_3^- \end{matrix} \xrightarrow{\text{硫酸酸化}+\text{FeSO}_4} \begin{cases} \text{呈棕色溶液为}\text{NO}_2^- \\ \text{无反应者为}\text{NO}_3^- \end{cases}$

16-3 磷和磷的化合物

一、单质磷

氮分子 N_2 中原子间以叁键结合，而通常状况下的磷分子 P_4 中4个原子间则以单键结合。这一结果与氮和磷的原子间键能有关：

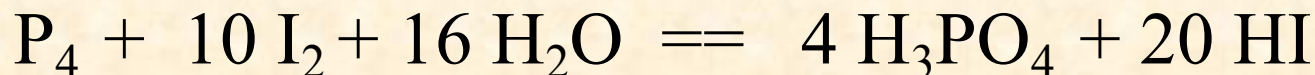
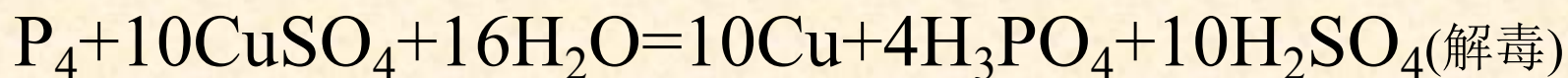
N—N 163 ， $\text{N}\equiv\text{N}$ 944； P—P 198， $\text{P}\equiv\text{P}$ 468。

由键能可知，对氮而言，1个叁键键能比3个单键键能之和还大得多，至于磷1个叁键键能则小于3个单键键能之和。故N原子间倾向于结合成稳定的叁键，而P原子间则趋向结合成单键。所以常温下N有 N_2 ，而P没有 P_2 。

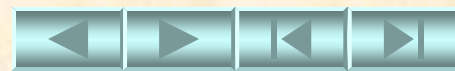
磷原子间成链的能力比氮原子强，所以氮只有一种单质 N_2 ，而磷可借原子间不同的成键方式而有多种同素异形体，主要是白磷、红磷和黑磷。

白磷的分子式为 P_4 ，当磷加热到1100K以上时， P_4 分子就逐渐分解成具有 $P\equiv P$ 结构的 P_2 分子。到2000K以上时， P_2 分子开始分解成P原子。

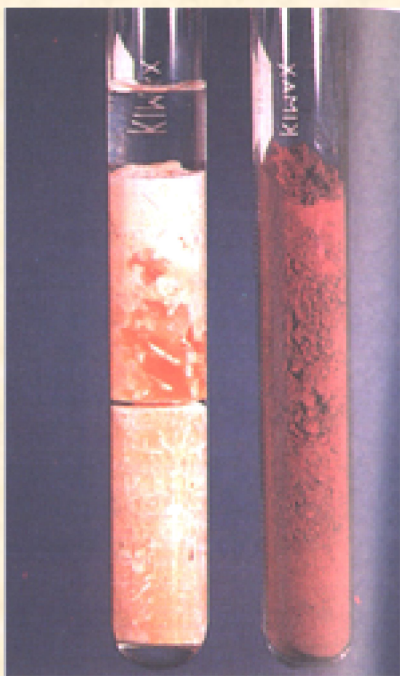
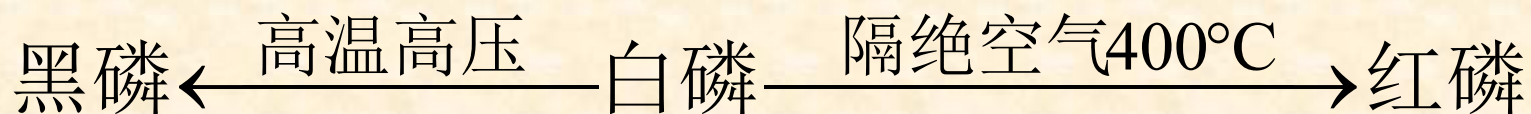
白磷的化学性质活泼，是一种极强的还原剂。与Au, Cu, Ag, Pb等的盐反应，生成金属或金属磷化物：



白磷不溶于水,但溶于 CS_2 ,白磷的燃点低(313K)，在空气中缓慢氧化并释放热量，到达燃点便能自燃。



磷的同素异形体



白磷 红磷

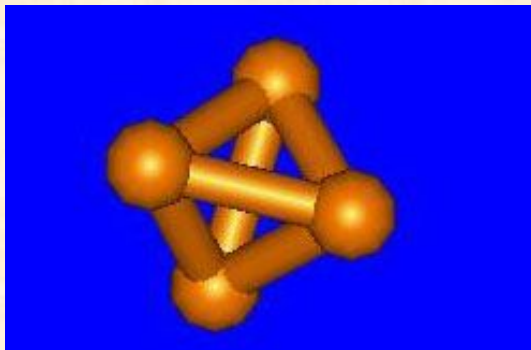
P_4 化学性质活泼，空气中自燃，溶于非极性溶剂。

较稳定， 400°C 以上燃烧，不溶于有机溶剂。

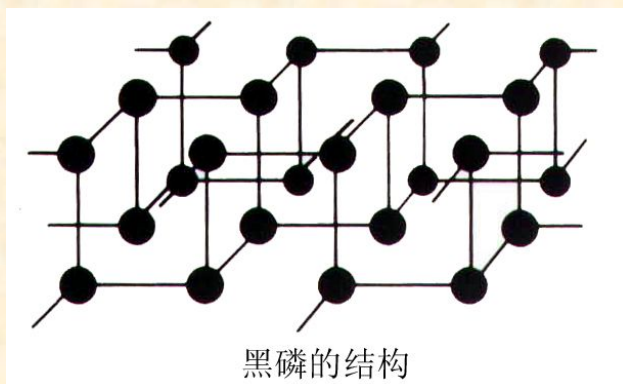
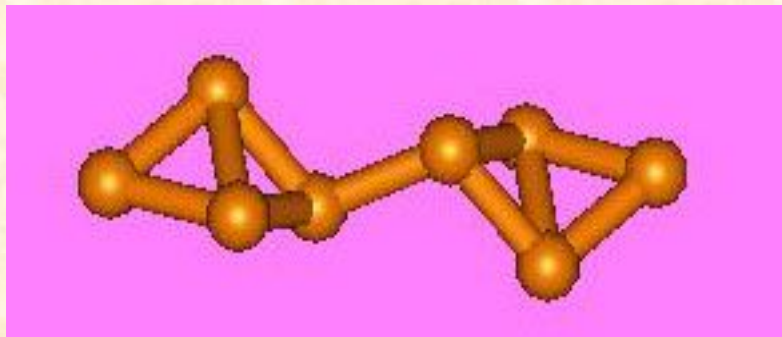


磷的燃烧

白磷的结构



红磷的结构



黑磷的结构

石墨状的片状
结构，可导电。

红磷

红磷是长链状分子，它的性质与白磷有大的差别：

白磷	红磷
白(黄)色蜡状固体	暗红色粉末
密度=1.8g/cm ³	密度=2.2g/cm ³
熔点=317K	熔点=463K
沸点=553K	673K时升华(1大气压下)
剧毒	无毒
溶于CS ₂	不溶于CS ₂
在空气中达308K即自燃	燃点达533K
在氯气中能自燃	在氯气中加热方能自燃
与热的浓碱溶液作用	不与热的浓碱溶液作用

红磷和白磷在一定的条件下可以互相转化：



由于是负值,即是由白转红释放能量,这说明红比白稳定。此一转化所需的活化能较高,在通常状况下不致明显发生这种转变。

黑磷是磷的最稳定变体,也称为“金属磷”,主要是黑磷具有类似石墨的聚合层状结构,能导电,说明层状结构间可能有自由电子。化学活泼性较差。

N_2 和 P_4 是同一族元素，为什么它们单质的化学性质差别很大， N_2 很不活泼而 P_4 却很活泼？

N_2 分子是由两个 N 原子通过三重键键合而成，这就决定了它化学性质不活泼。P 是第三周期元素，半径较大，不易形成多重键。在 P_4 中四个 P 原子通过单键相互键合而成四面体结构。其中 P—P—P 的键角只能是 60° ，比纯 P 轨道形成的键角 (90°) 小得多（实际上 P_4 分子的 P—P 键还含有 2 % 的 s、d 轨道成分）。可见 P—P 键是受张力作用而弯曲的键，张力能量是 $95.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，使 P—P 的键能只有 $201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比 $\text{N} \equiv \text{N}$ 的键能 $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 小得多，因此 P_4 分子反应活性很高。

二、磷的氢化物

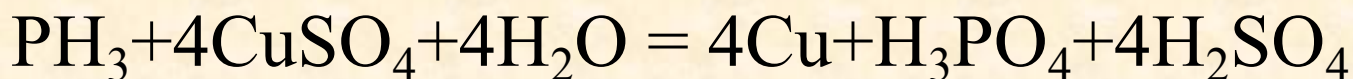
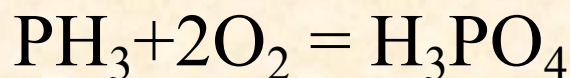
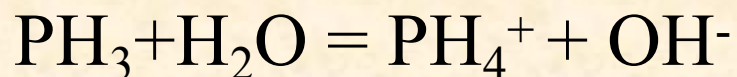
磷的氢化物可形成多种系列，具有实际意义的是 P_nH_{n+2} ，其中主要的是 PH_3 ， P_2H_4 。

性质：无色气体，似大蒜臭味，剧毒。

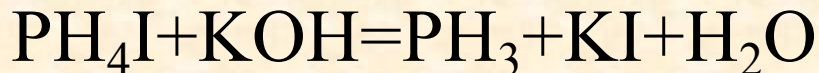
PH_3 在空气中能自燃，因为在这个气体中常含有更活泼易自燃的联磷 P_2H_4

PH_3 的化学性质和 NH_3 类似，具有还原性、碱性及加合性。

PH_3 的稳定性不如 NH_3 ，还原性比 NH_3 强，碱性比 NH_3 弱：



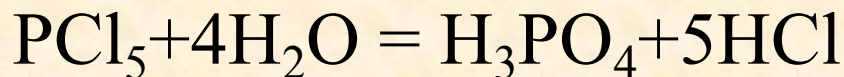
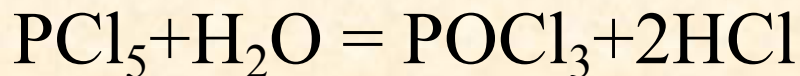
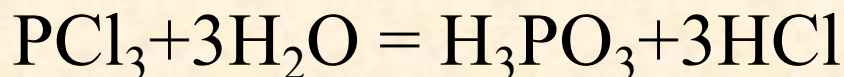
PH_4^+ 的盐类不稳定,很容易分解,特别是在碱性溶液:



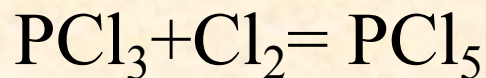
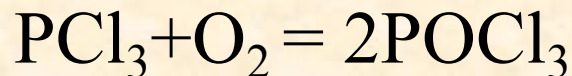
三、磷的卤化物

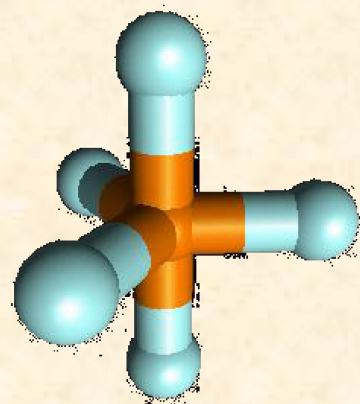
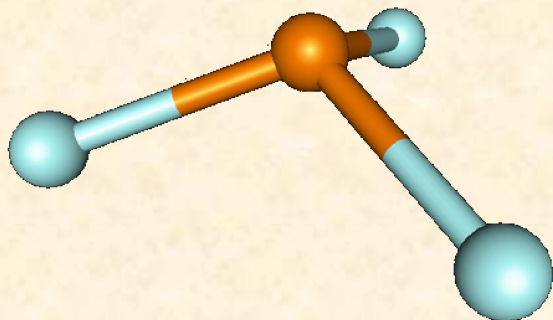
和氮的卤化物不同。磷的卤化物除了 PX_3 外，还有 PX_5 ，这是由于P原子可利用其它d轨道参与成键。

磷的卤化物有一个特点就是容易水解：



三氯化磷的化学性质很不稳定,能被氧或氯迅速氧化:





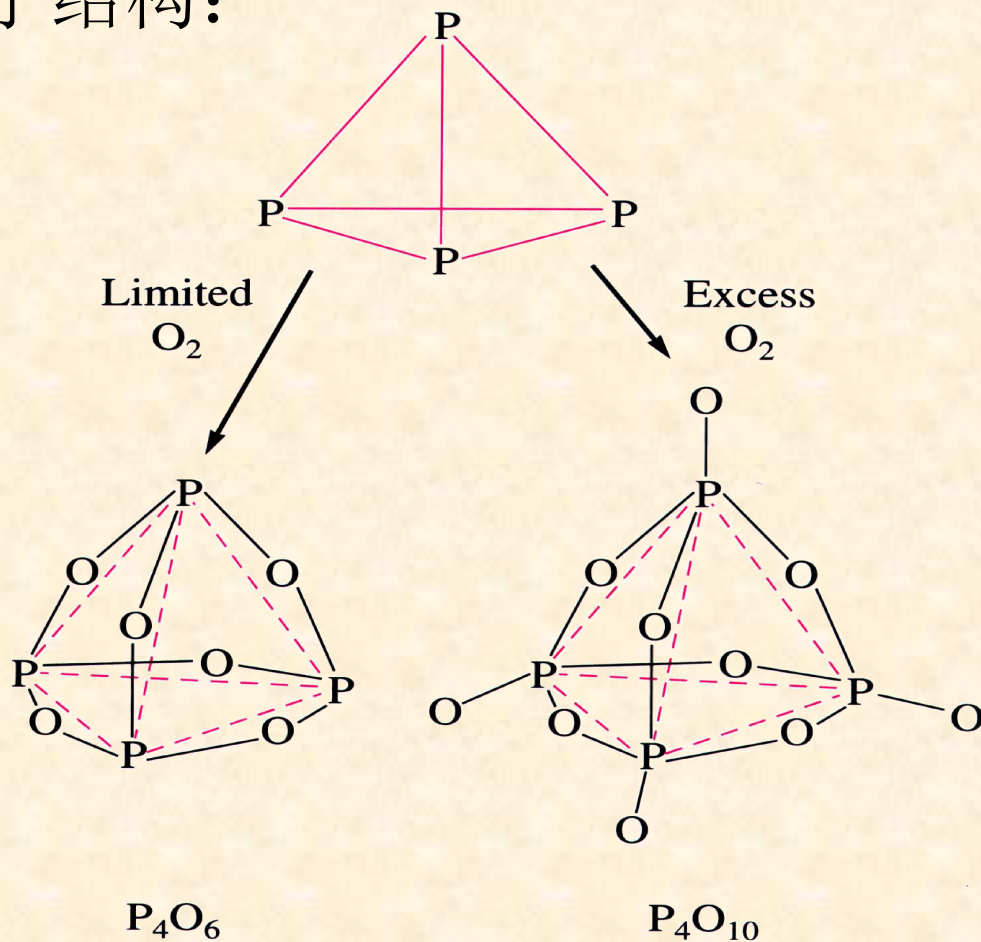
PX₃和PX₅某些性质

化合物	沸点/K	熔点/K	$\Delta_f H_m^\theta / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
PF ₃	171.5	121.5	—
PCl ₃	349	161.2	-339(l)
PBr ₃	446	233	-199(l)
PI ₃	—	334	-45.6(s)
PF ₅	198	190	—
PCl ₅	433升华	—	-463(s)
PBr ₅	分解	373	-280(s)
PI ₅	未知	—	—

四、磷的含氧化合物

1、磷的氧化物

氧化磷的分子结构：



为什么生成的氧化物是 P_4O_6 和 P_4O_{10} ，而不是 P_2O_3 和 P_2O_5 呢？

显然与 P_4 的含有张力键有关， P_4 分子中 P 原子的配位数为3，但其上还保存一对孤对电子。 P_4O_6 形成是 P—P 键在 O_2 分子进攻下断开而形成 P—O—P 键； P_4O_{10} 是在 O_2 供应充分时， P_4O_6 的 P 上孤对电子易配位到 O 原子上的缘故。

A、三氧化二磷

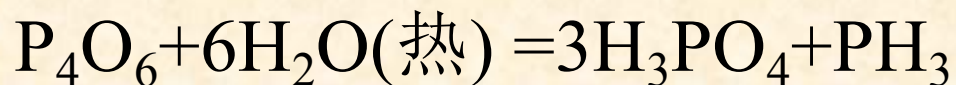
三氧化二磷的分子式是 P_4O_6 ，习惯上写成 P_2O_3

P_4O_6 白色易挥发的蜡状晶体，易溶于有机溶剂。

P_2O_3 与冷水反应生成亚磷酸：

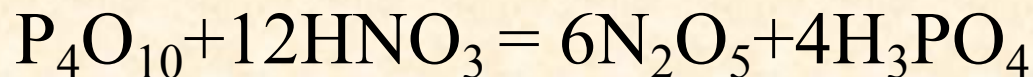
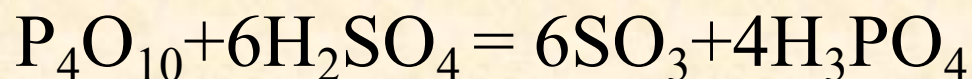


P_2O_3 与热水反应生成磷酸

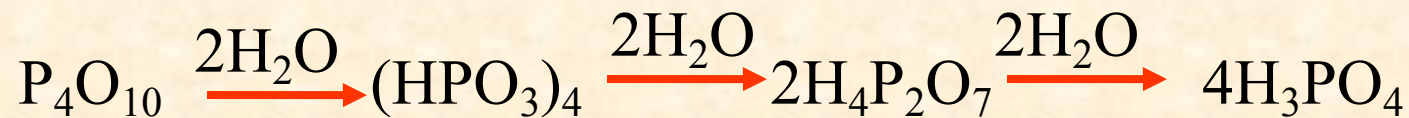


B、五氧化二磷

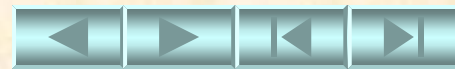
P_4O_{10} 白色雪花状晶体，五氧化二磷一个明显的特点就是吸水性，它不但能有效的吸收气体或液体中的水甚至能从化合物中夺取水：



从上可知， P_4O_{10} 极易与水反应，生成正磷酸：



而正磷酸的脱水反应是五氧化二磷吸水反应的逆反应。

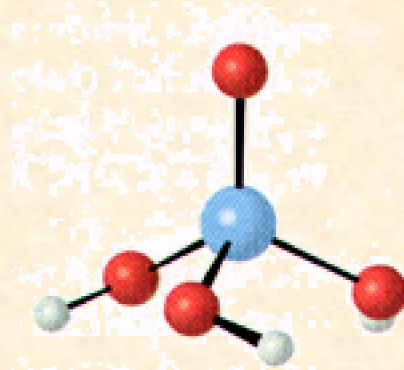
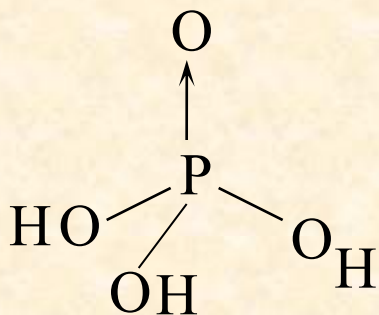


2、磷的含氧酸及其盐

磷含氧酸的分类

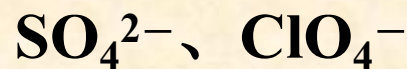
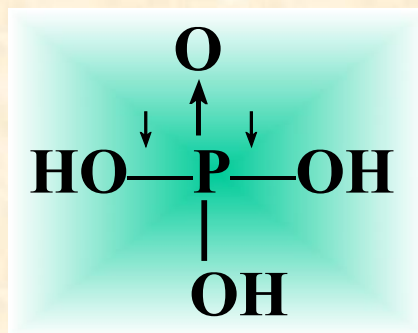
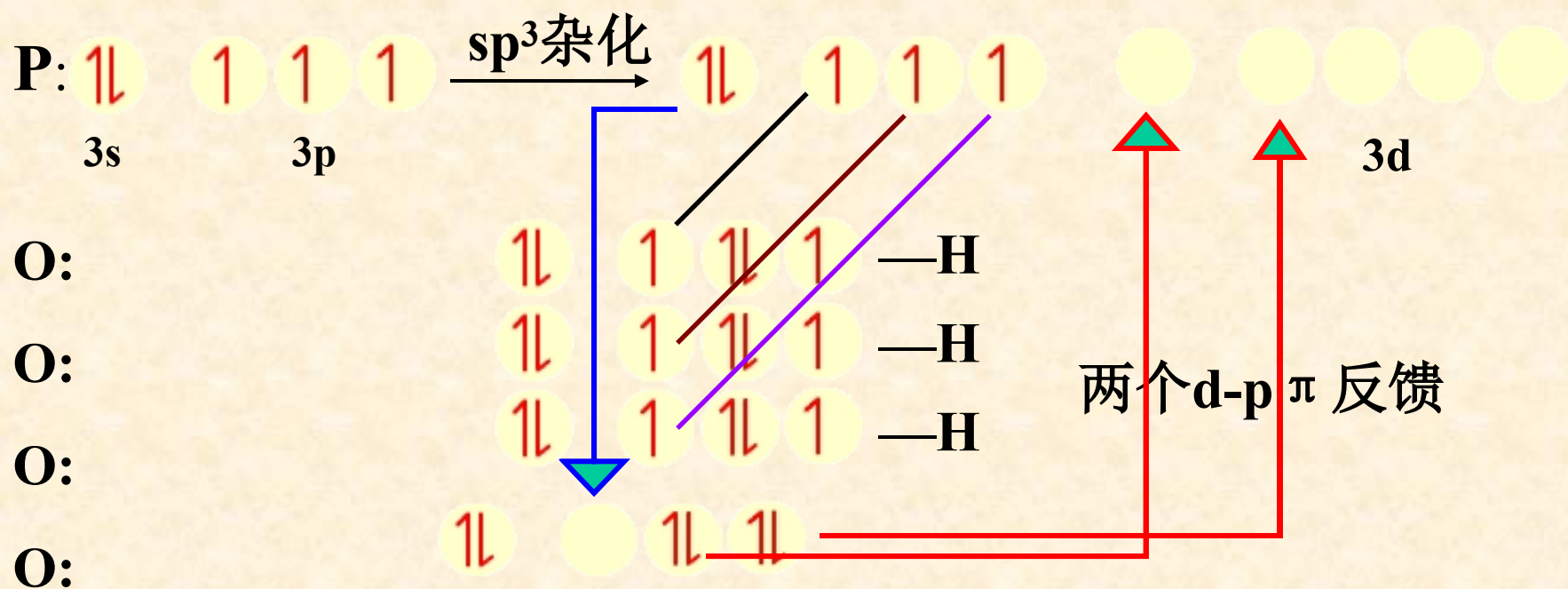
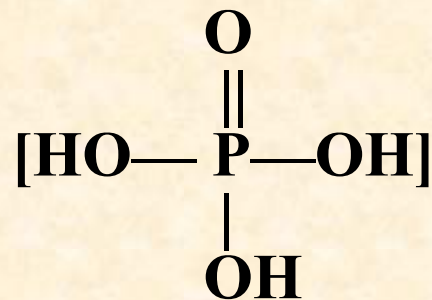
氧化数	分子式	名称
+5	H_3PO_4 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ $(\text{HPO}_3)_n$	正磷酸 焦磷酸 三磷酸 偏磷酸
+3	H_3PO_3 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ HPO_2	(正)亚磷酸 焦亚磷酸 偏亚磷酸
+1	H_3PO_2	次磷酸

A、正磷酸及其盐



P原子采取 sp^3 杂化，每个杂化轨道与一个O原子连结形成一个 σ 键，四个氧原子构成一个磷氧四面体。磷氧四面体是构成其他多磷酸及其盐的基本结构单元。具体结构见下页：

H₃PO₄结构



含d-p π 反馈

磷酸是一种不挥发的三元酸。由它逐级电离常数看，它是一个中强酸：

$$K_1=7.5 \times 10^{-3} \quad K_2=6.2 \times 10^{-8} \quad K_3=2.2 \times 10^{-13}$$

H_3PO_4 不论在酸性溶液还是碱性溶液中，几乎都没有氧化性。

磷酸根离子具有很强的配位能力，能与许多金属离子生成可溶性的配合物。如无色的配合物



利用这一性质，分析化学上常用它作掩蔽剂

磷酸受强热时脱水，依次生成焦磷酸、三磷酸和多聚的偏磷酸。三磷酸是链状结构，多聚的偏磷酸是环状结构。

所有的磷酸二氢盐都易溶于水，而磷酸一氢盐及正盐除了 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 盐外，一般不溶于水。磷酸盐溶于水后有不同程度的水解。

PO_4^{3-} 的鉴定:

硝酸银法: $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$ (黄色)

钼酸铵法: $\text{PO}_4^{3-} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 3\text{NH}_4^+ + 24\text{H}^+$
 $= (\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow$ (黄色) $+ 6\text{H}_2\text{O}$

磷酸盐	正盐	酸式盐	
	$\text{M}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{HPO}_4$	$\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$
溶解性	大多数难溶 (除 K^+ , Na^+ , NH_4^+)		大多数易溶
水溶液 酸碱性	Na_3PO_4	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
	$\text{PH} > 7$	$\text{PH} > 7$	$\text{PH} < 7$
	水解为主	水解 > 解离	水解 < 解离
稳定性	稳定	相对不稳定	

B、焦磷酸及其盐

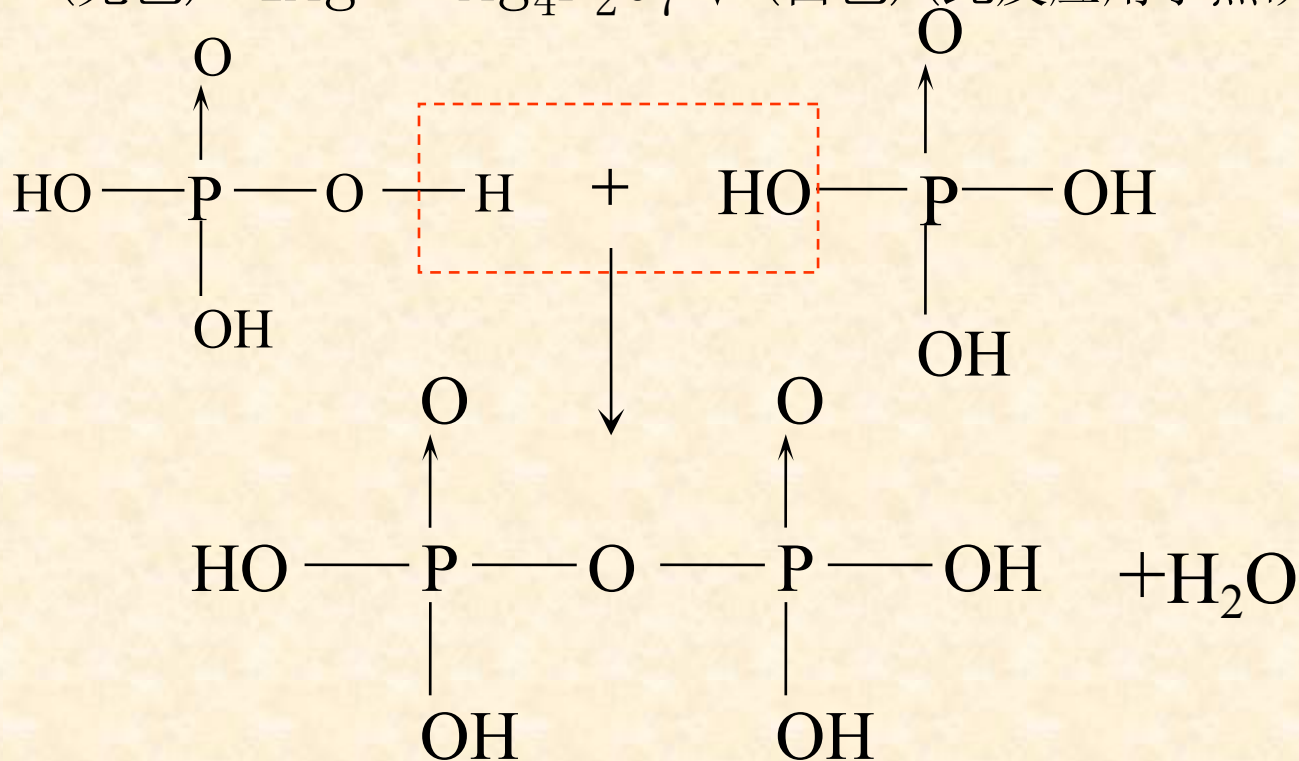
焦磷酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 是四元酸:

$$K_1 > 1.4 \times 10^{-1} \quad K_2 = 3.2 \times 10^{-2}$$

$$K_3 = 1.7 \times 10^{-6} \quad K_4 = 6.0 \times 10^{-9}$$

常见的盐有两种类型: $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$

$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (无色) + $4\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow$ (白色) (此反应用于焦磷酸根区别)

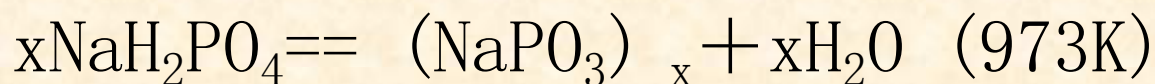


C、偏磷酸及其盐

(聚)偏磷酸 (n 个 H_3PO_4 脱 n 个 H_2O)

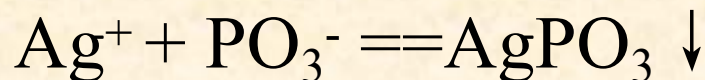
偏磷酸: HPO_3 ($n=1$), 四(聚)偏磷酸: $(\text{HPO}_3)_4$

$(\text{HPO}_3)_n$ ($n \geq 3$), 分子为环状结构。是无色玻璃状固体, 易溶于水, 常用的是它的钠盐, 称为格氏盐, 由磷酸二氢钠加热得到:



加热熔融后, 聚冷而得到格氏盐。主要用作软水剂和去垢剂。

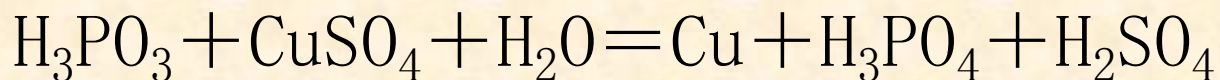
$(\text{PO}_3)^-$ 和 Ag^+ 生成白色沉淀, 又能使鸡旦清凝固, 据此可以与焦磷酸根区别:



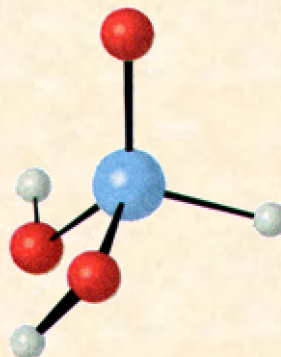
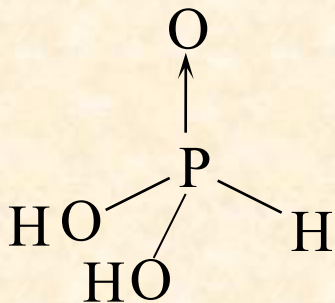
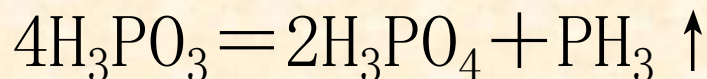
D、亚磷酸及其盐

亚磷酸 (H_3PO_3) 是二元酸: $K_1=1.0 \times 10^{-2}$, $K_2=2.6 \times 10^{-7}$

亚磷酸及其盐具有还原性。能使 Ag^+ , Cu^{2+} 等还原为金属。

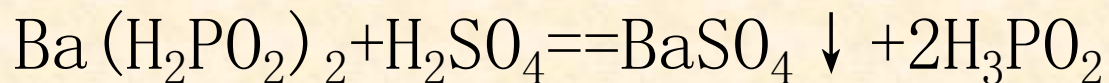


受热歧化:

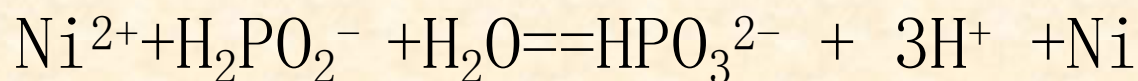


E、次磷酸及其盐

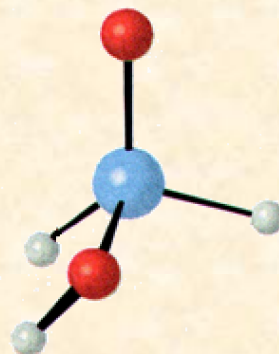
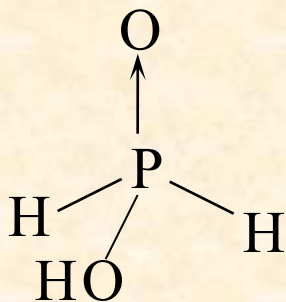
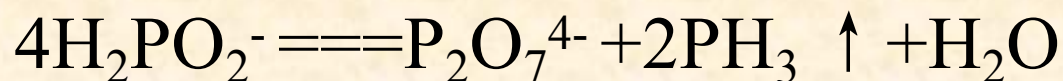
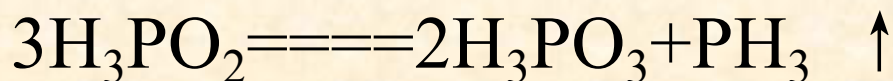
一元弱酸： $K=1.0 \times 10^{-2}$ ， 可由钡盐与硫酸反应得到：



还原性比亚磷酸更强：



热不稳定性：



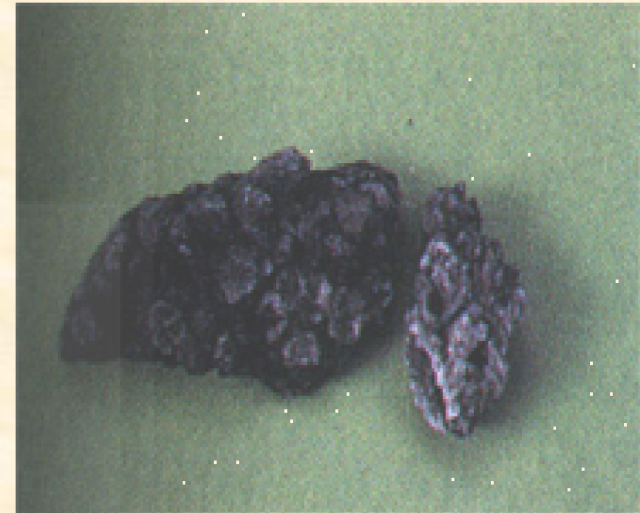
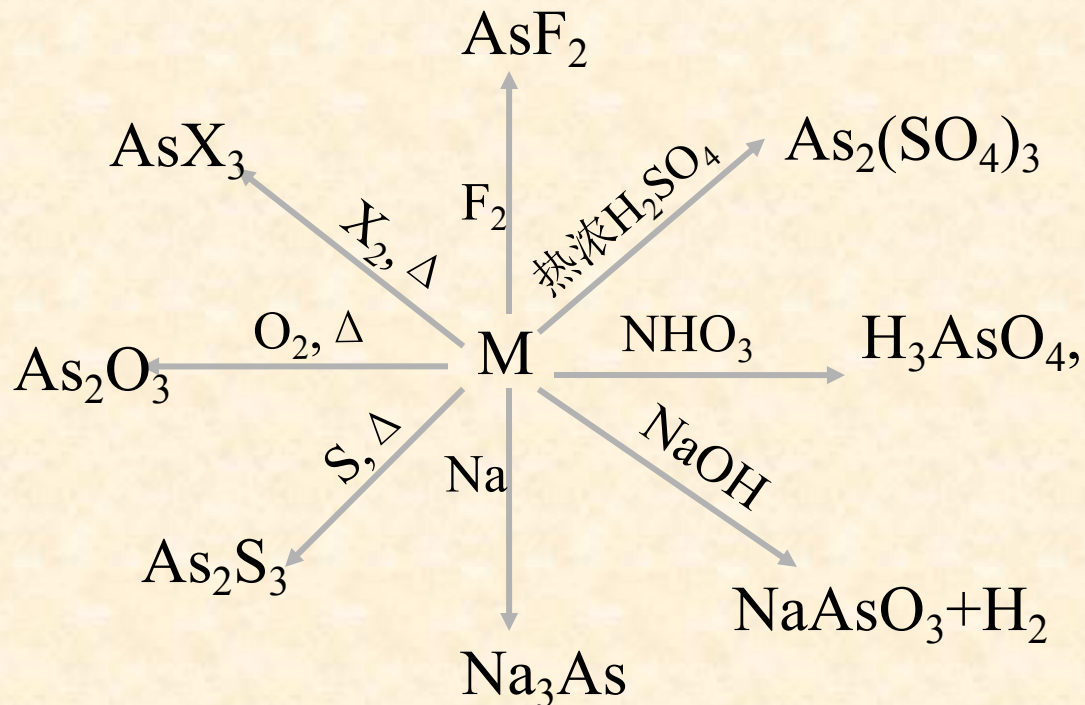
16--4 砷

一、单质

存在：雌黄 As_2S_3 、雄黄 As_4S_4 、砷硫铁矿 FeAsS 、砷硫铜矿 Cu_3AsS_4 等。

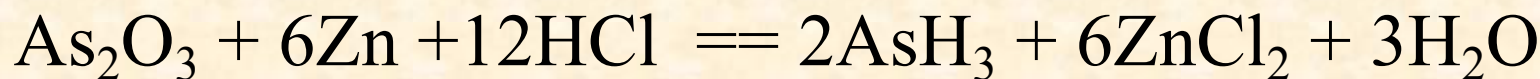
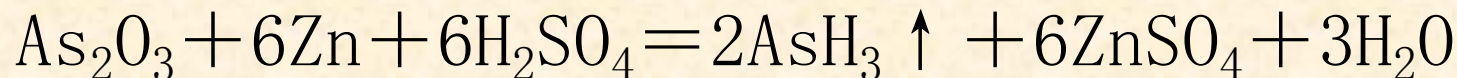
制备：硫化物矿 $\rightarrow$ 煅烧为氧化物 $\rightarrow$ 高温碳还原 $\rightarrow$ 产品。

砷是碘型的半金属，与IIIA和VIA的金属形成的合金是优良的半导体材料。

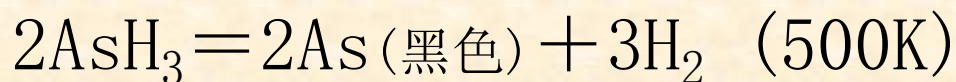


二、砷的化合物

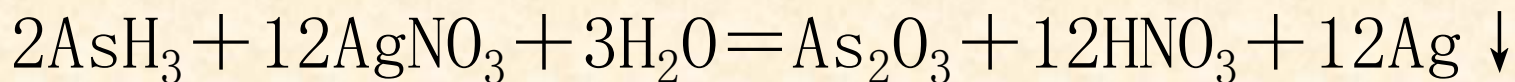
1、砷化氢：无色有毒的气体。



热不稳定性：在缺氧条件下，砷受热分解为单质（马氏试砷法反应。用于检验含砷化合物）：



强还原性：

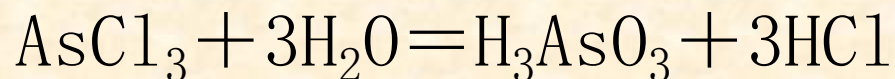


这也可用于含砷化合物的鉴定，称“古氏试砷法”

2、卤化物

	AsF ₃	AsCl ₃	AsBr ₃	AsI ₃
颜色	无色	无色	无色	红色
形态	液体	液体	固体	固体
熔点/K	267	256.8	304	413

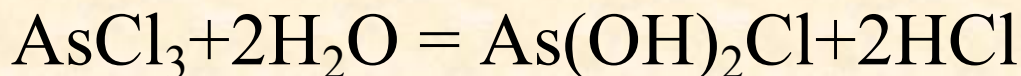
卤化物都能水解，配制这类溶液时必须用相应酸溶解：



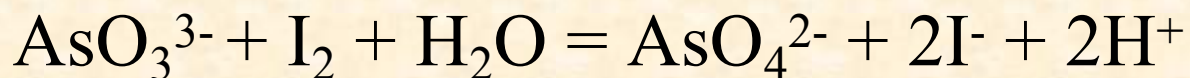
3、氧化物、含氧酸及其盐

在砷氧化物中有 As_2O_5 和 As_2O_3 ， As_2O_3 是最重要的砷氧化物，也是最重要的砷化合物。是白色粉末状剧毒物，微溶于水，在热水中溶解度稍大，溶解后生成亚砷酸溶液。主要用于制造杀虫剂、除草剂和含砷的药物。

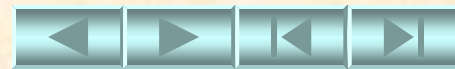
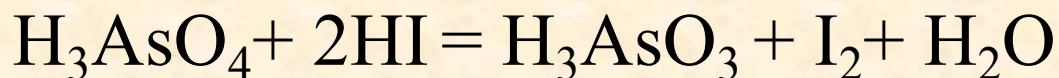
As_2O_3 是两性偏酸。由于它酸碱性都比较弱，因此在砷所生成的盐都能发生水解作用：



三价的砷水合氧化物都有还原性：



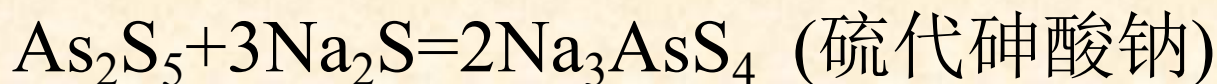
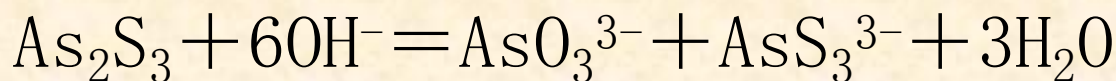
反应在强酸性溶液中向相反方向进行，即砷酸将 I^- 氧化为 I_2 ：



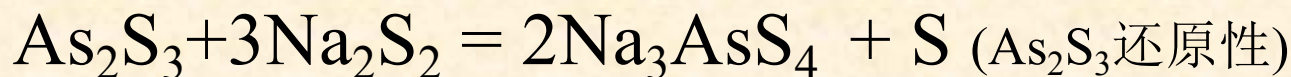
4、硫化物

砷能生成多种稳定的硫化物。

As_2S_3 和 As_2S_5 都是酸性硫化物，所以能与碱性化合物作用：



亦能溶于多硫化钠溶液中，生成相应的硫代酸盐：



Na_3AsS_4 不稳定，遇酸即分解为硫化物和硫化氢。

