

第12章 p区元素（一）——硼族和碳族

12.1 硼族元素

12.2 碳族元素

<http://www.periodni.com>

Copyright © 2012 Eni Generalić

Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANUM	CERIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERBIUM	LUTETIUM

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM

12.1.1 硼的化合物

1. 硼的成键特征

(1) 共价性

硼原子的半径小，第一电离能比较高，电负性2.0。在成键时，不易失去电子，而是与其他原子共用电子形成共价键。在硼的化合物中，硼与其他元素常以共价键结合，在固态和水溶液中都不存在 B^{3+} 离子。

(2) 缺电子原子，形成缺电子化合物。

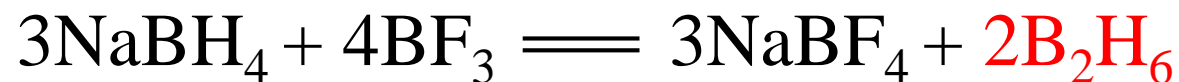
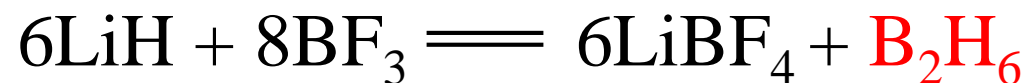
硼族元素的价电子构型为 ns^2np^1 ，价层共有四个轨道，只有3个价电子，其价电子数少于价键轨道数。这类原子称为“缺电子原子”，形成化合物时通常只共用3对电子，称为“缺电子化合物”。

缺电子化合物具有很强的接受电子能力，本身容易聚合，也容易与电子对给予体形成配位化合物。

2. 硼的氢化物

(1) B_2H_6 (乙硼烷) 的制备

硼和氢不能直接化合，但用间接方法可以制备一系列硼和氢的化合物。如：



用该法制得的硼氢化物产率高，纯度可达90%~95%。

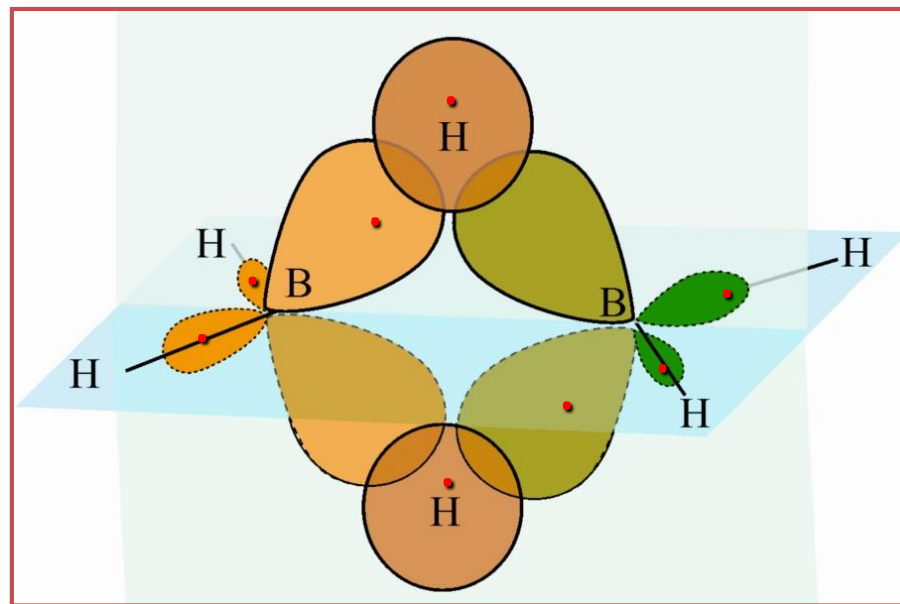
(2) B_2H_6 的结构

➤ 杂化方式 B: sp^3 杂化

➤ 成键方式:

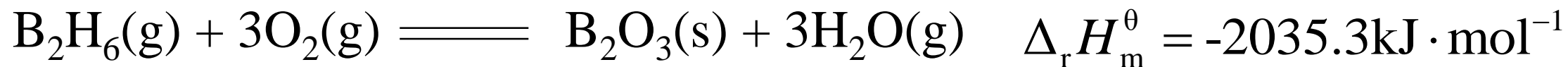
四个 σ 键B—H, 处于同一平面

另两个 sp^3 杂化轨道(一个有电子, 另一个没有电子)同另两个氢原子s电子形成两根键, 这样的键称三中心二电子键, 简称为3c-2e键, 也称为氢桥键。

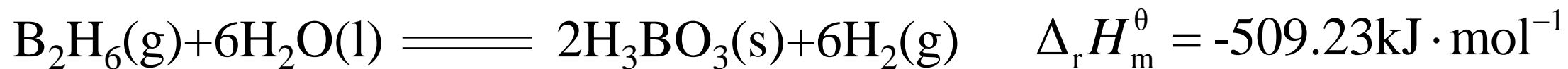


(3) B₂H₆ 的性质

简单硼烷在室温下是无色具有难闻臭味的气体。多数硼烷在空气中易自燃(B₉H₁₅和B₁₀H₁₄例外), 生成稳定的B₂O₃和H₂O, 这些反应都是强烈的放热反应。如:

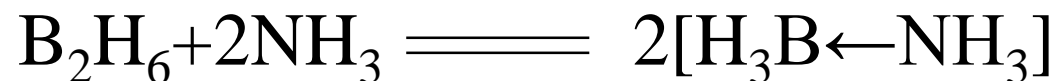
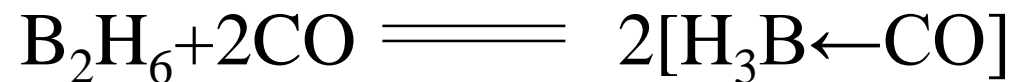


乙硼烷易水解，如：



硼烷是缺电子化合物，遇到 NH_3 或 CO 等含有孤对电子的分子时，

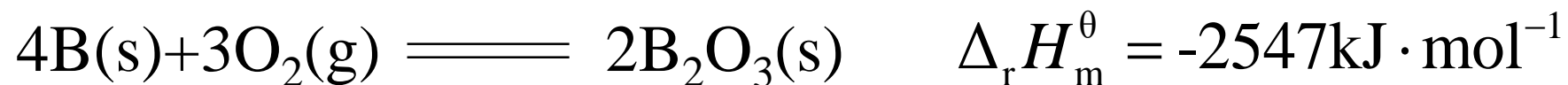
B_2H_6 会发生加合反应：



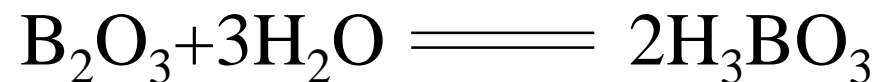
3. 硼的含氧化合物

(1) 氧化硼和硼酸

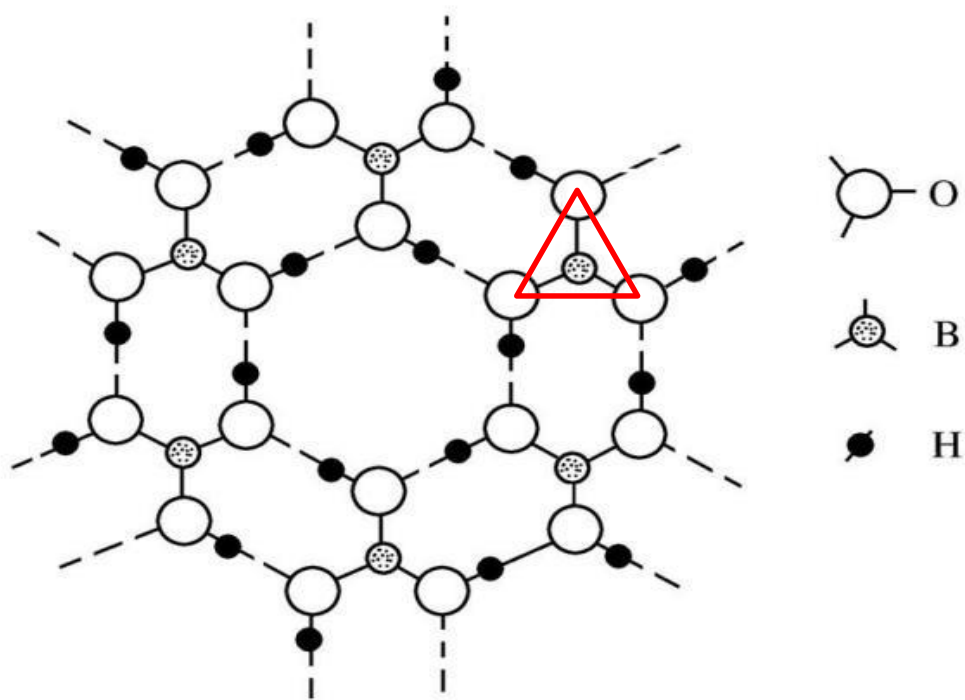
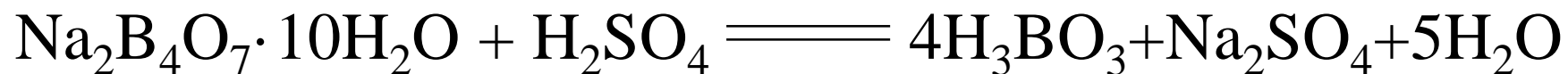
硼在高温下能和氧反应，生成氧化硼：



氧化硼溶于水后，能与水结合成为硼酸。

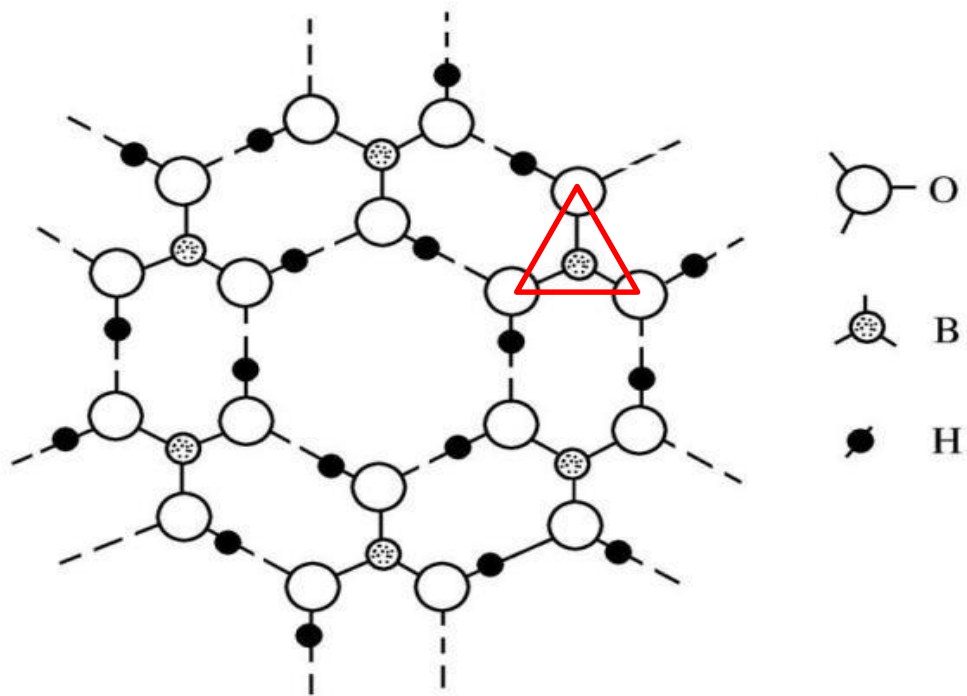


工业上，硼酸是用强酸处理硼砂制得的：



硼酸晶体结构(一层)

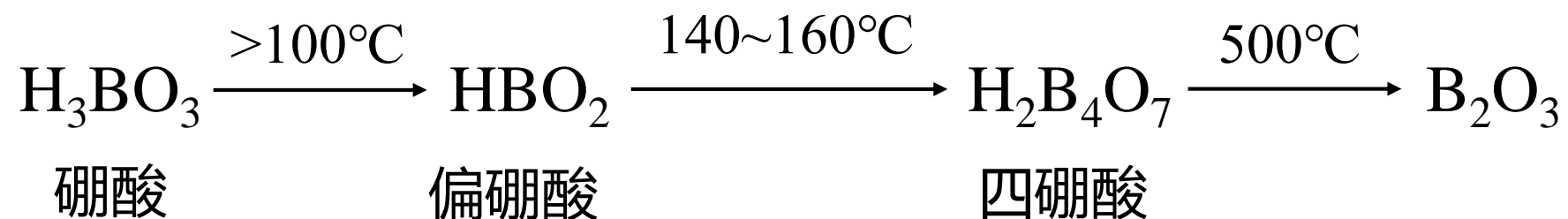
硼原子以 sp^2 杂化方式与三个氧原子结合，三个氧原子又分别与三个氢原子结合成平面三角形的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子。 $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子间通过氢键联成一片，各片层间通过分子间力组成大晶体。



硼酸晶体结构(一层)

H_3BO_3 具有“**层状晶体**”结构，晶体呈鳞片状，分子内层与层之间容易滑动，所以 H_3BO_3 可作为润滑剂。

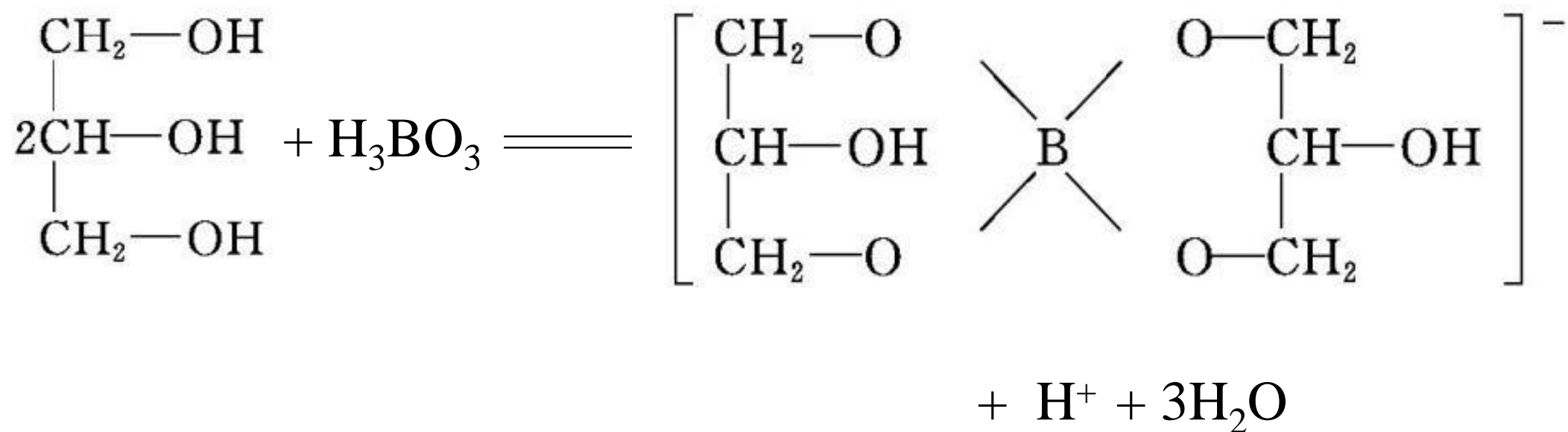
加热时, H_3BO_3 易失水:



H_3BO_3 是一元弱酸:



硼酸能同某些多元醇作用，生成较强的酸。例如，与甘油（丙三醇）的反应使 H_3BO_3 溶液的酸性增强。

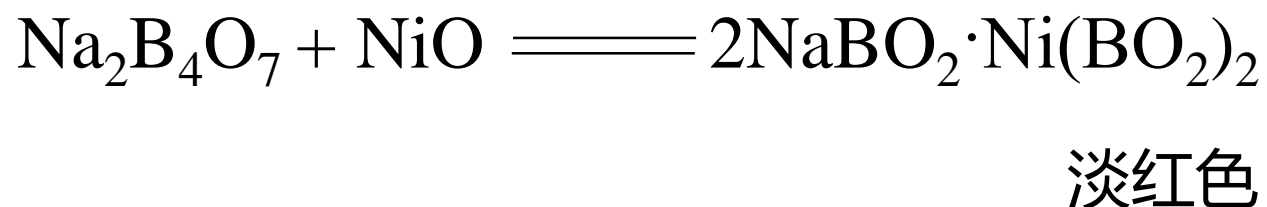
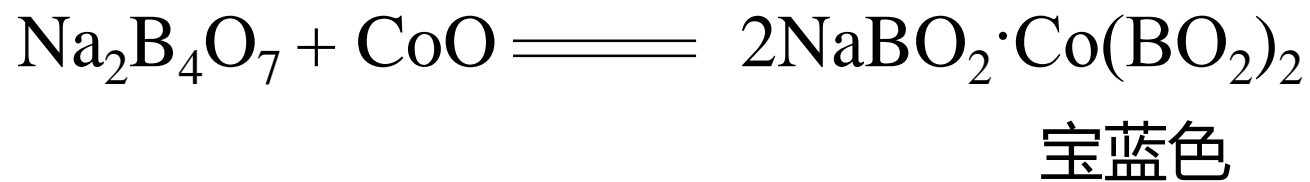


(2) 硼酸盐

最重要的硼酸盐是四硼酸的钠盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，俗称**硼砂**。

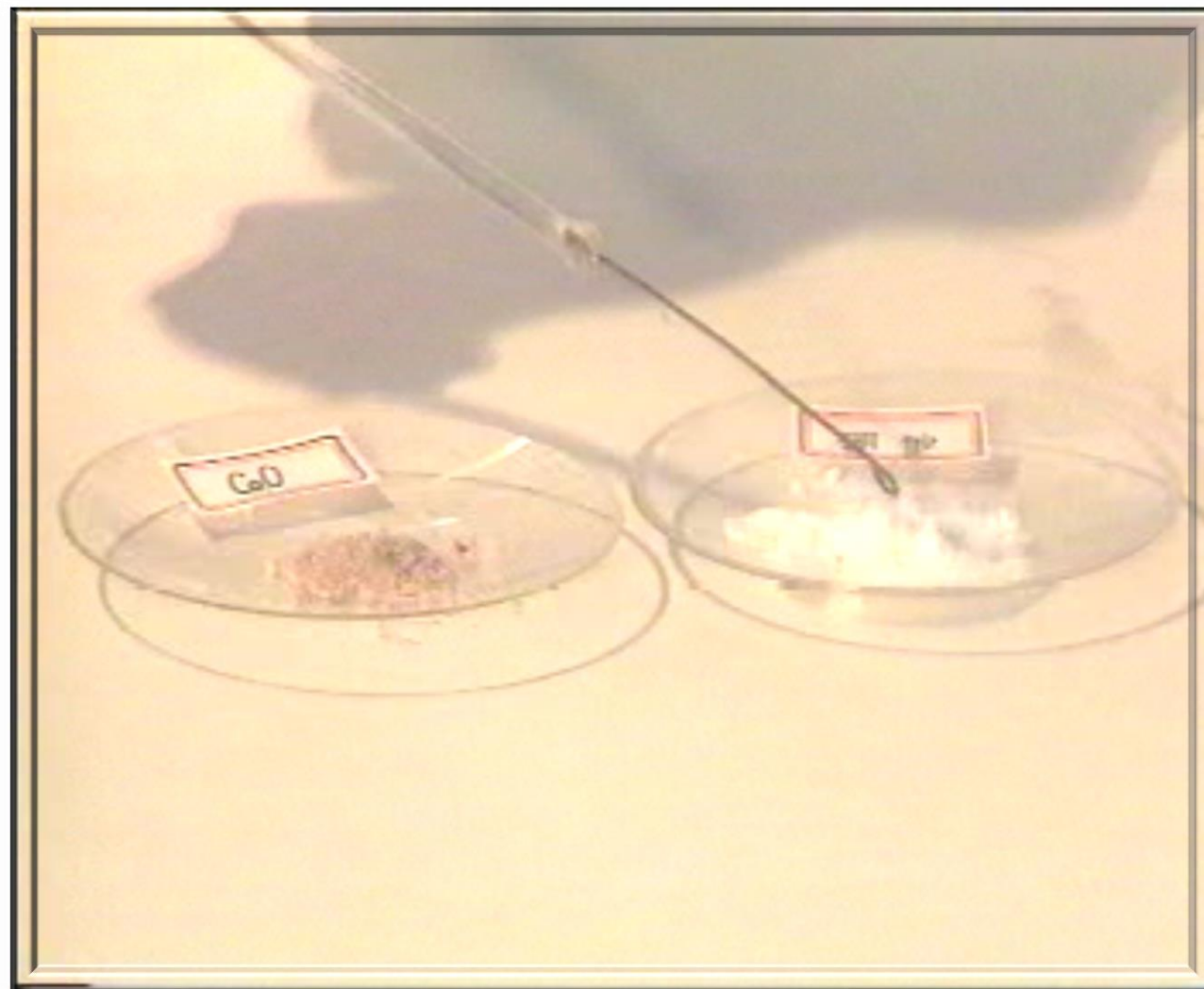
硼砂为无色透明晶体，在空气中容易失去部分水分子而风化，加热至 $380^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ ，完全失水成为无水盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ，加热到 878°C ，则熔化为玻璃状物。

熔化的硼砂能溶解许多金属氧化物，生成具有特征颜色的偏硼酸的复盐。例如：



此类反应可以定性分析上鉴定某些金属离子，称为**硼砂珠试验**。

硼砂珠演示实验



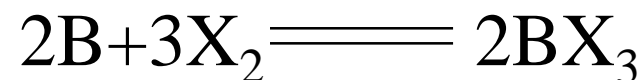
硼砂易溶于水，产生水解而呈碱性：



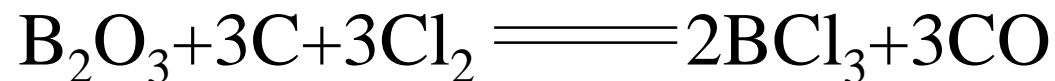
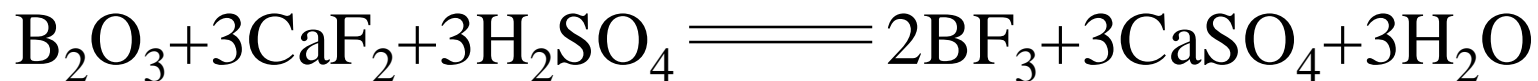
20℃时，硼砂溶液pH值为9.24，硼砂溶液中含有的
 H_3BO_3 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的物质的量相等，所以具有缓冲作用。

4) 卤化硼

硼和卤素在加热条件下可生成卤化硼:



工业上常用 B_2O_3 作为生产卤化硼的原料, 例如 BF_3 和 BCl_3 等:



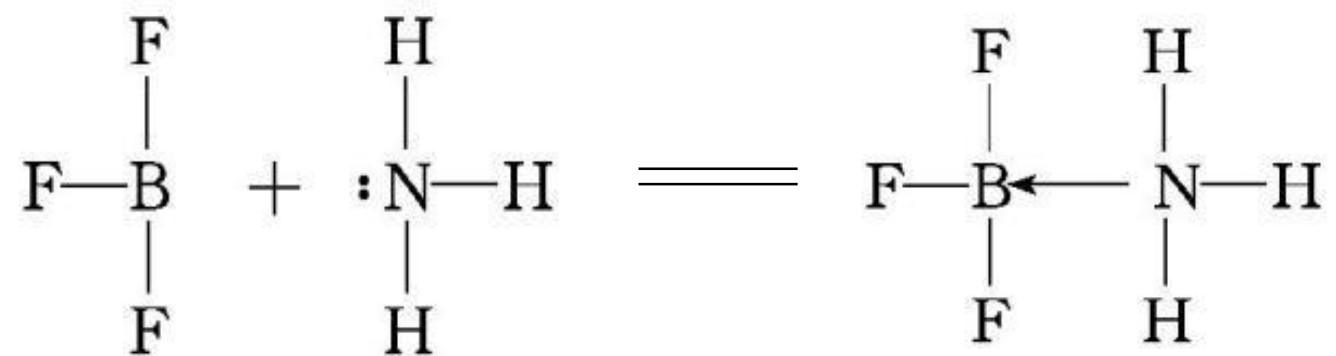
室温下， BF_3 和 BCl_3 为气体， BBr_3 为液体， BI_3 为固体。

卤化硼很易水解，在潮湿空气中发烟，卤化硼水解同时生成两种酸：



除 BF_3 外，其他卤化硼均不与相应的 HX 加成。

卤化硼是缺电子分子，当它与具有孤对电子的分子相遇时，就易产生加合反应，例如：



12.2.3 锡、铅的化合物

PERIOD

GROUP

RELATIVE ATOMIC MASS (1)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

Metal

Semimetal

Nonmetal

Alkali metal

Alkaline earth metal

Transition metals

Lanthanide

Actinide

Chalcogens element

Halogens element

Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gas

Hg - liquid

Fe - solid

Tc - synthetic

1 1.0079 H HYDROGEN

2 4.0026 He HELIUM

3 6.941 Li LITHIUM

4 9.0122 Be BERYLLIUM

5 10.811 B BORON

6 12.011 C CARBON

7 14.007 N NITROGEN

8 15.999 O OXYGEN

9 18.998 F FLUORINE

10 20.180 Ne NEON

11 22.990 Na SODIUM

12 24.305 Mg MAGNESIUM

13 26.982 Al ALUMINIUM

14 28.086 Si SILICON

15 30.974 P PHOSPHORUS

16 32.065 S SULPHUR

17 35.453 Cl CHLORINE

18 39.948 Ar ARGON

19 39.098 K POTASSIUM

20 40.078 Ca CALCIUM

21 44.956 Sc SCANDIUM

22 47.867 Ti TITANIUM

23 50.942 V VANADIUM

24 51.996 Cr CHROMIUM

25 54.938 Mn MANGANESE

26 55.845 Fe IRON

27 58.933 Co COBALT

28 58.933 Ni NICKEL

29 63.546 Cu COPPER

30 65.38 Zn ZINC

31 69.723 Ga GALLIUM

32 72.64 Ge GERMANIUM

33 74.922 As ARSENIC

34 78.96 Se SELENIUM

35 79 Br BROMINE

36 83.80 Kr KRYPTON

37 85.468 Rb RUBIDIUM

38 87.62 Sr STRONTIUM

39 88.906 Y YTTRIUM

40 91.224 Zr ZIRCONIUM

41 92.906 Nb NIOBIUM

42 95.96 Mo MOLYBDENUM

43 (98) Tc TECHNETIUM

44 101.07 Ru RUTHENIUM

45 102.91 Rh RHODIUM

46 106.42 Pd PALLADIUM

47 107.87 Ag SILVER

48 112.41 Cd CADMIUM

49 114.82 In INDIUM

50 118.71 Sn TIN

51 121.76 Sb ANTIMONY

52 127.60 Te TELLURIUM

53 126.90 I IODINE

54 131.29 Xe XENON

55 132.91 Cs CAESIUM

56 137.33 Ba BARIUM

57-71 La-Lu Lanthanide

72 178.49 Hf HAFNIUM

73 180.95 Ta TANTALUM

74 183.84 W TUNGSTEN

75 186.21 Re RHENIUM

76 190.23 Os OSMIUM

77 192.22 Ir IRIDIUM

78 195.08 Pt PLATINUM

79 196.97 Au GOLD

80 200.59 Hg MERCURY

81 204.38 Tl THALLIUM

82 207.2 Pb LEAD

83 208.98 Bi BISMUTH

84 (209) Po POLONIUM

85 (210) At ASTATINE

86 (222) Rn RADON

87 (223) Fr FRANCIUM

88 (226) Ra RADIUM

89-103 Ac-Lr Actinide

104 (267) Rf RUTHERFORDIUM

105 (268) Db DUBNIUM

106 (271) Sg SEABORGIUM

107 (272) Bh BOHRIUM

108 (277) Hs HASSIUM

109 (276) Mt MEITNERIUM

110 (281) Ds DARMSTADTIUM

111 (280) Rg ROENTGENIUM

112 (285) Cn COPERNICIUM

113 (284) Uut UNUNTRIUM

114 (289) Fl FLEROVIUM

115 (288) Uup UNUNPENTIUM

116 (289) Lv LIVERMORIUM

117 (294) Uus UNUNSEPTIUM

118 (294) Uuo UNUNOCTIUM

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM

58 140.12 Ce CERIUM

59 140.91 Pr PRASEODYMIUM

60 144.24 Nd NEODYMIUM

61 (145) Pm PROMETHIUM

62 150.36 Sm SAMARIUM

63 151.96 Eu EUROPIUM

64 157.25 Gd GADOLINIUM

65 158.93 Tb TERBIUM

66 162.50 Dy DYSPROSIUM

67 164.93 Ho HOLMIUM

68 167.26 Er ERBIUM

69 168.93 Tm THULIUM

70 173.05 Yb YTTERBIUM

71 174.97 Lu LUTETIUM

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM

90 232.04 Th THORIUM

91 231.04 Pa PROTACTINIUM

92 238.03 U URANIUM

93 (237) Np NEPTUNIUM

94 (244) Pu PLUTONIUM

95 (243) Am AMERICIUM

96 (247) Cm CURIUM

97 (247) Bk BERKELIUM

98 (251) Cf CALIFORNIUM

99 (252) Es EINSTEINIUM

100 (257) Fm FERMIUM

101 (258) Md MENDELEVIUM

102 (259) No NOBELIUM

103 (262) Lr LAWRENCIUM

Copyright © 2012 Eni Generalic

$5s^2 5p^2$
都易失去，形成
高氧化态Sn(IV)

$6s^2 6p^2$
 $6s^2$ 不易失去，
为“惰性电子对”，
Pb(II)较稳定。

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)
Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

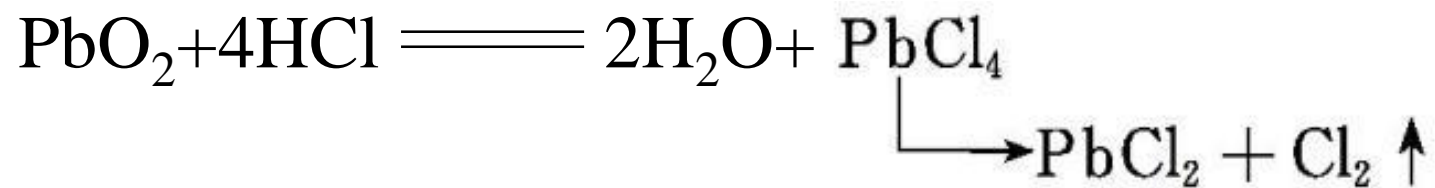
1) 氧化物和氢氧化物

锡、铅都能形成氧化值为+2和+4的氧化物，都是两性氧化物。

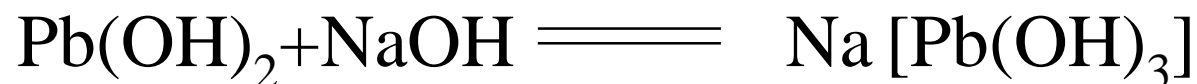
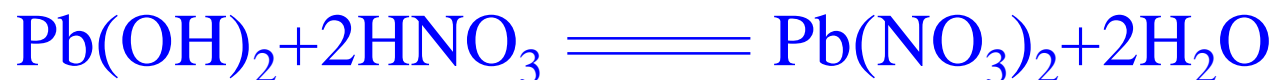
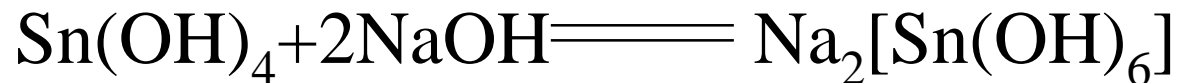
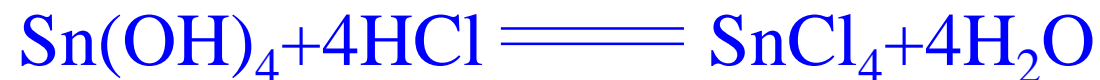
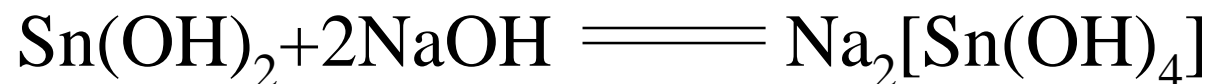
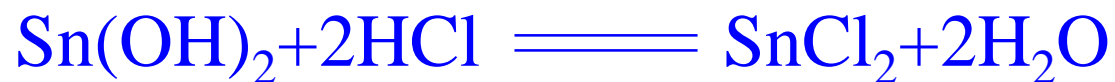
碱性 $\text{SnO} < \text{PbO}$; 酸性 $\text{SnO}_2 > \text{PbO}_2$

SnO 易被氧化成 SnO_2 ，所以 SnO 是还原剂。

PbO_2 易被还原成 PbO ，所以 PbO_2 是氧化剂。



锡和铅的氢氧化物都是两性氢氧化物:

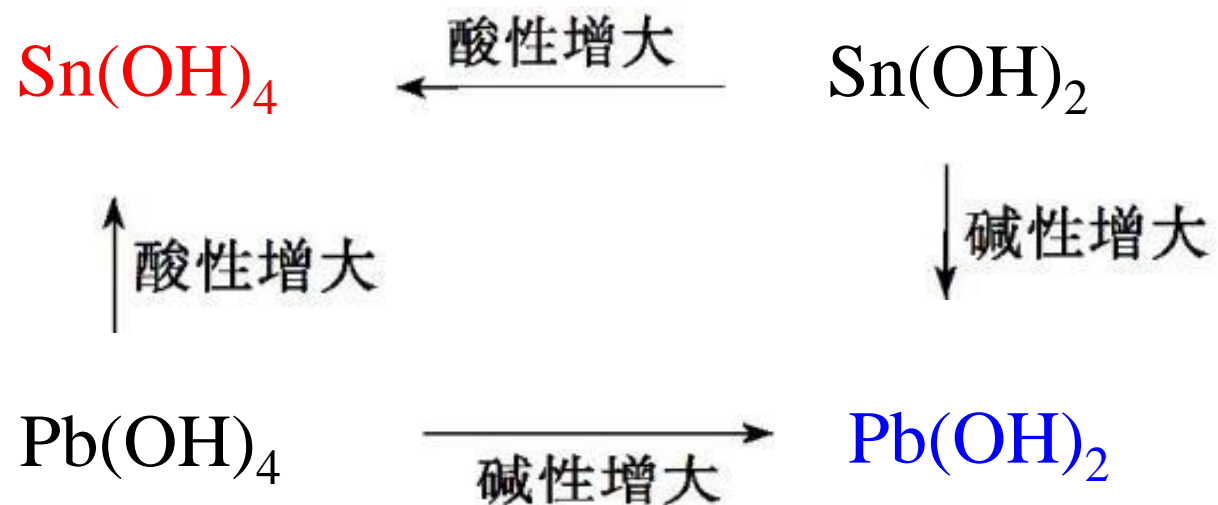


Pb(OH)_4 或 $\text{H}_2\text{Pb(OH)}_6$ 还未曾制得, 但有相应于 $\text{H}_2\text{Pb(OH)}_6$ 的盐
 $\text{M}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 存在。



亚锡酸盐的生成

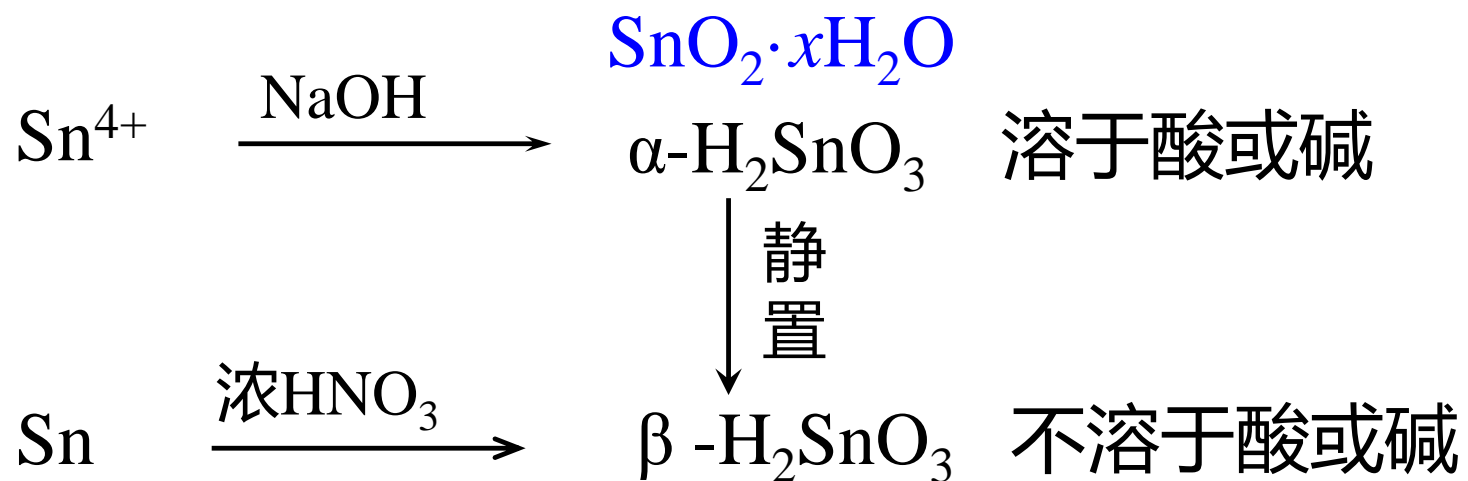
氢氧化物的酸碱性递变规律如下:



总结：

- 同一元素不同氧化物，随氧化数增高，酸性递增、碱性递减
- 同一主族从上到下，氧化物碱性递增，酸性递减

在 Sn^{4+} 盐溶液中加入 NaOH 或 SnCl_4 水解，得到难溶于水的 α -锡酸凝胶，既与酸作用，也与碱作用。



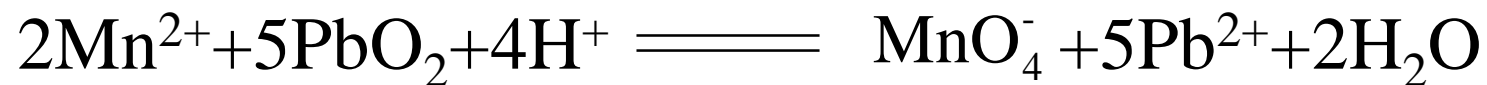
α -锡酸久置能逐渐转变为 β -锡酸，浓硝酸和锡作用也能得到白色粉状的 β -锡酸，它既不溶于水，也不溶于酸或碱。

2) 锡和铅的盐

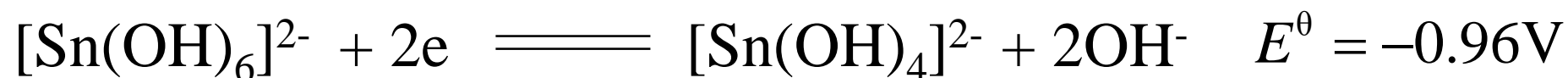
(1) Pb(IV)的氧化性和Sn(II)的还原性

PbO_2 是一个强氧化剂。在酸性介质中能将极弱的还原剂

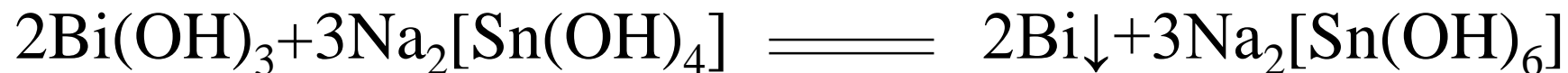
Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^-



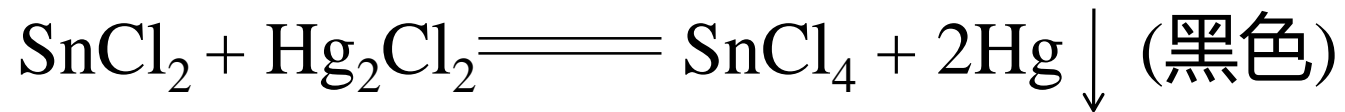
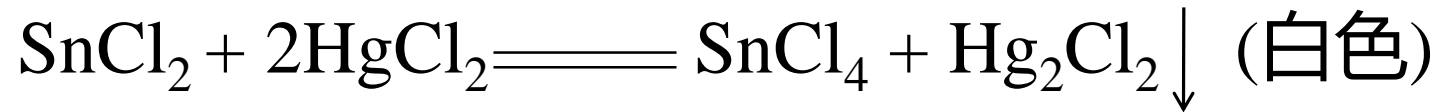
在碱性介质中的 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子的还原能力比酸性介质中的 Sn^{2+} 离子强:



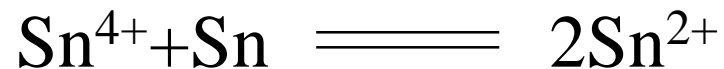
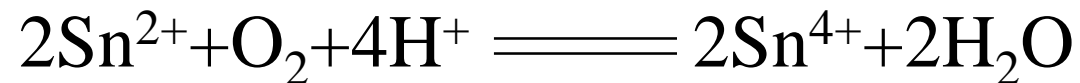
$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ 能将 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 还原成黑色金属Bi, 这是检验 Bi^{3+} 离子的特征反应:



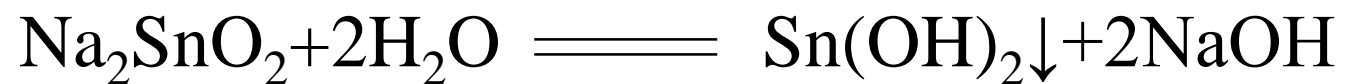
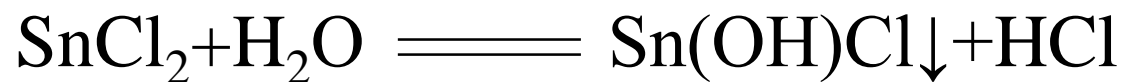
SnCl₂能同HgCl₂反应，生成先白后灰到黑的沉淀，这是检验Sn²⁺离子的特征反应：



由于SnCl₂有还原性，容易被空气中的氧气氧化为Sn⁴⁺，所以在配制好的SnCl₂溶液中加入适量锡粒。

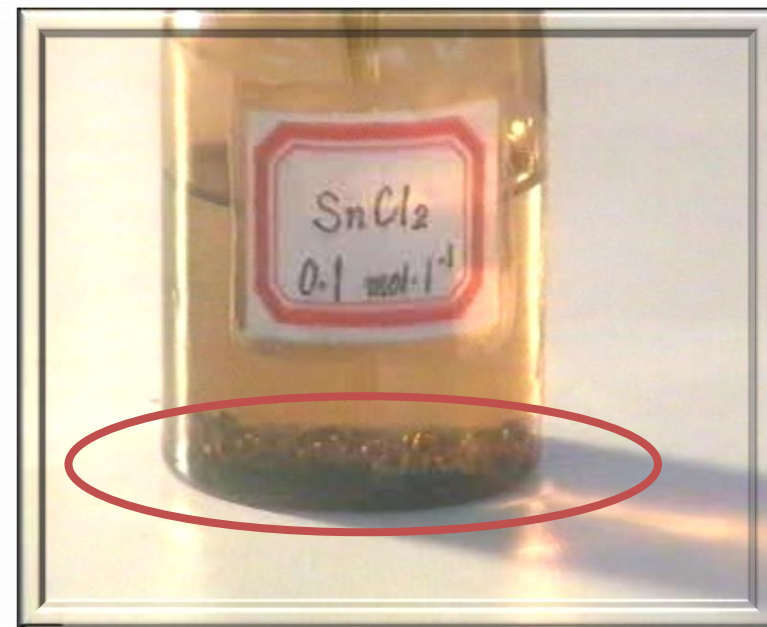


(2) 锡、铅盐的水解性



配制 SnCl_2 溶液时除加锡粒外，还须加入浓盐酸以抑制其水解。

Pb(II) 盐水解不明显， PbCl_4 水解生成 PbO_2

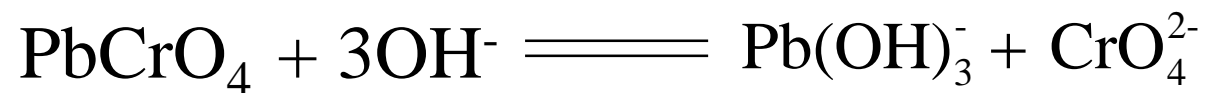


(3) 锡、铅盐的溶解性

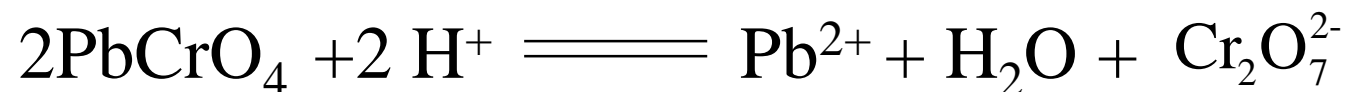
- 大部分铅盐难溶于水，且具有特征颜色，如 PbCl_2 (白色)、 PbSO_4 (白色)、 PbI_2 (金黄色)、 PbCrO_4 (黄色)、 PbS (黑色)。其中以 PbCl_2 比较易溶(能溶于热水中)。
- Pb^{2+} 离子和 CrO_4^{2-} 离子反应生成 PbCrO_4 黄色沉淀，这是检验 Pb^{2+} 离子的特征反应。



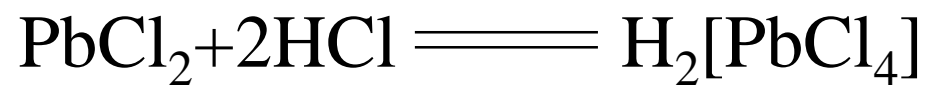
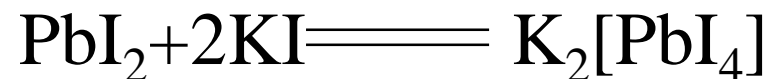
PbCrO₄能溶于过量的碱中。



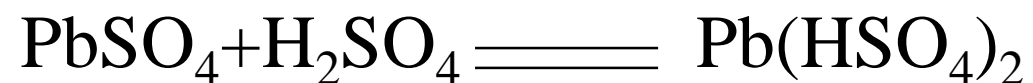
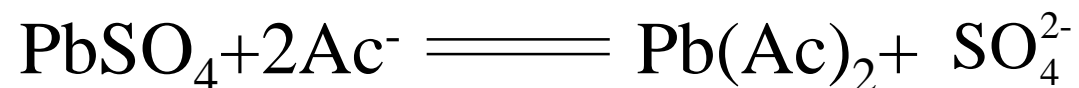
在强酸溶液中PbCrO₄因转化为 Cr₂O₇²⁻ 离子而溶解。



某些难溶的铅盐可以通过形成配合物而溶解。



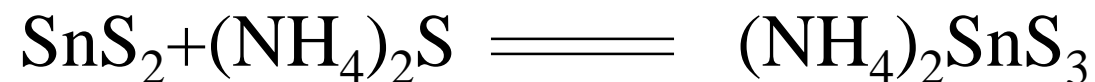
Pb^{2+} 盐和 SO_4^{2-} 离子作用产生白色的 PbSO_4 沉淀，难溶于水，但能溶于饱和 NH_4Ac 溶液、浓 H_2SO_4 ：



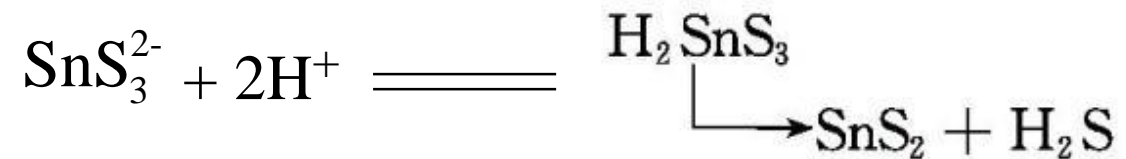
锡、铅的硫化物均不溶于水和稀酸，且均具有特征的颜色：



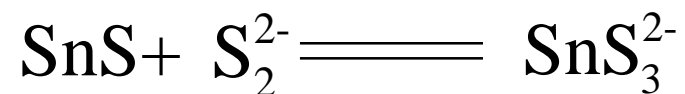
酸性的 SnS_2 可溶于碱性的 Na_2S (或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$)中, 生成硫代锡酸盐。



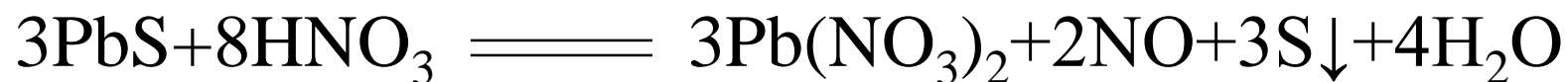
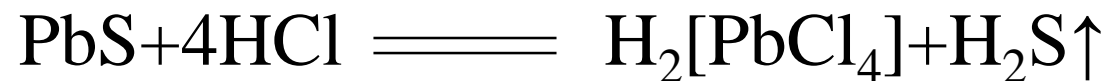
硫代锡酸盐不稳定, 遇酸分解, 又产生硫化物沉淀:



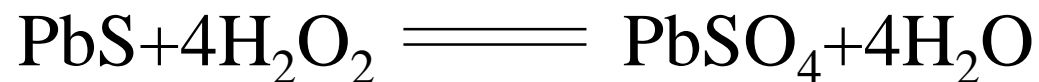
碱性的 SnS 不溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 中, 但可溶于多硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 。



PbS能溶于浓HCl、HNO₃:



PbS可与H₂O₂反应:



利用此原理, 可用H₂O₂来洗涤油画上黑色的PbS, 使转化为白色的PbSO₄。

END