

无机化学丛书

· 第四卷 ·

化学卷

中国科学技术  
经·典·文·库

氮

/ 项斯芬

磷

/ 严宣申

砷分族

/ 曹庭礼 郭炳南



科学出版社

## 内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第12,13,14专题,主要论述第VA族各元素的存在形式、物理和化学性质、有关元素的同位素及各类化合物的性质、用途及合成方法。

本书可供高等院校师生以及从事化学化工方面的科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书·第4卷,氮、磷、砷分族/项斯芬等编著. —北京:科学出版社,2011

(中国科学技术经典文库·化学卷)

ISBN 978-7-03-030548-0

I. ①无… II. ①项… III. ①无机化学-丛书 IV. O61-51

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第042534号

责任编辑:胡华强 张淑晓 张小娟/责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

1995年1月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2011年3月第三次印刷 印张: 26

印数: 1—1 500 字数: 438 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 《无机化学丛书》序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科.无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物.二十世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段.这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的.这些科技部门要求人们利用无机化学的理论探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺流程.与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程.

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱.解放后我国无机化学虽有了很大发展,但仍然比较落后.为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书.为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作.经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲,确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版.全丛书共约600余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论.

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅.编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改.

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

## 前 言

《无机化学丛书》第四卷包括三个专题：12 氮、13 磷、14 砷分族。

各专题介绍有关元素的存在、同位素、性质及它们的各类化合物。第12 专题氮分为七章，较详细地介绍近年来发展较快的含双氮配合物、含一氧化氮配合物等，并附有较多的参考文献以供读者查阅；第13 专题磷分为十二章，重点讨论其同素异形体、卤化物、氧化物、含氧酸及其盐；第14 专题砷分族包括砷、锑、铋三种元素，介绍了它们和其他元素的互化物及有机化合物。

这三个专题分别由项斯芬（北京大学化学系）、严宣申（北京大学化学系）、曹庭礼、郭炳南（北京理工大学化学工程系）完成。

由于作者学识水平有限，本卷在选材、论述方面难免有不妥甚至错误之处，敬希读者赐教和指正。

本卷各专题初稿完成后，承蒙西北大学化学系刘翊纶教授仔细审阅，对初稿提出许多宝贵的意见，使作者在修改过程中得到很大的帮助。本卷在整个编写过程中经常受到北京大学化学系张青莲教授亲切关怀和指导以及唐任寰副教授的热情帮助。科学出版社有关同志在编辑整稿过程中做了大量深入细致的工作。正是由于他们的贡献，《无机化学丛书》第四卷才得以和读者见面。作者谨向他们表示诚挚的谢意。

作 者

1990年9月于北京

# 目 录

《无机化学丛书》序

前言

## 12. 氮

<b>12.1 引言</b> .....	(3)
1.1 氮的存在和意义 .....	(3)
1.2 氮的同位素 .....	(4)
1.3 氮的键合特征 .....	(5)
1.4 氮的氧化还原性 .....	(8)
参考文献 .....	(9)
<b>12.2 分子氮</b> .....	(11)
2.1 氮气的制备 .....	(11)
2.2 分子氮的性质和化学键 .....	(11)
2.2.1 分子氮的物理性质和化学性质 .....	(11)
2.2.2 分子氮的结构和化学键 .....	(12)
2.3 活性氮 .....	(14)
2.4 分子氮的配位化合物 .....	(15)
2.4.1 双氮配合物的制备 .....	(15)
2.4.2 双氮配合物的结构 .....	(16)
2.4.3 双氮配合物的化学键 .....	(21)
2.4.4 双氮配合物的化学性质 .....	(23)
参考文献 .....	(25)
<b>12.3 氮的氢化物</b> .....	(27)
3.1 氨 .....	(27)
3.1.1 氨的生产 .....	(27)
3.1.2 氨的结构和化学键 .....	(29)
3.1.3 氨的性质和反应 .....	(31)
3.2 液氨 .....	(37)
3.2.1 液氨的溶解性 .....	(38)
3.2.2 液氨的酸碱性 .....	(39)
3.2.3 金属-液氨溶液 .....	(40)

3.3	铵盐	(43)
3.4	氮的衍生物	(44)
3.4.1	氮化物	(44)
3.4.2	羟胺	(48)
	参考文献	(50)
<b>12.4</b>	<b>氮的氧化物</b>	<b>(53)</b>
4.1	氮的氧化物的结构	(53)
4.2	氧化二氮	(56)
4.3	一氧化氮	(57)
4.3.1	一氧化氮的制备和性质	(57)
4.3.2	一氧化氮的配位化合物	(58)
4.4	二氧化氮和四氧化二氮	(65)
4.4.1	二氧化氮、四氧化二氮的性质和平衡	(65)
4.4.2	液态四氧化二氮	(66)
4.4.3	氮的氧化物对大气的污染及防治	(68)
4.5	五氧化二氮	(69)
	参考文献	(70)
<b>12.5</b>	<b>氮的含氧酸和含氧酸盐</b>	<b>(73)</b>
5.1	氮的含氧酸的结构	(73)
5.2	硝酸和硝酸根	(74)
5.2.1	硝酸	(74)
5.2.2	硝酸盐	(76)
5.2.3	硝酸根的配位化合物	(79)
5.3	亚硝酸和亚硝酸根	(85)
5.3.1	亚硝酸和亚硝酸盐	(85)
5.3.2	亚硝酸根的配位化合物	(88)
5.4	硝鎓离子和硝鎓盐	(95)
5.5	连二亚硝酸	(96)
	参考文献	(97)
<b>12.6</b>	<b>含氮—氮键的化合物</b>	<b>(100)</b>
6.1	联氮	(100)
6.1.1	联氮的生产和用途	(100)
6.1.2	联氮的结构和性质	(101)
6.1.3	联氮的配位化合物	(105)
6.2	叠氮化物	(108)

6.2.1	叠氮化物的制备 .....	(108)
6.2.2	叠氮化物的结构和化学键 .....	(110)
6.2.3	叠氮化物的性质 .....	(110)
6.2.4	叠氮根的配位化合物 .....	(113)
	参考文献 .....	(118)
<b>12.7</b>	<b>氮的卤化物 .....</b>	<b>(120)</b>
7.1	氮-卤素二元化合物 .....	(120)
7.1.1	三卤化氮 .....	(120)
7.1.2	四氟肼 .....	(123)
7.1.3	二氟二胺 .....	(125)
7.2	四氟铵盐 .....	(126)
7.3	卤胺 .....	(128)
7.4	氮的含氧卤化物 .....	(129)
7.4.1	亚硝酰卤化物 .....	(129)
7.4.2	硝酰卤化物 .....	(130)
	参考文献 .....	(131)
	略语表 .....	(132)
<b>13. 磷</b>		
<b>13.1</b>	<b>引言 .....</b>	<b>(137)</b>
<b>13.2</b>	<b>磷的存在 .....</b>	<b>(137)</b>
	参考文献 .....	(139)
<b>13.3</b>	<b>磷的制备 .....</b>	<b>(140)</b>
	参考文献 .....	(143)
<b>13.4</b>	<b>磷的同素异构体 .....</b>	<b>(144)</b>
4.1	白磷 .....	(144)
4.2	红磷 .....	(146)
4.3	黑磷 .....	(149)
4.4	玻璃态磷 .....	(151)
4.5	液态磷 .....	(151)
4.6	磷蒸气 .....	(152)
	参考文献 .....	(153)
<b>13.5</b>	<b>磷的化学性质 .....</b>	<b>(154)</b>
	参考文献 .....	(157)
<b>13.6</b>	<b>磷化物 .....</b>	<b>(158)</b>
6.1	磷化物的制备 .....	(158)

6.2	磷化物的性质 .....	(159)
6.3	金属磷化物的用途 .....	(166)
	参考文献 .....	(167)
<b>13.7</b>	<b>磷的氢化物 .....</b>	<b>(168)</b>
7.1	磷 .....	(168)
7.1.1	制法 .....	(168)
7.1.2	磷的结构和物理性质 .....	(169)
7.1.3	磷的化学性质和毒性 .....	(169)
7.2	磷的化合物 .....	(172)
7.3	双磷及其他磷的氢化物 .....	(173)
	参考文献 .....	(174)
<b>13.8</b>	<b>卤化磷和拟卤化磷 .....</b>	<b>(175)</b>
8.1	四卤化二磷 .....	(175)
8.1.1	四氟化二磷 .....	(175)
8.1.2	四氯化二磷 .....	(176)
8.1.3	四碘化二磷 .....	(176)
8.2	三卤化磷 .....	(177)
8.2.1	制法 .....	(177)
8.2.2	结构和物理性质 .....	(179)
8.2.3	化学性质 .....	(179)
8.2.4	三拟卤化磷及混合三卤、拟卤化磷 .....	(183)
8.3	五卤化磷 .....	(184)
8.3.1	制法 .....	(184)
8.3.2	五卤化磷的结构 .....	(185)
8.3.3	五卤化磷的性质 .....	(186)
8.3.4	混合五卤化磷 .....	(188)
8.3.5	多卤化磷 .....	(189)
8.4	磷酰卤、硫代磷酰卤及有关化合物 .....	(191)
8.4.1	磷酰卤的制法 .....	(191)
8.4.2	磷酰卤的结构 .....	(192)
8.4.3	磷酰卤的化学性质 .....	(192)
8.4.4	焦磷酰卤, $P_2O_3X_4$ .....	(195)
8.4.5	磷酰拟卤及磷酰混合卤拟卤 .....	(196)
8.4.6	硫代磷酰卤 .....	(197)
	参考文献 .....	(200)



<b>13.9 磷的氧化物</b> .....	(201)
9.1 六氧化四磷 .....	(201)
9.1.1 六氧化四磷的制备 .....	(201)
9.1.2 六氧化四磷的结构和性质 .....	(201)
9.2 十氧化四磷 .....	(203)
9.2.1 制法 .....	(203)
9.2.2 十氧化四磷的结构 .....	(203)
9.2.3 十氧化四磷的性质 .....	(205)
9.3 磷的其他氧化物 .....	(208)
9.3.1 $P_2O_4$ .....	(208)
9.3.2 $(PO_2)_n$ .....	(208)
9.3.3 $P_2O_6$ (?) .....	(209)
9.3.4 PO .....	(209)
参考文献 .....	(209)
<b>13.10 磷的硫化物</b> .....	(210)
10.1 三硫化四磷 .....	(210)
10.1.1 制法 .....	(210)
10.1.2 性质 .....	(211)
10.2 四硫化四磷 .....	(212)
10.3 五硫化四磷 .....	(213)
10.4 七硫化四磷 .....	(213)
10.5 九硫化四磷 .....	(214)
10.6 十硫化四磷 .....	(214)
10.6.1 制法 .....	(214)
10.6.2 性质和结构 .....	(215)
10.7 其他硫化磷 .....	(216)
10.8 氧硫化磷 .....	(217)
10.9 硒化磷和碲化磷 .....	(218)
参考文献 .....	(218)
<b>13.11 磷的含氧酸及含氧酸盐</b> .....	(219)
11.1 次磷酸及其盐 .....	(221)
11.2 亚磷酸及其盐 .....	(223)
11.3 连二磷酸及其盐 .....	(225)
11.4 其他低氧化数 (< V) 的磷的含氧酸 .....	(226)
11.5 磷酸 .....	(235)

11.6	偏磷酸、焦磷酸及多磷酸 .....	(238)
11.6.1	焦磷酸 .....	(240)
11.6.2	二偏磷酸 .....	(240)
11.6.3	环偏磷酸 .....	(240)
11.6.4	过磷酸 .....	(241)
11.7	钠的(正)磷酸盐 .....	(242)
11.8	钾、铵的(正)磷酸盐 .....	(242)
11.9	钙的磷酸盐 .....	(243)
11.9.1	磷酸二氢钙 .....	(243)
11.9.2	磷酸一氢钙 .....	(244)
11.9.3	磷酸钙 .....	(245)
11.10	某些三价金属的磷酸盐 .....	(247)
11.11	焦磷酸盐 .....	(250)
11.12	三聚磷酸钠或三磷酸钠 .....	(252)
11.13	四聚磷酸盐和四磷酸盐 .....	(253)
11.14	长链聚磷酸盐 .....	(254)
11.15	偏磷酸盐 .....	(256)
11.16	超磷酸盐 .....	(260)
11.17	磷酸(盐)和某些其他含氧酸(盐)的缩合盐 .....	(261)
11.17.1	砷磷酸盐 .....	(261)
11.17.2	硫磷酸盐 .....	(262)
11.17.3	硅磷酸盐 .....	(262)
11.17.4	铬磷酸盐 .....	(263)
11.17.5	钒磷酸盐 .....	(263)
11.18	含磷的杂多酸盐 .....	(263)
11.19	过氧磷酸盐和磷酸盐的过氧化氢合物 .....	(264)
11.20	硫代磷酸(盐) .....	(265)
	参考文献 .....	(267)
<b>13.12</b>	<b>氮和磷直接结合的化合物 .....</b>	<b>(268)</b>
12.1	磷的氨基化合物 .....	(268)
12.1.1	三氨基磷 .....	(268)
12.1.2	磷的含氧酸的氨基化合物 .....	(268)
12.2	氨基衍生物的磷化合物 .....	(271)
12.3	单磷氮烯 .....	(272)
12.4	环二磷氮烯 .....	(273)

12.5 环聚磷氮烯 .....	(275)
12.5.1 环聚磷氮烯的制备 .....	(275)
12.5.2 环聚磷氮烯的化学性质 .....	(276)
12.5.3 环聚磷氮烯的结构 .....	(281)
参考文献 .....	(283)

## 14. 砷分族

14.1 砷分族元素概述 .....	(287)
1.1 砷、锑、铋的成键特性和立体化学 .....	(288)
1.2 砷、锑、铋不同氧化态化合物的氧化还原性和热力学稳定性 .....	(289)
参考文献 .....	(290)
14.2 砷 .....	(291)
2.1 元素砷 .....	(291)
2.1.1 砷的发现和历史 .....	(291)
2.1.2 砷的存在与分布 .....	(292)
2.1.3 砷的生产与应用 .....	(292)
2.1.4 砷的同位素 .....	(293)
2.1.5 砷的物理性质 .....	(293)
2.1.6 砷的化学性质 .....	(295)
2.1.7 砷的分析方法 .....	(297)
2.2 合金和金属间的化合物 .....	(298)
2.2.1 砷与 <i>s</i> 区元素的金属互化物 .....	(298)
2.2.2 砷与 <i>p</i> 区元素的金属互化物 .....	(299)
2.2.3 砷与 <i>d</i> 区元素的金属互化物 .....	(301)
2.3 砷的氢化物 .....	(302)
2.3.1 氢化物的制备 .....	(302)
2.3.2 氢化物的性质 .....	(303)
2.4 砷的卤化物 .....	(304)
2.4.1 概述 .....	(304)
2.4.2 三卤化砷 .....	(305)
2.4.3 砷的低价卤化物 .....	(308)
2.4.4 五卤化砷 .....	(309)
2.4.5 卤氧化物 .....	(310)
2.5 砷的氧化物和含氧化合物 .....	(311)
2.5.1 砷(Ⅲ)的氧化物、含氧酸及其衍生物 .....	(311)
2.5.2 砷(Ⅴ)的氧化物及其含氧酸 .....	(315)

2.5.3	砷的混合价态氧化物	(317)
2.5.4	亚砷酸酯和砷酸酯	(317)
2.6	砷的硫属化合物	(317)
2.6.1	砷的硫化物	(317)
2.6.2	砷的硒化物和碲化物	(320)
2.7	砷的配合物	(321)
2.7.1	砷(Ⅲ)化合物作为给予体的配合物	(321)
2.7.2	砷(Ⅲ)化合物作为接受体的配合物	(322)
2.7.3	砷(V)化合物作为接受体的配合物	(323)
2.8	砷的有机衍生物	(324)
2.8.1	配位数为2的有机砷化合物	(324)
2.8.2	配位数为3的有机砷化合物	(325)
2.8.3	配位数为4的有机砷化合物	(328)
2.8.4	配位数为5的有机砷化合物	(329)
	参考文献	(330)
<b>14.3</b>	<b>铟</b>	(331)
3.1	元素铟	(331)
3.1.1	铟的发现和历史	(331)
3.1.2	铟的存在与分布	(331)
3.1.3	铟的生产与应用	(332)
3.1.4	铟的同位素	(332)
3.1.5	铟的物理性质	(333)
3.1.6	铟的化学性质	(334)
3.1.7	铟的分析方法	(335)
3.2	合金和金属间化合物	(336)
3.2.1	铟与s区元素的金属互化物	(336)
3.2.2	铟与p区元素的金属互化物和合金	(337)
3.2.3	铟与d区元素的金属化合物	(338)
3.3	铟的氢化物	(339)
3.3.1	氢化物的制备	(339)
3.3.2	氢化物的性质	(339)
3.4	铟的卤化物	(340)
3.4.1	三卤化铟	(340)
3.4.2	五卤化铟	(343)
3.4.3	混合卤化物	(345)

3.4.4 卤氧化物 .....	(345)
3.5 铈的氧化物及含氧酸 .....	(345)
3.5.1 铈(III)的氧化物和含氧阴离子 .....	(346)
3.5.2 铈(V)的氧化物、含氧酸及其盐 .....	(347)
3.5.3 混合价态氧化物 .....	(349)
3.6 铈的硫属化合物 .....	(350)
3.6.1 铈的硫化物 .....	(350)
3.6.2 铈的硒化物与碲化物 .....	(351)
3.7 铈的配合物 .....	(352)
3.7.1 铈(III)的卤素配合物 .....	(352)
3.7.2 铈(III)的其他配合物 .....	(354)
3.7.3 铈(V)的配合物 .....	(355)
3.8 铈的有机衍生物 .....	(359)
3.8.1 配位数为2的铈有机化合物 .....	(360)
3.8.2 配位数为3的铈有机化合物 .....	(360)
3.8.3 配位数为4的铈有机化合物 .....	(362)
3.8.4 配位数为5的铈有机化合物 .....	(363)
参考文献 .....	(365)
<b>14.4 铋</b> .....	(367)
4.1 元素铋 .....	(367)
4.1.1 铋的发现和历史 .....	(367)
4.1.2 铋的存在和分布 .....	(367)
4.1.3 铋的生产和应用 .....	(368)
4.1.4 铋的同位素 .....	(376)
4.1.5 铋原子的性质及单质的物理性质 .....	(377)
4.1.6 铋的化学性质 .....	(378)
4.1.7 铋的金属间化合物及合金 .....	(378)
4.1.8 铋在生物体内的作用 .....	(380)
4.1.9 铋的分析化学 .....	(381)
4.2 铋的氢化物 .....	(382)
4.3 铋的卤化物 .....	(383)
4.3.1 铋(III)的卤化物 .....	(383)
4.3.2 铋(V)的卤化物 .....	(384)
4.3.3 铋的低卤化物 .....	(385)
4.4 铋的卤氧化物 .....	(386)

---

4.5 铋的氧化物及含氧化合物 .....	(386)
4.6 铋盐 .....	(387)
4.6.1 硝酸铋(Ⅲ) .....	(388)
4.6.2 硫酸铋(Ⅲ) .....	(388)
4.6.3 磷酸铋(Ⅲ) .....	(388)
4.7 铋的硫属化合物 .....	(389)
4.7.1 硫化铋(Ⅲ) .....	(389)
4.7.2 硒化铋(Ⅲ)和碲化铋(Ⅲ) .....	(389)
4.8 铋的簇状化合物 .....	(390)
4.9 铋的配合物 .....	(391)
4.10 铋的金属有机化合物 .....	(393)
4.10.1 铋(Ⅲ)的金属有机化合物 .....	(393)
4.10.2 铋(V)的金属有机化合物 .....	(394)
参考文献 .....	(395)

## 12. 氮





## 12.1 引言

氮是元素周期表中第 V 主族的第一个元素. 它是在 18 世纪 70 年代初期从空气中发现的. 第一个认识到氮是空气组分之一的是瑞典的 Scheele. 在发现氮气以后, 仅过了一两年时间就发现了氧气, 从而对空气的性质有了进一步的认识. 后来 Lavoisier 根据氮气的惰性给氮取名为“azote”. “azote”来自希腊文, 原意是“无益于生命”. 此词至今仍保留在法语中. 俄语中的“Азот”也是从它演变而来. 在英语中, 词头“az-”仍用来命名某些氮的化合物, 如叠氮化物称作“azide”, 联氨称作“hydrazine”等. 我国曾把氮气称作“淡气”, 表示冲淡了空气的意思. 氮的拉丁名称“nitrogenium”来自英语的“nitrogen”, 意即“硝之源”<sup>[1,2]</sup>.

从发现氮到现在的两个世纪以来, 氮的化学有了很大的发展, 并且了解到它和生命、工农业生产以及尖端技术等各个方面都有着密切的联系.

氮化学涉及的面很广. 除无机化学外, 大部分属于有机化学、生物化学或生物无机化学的研究范围. 由于《无机化学丛书》专题 38 将专门介绍生物无机化学, 故本专题将不涉足氮的生物无机化学, 以免重复. 当然更不包括氮的有机化学和生物化学.

### 1.1 氮的存在和意义

氮在地壳中的重量百分含量是 0.0046%, 绝大部分以氮分子( $N_2$ )的形式存在于大气中. 大气中含 78% (体积) 的氮气, 还有少量氨, 以及因雷电的作用使空气中的氮和氧化合而形成的少量氮的氧化物, 此外, 由于石油燃烧、汽车废气等因素造成的大气污染, 也使氮的氧化物的浓度有所增加. 大气中的氮因细菌、闪电和化学作用得到固定; 因细菌和燃烧使有机物质分解得到释放, 氮在大气中的浓度是这二者之间平衡的结果. 土壤中氮的含量不高, 约为 1%. 氮的天然矿藏主要有印度硝石( $KNO_3$ )和智利硝石( $NaNO_3$ ). 生物体中的蛋白质、酶和维生素等都含有氮, 氮对于生命有着极其重要的意义.

大气中的氮气是取之不尽、用之不竭的天然资源, 从空气中分离出来的氮气, 不仅是常用的保护气氛, 而且用它作原料还可制得一系列重要的无机产品(图 12.1), 特别是各种肥料. 随着世界人口的增长, 对粮食的需求日益增加, 氮肥的用量也越来越大. 除氮肥外, 硝酸是重要的基本化工原料, 制造炸药、染料及医药等各种产品都离不开它.