

无机化学丛书

第四卷

								0
								2 He
			III A	IV A	V A	VI A	VII A	
			5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
			13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	氮 I B	II B						
28 Ni	29 项斯芬	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
46 Pd	磷	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
78 Pt	79 严宣申	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

砷分族

曹庭礼 郭炳南

64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

科学出版社

381006

《无机化学丛书》

第四卷

氮

项斯芬

磷

严宣申

砷分族

曹庭礼

郭炳南



科学出版社

1995

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第四卷第 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。

《无机化学丛书》

第四卷

氮

项斯芬

磷

严宣申

砷分族 曹庭礼 郭炳南

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1995 年 1 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1995 年 1 月第一次印刷 印张: 17 插页: 2

印数: 0001—900

字数: 438 000

ISBN 7-03-002827-9/O·528 (精)

定价: 27.00 元

《无机化学丛书》总目

- 第一卷 1. 稀有气体 2. 氢 3. 碱金属
- 第二卷 4. 铍 5. 碱土金属 6. 硼 7. 铝 8. 镓分族
- 第三卷 9. 碳 10. 硅 11. 锗分族
- 第四卷 12. 氮 13. 磷 14. 砷分族
- 第五卷 15. 氧 16. 硫 17. 硒分族
- 第六卷 18. 卤素 19. 铜分族 20. 锌分族
- 第七卷 21. 钪 22. 希土元素
- 第八卷 23. 钛分族 24. 钒分族 25. 铬分族
- 第九卷 26. 锰分族 27. 铁系 28. 铂系
- 第十卷 29. 钨系 30. 钨系后元素
- 第十一卷 31. 无机结构化学
- 第十二卷 32. 配位化学
- 第十三卷 33. 无机物热力学 34. 无机物动力学
- 第十四卷 35. 无机物相平衡 36. 非整比化合物
- 第十五卷 37. 有机金属化合物 38. 生物无机化学
- 第十六卷 39. 放射化学
- 第十七卷 40. 稳定同位素化学
- 第十八卷 41. 地球化学

《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳 唐任寰

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。本世纪中叶以来,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

第四卷 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 专题磷分为十一章，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，介绍了它们和其它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。

1990 年 9 月于北京

目 录

12. 氮

12.1 引言	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	6
1.4 氮的氧化还原性	9
参考文献	11
12.2 分子氮	12
2.1 氮气的制备	12
2.2 分子氮的性质和化学键	13
2.2.1 分子氮的物理性质和化学性质	13
2.2.2 分子氮的结构和化学键	14
2.3 活性氮	15
2.4 分子氮的配位化合物	17
2.4.1 双氮配合物的制备	18
2.4.2 双氮配合物的结构	19
2.4.3 双氮配合物的化学键	25
2.4.4 双氮配合物的化学性质	28
参考文献	31
12.3 氮的氢化物	33
3.1 氨	33
3.1.1 氨的生产	33
3.1.2 氨的结构和化学键	36
3.1.3 氨的性质和反应	39

3.2	液氨	46
3.2.1	液氨的溶解性	46
3.2.2	液氨的酸碱性	48
3.2.3	金属-液氨溶液	49
3.3	铵盐	53
3.4	氨的衍生物	54
3.4.1	氮化物	54
3.4.2	羟胺	59
	参考文献	62
12.4	氮的氧化物	65
4.1	氮的氧化物的结构	65
4.2	氧化二氮	69
4.3	一氧化氮	70
4.3.1	一氧化氮的制备和性质	70
4.3.2	一氧化氮的配位化合物	72
4.4	二氧化氮和四氧化二氮	81
4.4.1	二氧化氮、四氧化二氮的性质和平衡	81
4.4.2	液态四氧化二氮	82
4.4.3	氮的氧化物对大气的污染及防治	84
4.5	五氧化二氮	86
	参考文献	87
12.5	氮的含氧酸和含氧酸盐	90
5.1	氮的含氧酸的结构	90
5.2	硝酸和硝酸根	92
5.2.1	硝酸	92
5.2.2	硝酸盐	95
5.2.3	硝酸根的配位化合物	98
5.3	亚硝酸和亚硝酸根	108
5.3.1	亚硝酸和亚硝酸盐	108
5.3.2	亚硝酸根的配位化合物	111
5.4	硝鎓离子和硝鎓盐	121

5.5 连二亚硝酸	122
参考文献	123
12.6 含氮—氮键的化合物	126
6.1 联氮	126
6.1.1 联氮的生产和用途	126
6.1.2 联氮的结构和性质	128
6.1.3 联氮的配位化合物	132
6.2 叠氮化物	136
6.2.1 叠氮化物的制备	136
6.2.2 叠氮化物的结构和化学键	138
6.2.3 叠氮化物的性质	140
6.2.4 叠氮根的配位化合物	143
参考文献	149
12.7 氮的卤化物	151
7.1 氮-卤素二元化合物	151
7.1.1 三卤化氮	151
7.1.2 四氟肼	155
7.1.3 二氟二胺	158
7.2 四氟铵盐	159
7.3 卤胺	161
7.4 氮的含氧卤化物	162
7.4.1 亚硝酰卤化物	162
7.4.2 硝酰卤化物	164
参考文献	165
略语表	166

13. 磷

13.1 引言	171
13.2 磷的存在	171

参考文献	174
13.3 磷的制备	175
参考文献	179
13.4 磷的同素异构体	180
4.1 白磷	180
4.2 红磷	183
4.3 黑磷	187
4.4 玻璃态磷	189
4.5 液态磷	189
4.6 磷蒸气	191
参考文献	192
13.5 磷的化学性质	193
参考文献	197
13.6 磷化物	198
6.1 磷化物的制备	198
6.2 磷化物的性质	199
6.3 金属磷化物的用途	212
参考文献	213
13.7 磷的氢化物	214
7.1 磷	214
7.1.1 制法	214
7.1.2 磷的结构和物理性质	215
7.1.3 磷的化学性质和毒性	217
7.2 磷的化合物	219
7.3 双磷及其他磷的氢化物	220
参考文献	223
13.8 卤化磷和拟卤化磷	224
8.1 四卤化二磷	224
8.1.1 四氟化二磷	224
8.1.2 四氯化二磷	225

8.1.3	四碘化二磷	226
8.2	三卤化磷	227
8.2.1	制法	227
8.2.2	结构和物理性质	229
8.2.3	化学性质	229
8.2.4	三拟卤化磷及混合三卤、拟卤化磷	234
8.3	五卤化磷	235
8.3.1	制法	235
8.3.2	五卤化磷的结构	236
8.3.3	五卤化磷的性质	238
8.3.4	混合五卤化磷	240
8.3.5	多卤化磷	242
8.4	磷酰卤、硫代磷酰卤及有关化合物	244
8.4.1	磷酰卤的制法	244
8.4.2	磷酰卤的结构	246
8.4.3	磷酰卤的化学性质	246
8.4.4	焦磷酰卤	249
8.4.5	磷酰拟卤及磷酰混合卤拟卤	252
8.4.6	硫代磷酰卤	253
	参考文献	257
13.9	磷的氧化物	258
9.1	六氧化四磷	258
9.1.1	六氧化四磷的制备	258
9.1.2	六氧化四磷的结构和性质	258
9.2	十氧化四磷	260
9.2.1	制法	260
9.2.2	十氧化四磷的结构	261
9.2.3	十氧化四磷的性质	264
9.3	磷的其他氧化物	267
9.3.1	P_2O_4	267
9.3.2	$(PO_2)_n$	268
9.3.3	$P_2O_4(?)$	268

9.3.4	PO	268
参考文献		268
13.10	磷的硫化物	270
10.1	三硫化四磷	270
10.1.1	制法	270
10.1.2	性质	271
10.2	四硫化四磷	274
10.3	五硫化四磷	275
10.4	七硫化四磷	275
10.5	九硫化四磷	276
10.6	十硫化四磷	276
10.6.1	制法	277
10.6.2	性质和结构	277
10.7	其他硫化磷	279
10.8	氧硫化磷	280
10.9	硒化磷和碲化磷	281
参考文献		282
13.11	磷的含氧酸及含氧酸盐	283
11.1	次磷酸及其盐	288
11.2	亚磷酸及其盐	290
11.3	连二磷酸及其盐	292
11.4	其他低氧化数 (<V) 的磷的含氧酸	294
11.5	磷酸	305
11.6	偏磷酸、焦磷酸及多磷酸	309
11.6.1	焦磷酸	309
11.6.2	二偏磷酸	311
11.6.3	环偏磷酸	312
11.6.4	过磷酸	313
11.7	钠的(正)磷酸盐	313
11.8	钾、铷的(正)磷酸盐	314
11.9	钙的磷酸盐	315

11.9.1	磷酸二氢钙	315
11.9.2	磷酸一氢钙	316
11.9.3	磷酸钙	317
11.10	某些三价金属的磷酸盐	320
11.11	焦磷酸盐	323
11.12	三聚磷酸钠或三磷酸钠	325
11.13	四聚磷酸盐和四磷酸盐	327
11.14	长链聚磷酸盐	328
11.15	偏磷酸盐	331
11.16	超磷酸盐	337
11.17	磷酸(盐)和某些其他含氧酸(盐)的缩合盐	337
11.17.1	砷磷酸盐	338
11.17.2	硫磷酸盐	339
11.17.3	硅磷酸盐	339
11.17.4	铬磷酸盐	340
11.17.5	钒磷酸盐	340
11.18	含磷的杂多酸盐	340
11.19	过氧磷酸盐和磷酸盐的过氧化氢合物	341
11.20	硫代磷酸(盐)	343
	参考文献	345
13.12	氮和磷直接结合的化合物	346
12.1	磷的氨基化合物	346
12.1.1	三氨基磷	346
12.1.2	磷的含氧酸的氨基化合物	346
12.2	氨基衍生物的磷化合物	349
12.3	单磷氮烯	351
12.4	环二磷氮烯	352
12.5	环聚磷氮烯	354
12.5.1	环聚磷氮烯的制备	354
12.5.2	环聚磷氮烯的化学性质	356
12.5.3	环聚磷氮烯的结构	361

参考文献	366
------	-----

14. 砷 分 族

14.1 砷分族元素概述	369
1.1 砷、锑、铋的成键特性和立体化学	370
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	371
参考文献	372
14.2 砷	374
2.1 元素砷	374
2.1.1 砷的发现和历史	374
2.1.2 砷的存在与分布	375
2.1.3 砷的生产与应用	376
2.1.4 砷的同位素	376
2.1.5 砷的物理性质	377
2.1.6 砷的化学性质	379
2.1.7 砷的分析方法	381
2.2 合金和金属间的化合物	383
2.2.1 砷与s区元素的金属互化物	384
2.2.2 砷与p区元素的金属互化物	385
2.2.3 砷与d区元素的金属互化物	387
2.3 砷的氢化物	389
2.3.1 氢化物的制备	389
2.3.2 氢化物的性质	390
2.4 砷的卤化物	391
2.4.1 概述	391
2.4.2 三卤化砷	392
2.4.3 砷的低价卤化物	396
2.4.4 五卤化砷	397
2.4.5 卤氧化物	398

2.5	砷的氧化物和含氧化合物	400
2.5.1	砷(III)的氧化物、含氧酸及其衍生物	400
2.5.2	砷(V)的氧化物及其含氧酸	404
2.5.3	砷的混合价态氧化物	406
2.5.4	亚砷酸酯和砷酸酯	407
2.6	砷的硫属化合物	407
2.6.1	砷的硫化物	407
2.6.2	砷的硒化物和碲化物	411
2.7	砷的配合物	412
2.7.1	砷(III)化合物作为给予体的配合物	413
2.7.2	砷(III)化合物作为接受体的配合物	413
2.7.3	砷(V)化合物作为接受体的配合物	415
2.8	砷的有机衍生物	416
2.8.1	配位数为2的有机砷化合物	416
2.8.2	配位数为3的有机砷化合物	417
2.8.3	配位数为4的有机砷化合物	420
2.8.4	配位数为5的有机砷化合物	422
	参考文献	423
14.3	铋	424
3.1	元素铋	424
3.1.1	铋的发现和历史	424
3.1.2	铋的存在与分布	424
3.1.3	铋的生产与应用	425
3.1.4	铋的同位素	426
3.1.5	铋的物理性质	426
3.1.6	铋的化学性质	427
3.1.7	铋的分析方法	429
3.2	合金和金属间化合物	430
3.2.1	铋与s区元素的金属互化物	431
3.2.2	铋与p区元素的金属互化物和合金	432
3.2.3	铋与d区元素的金属化合物	434
3.3	铋的氢化物	434