

第15章 碳族元素

§1 碳族元素的通性

§2 碳及其化合物

§3 硅及其化合物

§4 锗、锡、铅

苏州大学

§1 碳族元素的通性

一、概述

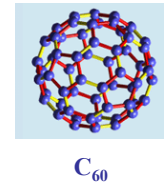
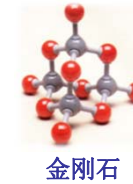
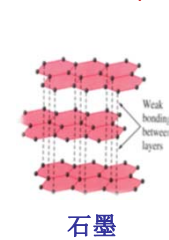
元素符号	C (碳)	Si (硅)	Ge (锗)	Sn (锡)	Pb (铅)
价电子层结构	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
主要氧化数	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, (+4)
原子半径 /pm	77	117	122	141	154
电负性 (Pauling)	2.55	1.90	2.01	1.96	2.33
最大配位数	4	6	6	6	6

单质可形成原子晶体

金属晶体²

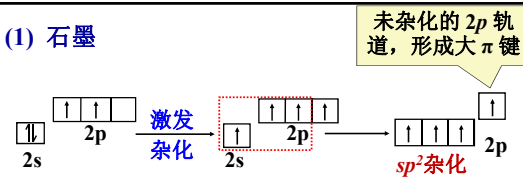
§2 碳及其化合物

一、碳的单质



3

(1) 石墨



● **结构**：层内 C 原子以 sp^2 杂化形成层状结构。每个 C 原子均有 1 个未参与杂化的 p 电子，形成大 π 键。层与层之间以分子间作用力结合，由于层间的分子间力很弱，层间易于滑动，故石墨质软具有润滑性。

● **用途**：用作电极、电刷、润滑剂、铅笔芯等。

4

(2) 金刚石

● 金刚石是典型的原子晶体，是硬度最高的物质，也是熔点最高的单质，m.p.: 3823 K。

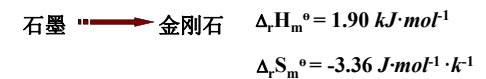


● 由于金刚石晶体的每个 C 原子采取 sp^3 杂化，所有价电子都参与了共价键的形成，晶体中没有离域电子，故金刚石不导电。

用途：装饰品，钻头、精密仪器的轴和磨削工具

5

石墨和金刚石谁更稳定？



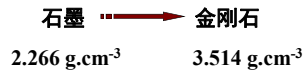
$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = 2.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以，石墨在热力学上比金刚石更稳定。

6



如何把石墨转化为金刚石?



设温度不变, 则 $\Delta_r G_m$ 随压强改变而改变:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \text{ 即 } \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V_m$$

作定积分, 得:

$$\Delta_r G_m(p_2) - \Delta_r G_m(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V_m dp = \Delta_r V_m (p_2 - p_1)$$

7

若: $p_1 = p^\theta$, 且设密度与压强无关

$$\Delta_r G_m(p_2) - \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r V_m (p_2 - p^\theta)$$

$$\Delta_r G_m(p_2) - 2900 = \left(\frac{12}{3.514} - \frac{12}{2.266}\right) \times 10^{-6} \times (p_2 - 10^5)$$

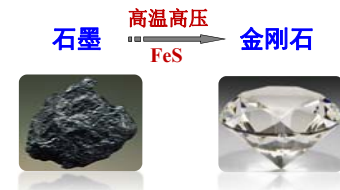
反应要自发进行, $\Delta_r G_m(p_2) < 0$

$$p_2 > 1.59 \times 10^9 \text{ Pa}$$

参考文献: 对石墨转化金刚石反应条件的讨论, 《化学教学》2009, 5, 3

8

19C 末法国化学家莫瓦桑(Moissan)曾两次宣称已将石墨转化成金刚石。然而由于他们所实施的反应压强太低, 实际上根本无法将石墨转化成金刚石。直到 1954 年, 美国通用电气公司的霍尔等人以熔融的 FeS 作溶剂, 在高温高压下首次实现石墨转化成人造金刚石。



9

● 金刚石的合成

高温、高压、催化剂合成:



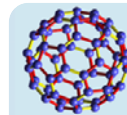
溶剂热法:



10

(3) 碳原子簇 (C_n , 20世纪80年代中期)

富勒烯中以 C_{60} 最稳定, 其笼状结构酷似足球, 相当于一个由二十面体截顶而得的三十二面体。32个面中包括12个五边形和20个六边形, 每个五边形均与5个六边形共边, 而六边形则将12个五边形彼此隔开。与石墨相似, C_{60} 分子中每个 C 原子与周围三个 C 原子形成 3 个 σ 键, 剩余的轨道和电子共同组成离域 π 键, 可简单地将其表示为每个 C 原子与周围 3 个 C 原子形成 2 个单键和 1 个双键。



注意: C_{60} 是碳的一种单质, 不是化合物, 不是烯烃。

11

The Nobel Prize in Chemistry 1996

1985年, Smalley (美国化学家)、Kroto (英国化学家) 和 Curl (美国化学家) 发现碳元素也可非常稳定地以球的形状存在, 他们称这些新的碳球为“富勒烯”, 由此一门新型的碳化学发展起来了, “富勒烯”可制成新的超导材料、有机化合物和高分子材料。

1967 年建筑师巴克敏斯特·富勒 (R. Buckminster Fuller) 为蒙特利尔世界博览会设计了一个球形建筑物, 这个建筑物 18 年后为碳族的结构提供了一个启示。富勒用六边形和少量五边形创造出“弯曲”的表面。

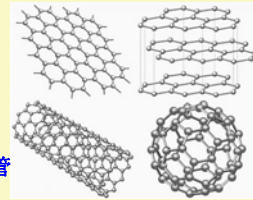
12

碳的三种同素异形体的性质

性 质	石 墨	金刚石	C ₆₀
C原子构型	平面三角形	正四面体	近似球面
∠C-C-C (°)	120	109.5	116 (平均)
杂化轨道形式	sp ²	sp ³	sp ^{2.28}
密度/g·cm ⁻³	2.266	3.514	1.678
C-C键长/pm	141.8	154.4	139.1(6/6); 145.5(6/5)

13

石墨烯



石墨

碳纳米管

巴基球

石墨烯构建各种碳材料的示意图

14



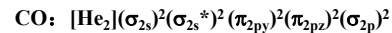
石 墨 烯 (Graphene)

2004年英国曼彻斯特大学的安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫教授通过一种很简单的方法从石墨薄片上剥离出了石墨烯，为此他们二人荣获2010年诺贝尔物理学奖。单层石墨烯只有一个碳原子的厚度，即0.335nm，相当于一根头发的20万分之一的厚度，1mm厚的石墨中将将近有150万层左右的石墨烯。石墨烯是世上最薄也是最坚硬的纳米材料，它几乎完全透明，只吸收2.3%的光；导热系数高达5300W/(m·K)，高于碳纳米管和金刚石，常温下其电子迁移率超过15000cm²/(V·s)，而电阻率只约10⁻⁶Ω·cm，为世上电阻率最小的材料，因此可用来发展更薄、导电速度更快的新一代电子元件或晶体管。由于石墨烯实质上是一种透明、良好的导体，也适合用来制造透明触控屏幕、光板，甚至是太阳能电池。

15

二、碳的氧化物、含氧酸及其盐

(1) CO



CO和 N₂ 是等电子体，结构相似，分子中也有三重键：一个 σ 键和两个 π 键。但和 N₂ 分子不同的是：其中一个 π 键是配键，其电子来自氧原子。



C 原子上有较多的负电荷，所以CO 中 C 原子的孤对电子易进入其他原子的空轨道产生加合反应。

16

CO 和 N₂ 谁更活泼？

● C 原子上有较多的负电荷，所以CO中C原子的孤对电子易进入其他原子的空轨道产生加合反应。

● CO分子中 π 键的强度比N₂分子中的π 键强度小。

综上所述，CO 比 N₂ 活泼。

17

CO 的制备： $\text{C} + \text{O}_2(\text{不足}) \xrightarrow{\text{燃烧}} \text{CO}$

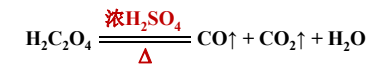
实验室制法：

- 将甲酸滴到热浓硫酸(脱水作用)中去



(CO在水中溶解度小而逸出)

- 草酸晶体与浓硫酸(脱水作用)共热



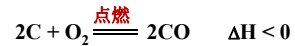
(将混合气体通过固体NaOH 吸收掉CO₂和水汽)

18

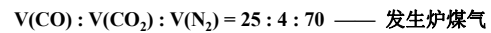
工业制法:

将空气和水蒸气交替通入红热碳层得到。

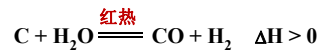
● 通入空气时的反应



得到的产物气体组成:

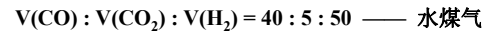


● 通入水蒸气时的反应



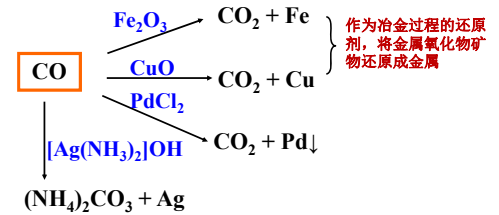
19

得到的产物气体组成:

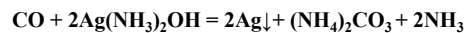
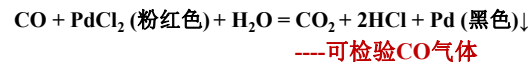
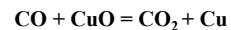
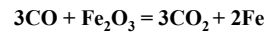


发生炉煤气和水煤气都是CO气体的主要来源, 均为工业的燃料气。

20

CO 具有还原性:

21

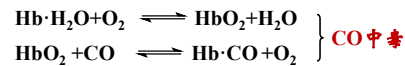


——可检测微量CO气体

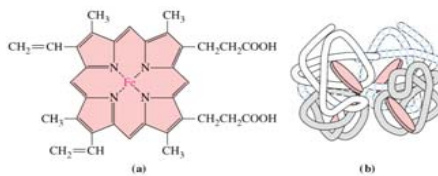
CO具有较强配位能力:

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 其中 C 是配位原子。

22



CO 的毒性是因为它与血红蛋白中 $\text{Fe}(\text{II})$ 原子的结合力比 O_2 高出约 250 倍, 阻止了血红蛋白对身体细胞氧气的运输。CO 中毒后注射亚甲基蓝 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$), 它和 CO 结合力强于血红蛋白。



血红蛋白的示意图

23

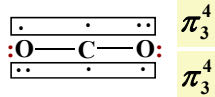
工业气体分析中除去混合气体中少量 CO, 用 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 吸收:



24

(2) CO₂

CO₂ 分子为直线型，其结构式为：



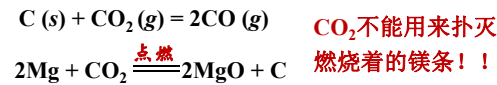
CO₂ 的制备：C + O₂ (大量) $\xrightarrow{\text{燃烧}}$ CO₂

CaCO₃(s) $\xrightarrow{\Delta}$ CaO(s) + CO₂↑ --工业制法

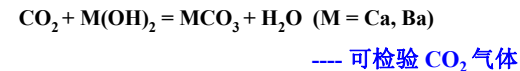
CaCO₃ + HCl = CaCl₂ + H₂O + CO₂↑ --实验室制法

25

常温下，CO₂不活泼，但在高温下能与C或活泼金属Mg、Na等反应：



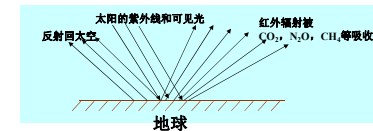
与碱反应，通常用Ba(OH)₂吸收CO₂：



26

温室效应 (Greenhouse Effect)

所谓“温室效应”，它是由包括CO₂分子在内的某些多原子分子(其他如N₂O, CH₄, 氟氯烃)在大气中含量升高造成的。过去大气中CO₂浓度大体保持平衡，随着工业化的进程，CO₂增加的速度大于渗入海洋深处与Ca²⁺结合成CaCO₃沉淀的速度。太阳的可见光和紫外光穿过大气层射至地球表面，在地球表面产生的红外辐射却被这类多原子分子吸收而无法迅速逸散到外层空间去，使得地球变暖。但要确定地球是否变暖并非易事，长期和短期的气候变化可能掩盖了温室效应产生的结果。

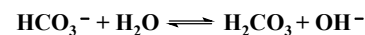


27

(3) 碳酸盐和碳酸氢盐

碳酸盐 { 酸式碳酸盐：M^IHCO₃
碱式碳酸盐：M₂^{II}(OH)₂CO₃
正盐：M₂^ICO₃ 或 M^{II}CO₃

水解：



28

溶解度：

CO₃²⁻：除Li⁺以外的碱金属和NH₄⁺，一般不溶；
HCO₃⁻：除了Li⁺和Ti⁺，一般都溶；

● 大多离子的溶解度：碳酸氢盐 > 碳酸盐

eg: Ca(HCO₃)₂ > CaCO₃

解离时克服的是+2价阳离子与-1价阴离子间的引力

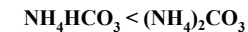
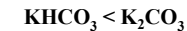
解离时克服的是+2价阳离子与-2价阴离子间的引力

若通入CO₂，可将CaCO₃转化成Ca(HCO₃)₂而发生溶解：



29

● 但对易溶的K₂CO₃和(NH₄)₂CO₃等，其对应的碳酸氢盐的溶解度则相对较小(因HCO₃⁻间存在氢键而缔合成相对分子质量较大的酸根所致)。



30

钟乳石是如何形成的？

- 当碳酸钙遇到溶有二氧化碳的水时，会反应生成溶解性较大的碳酸氢钙；



- 溶有碳酸氢钙的水遇热或当压强突然变小时，溶解在水里的碳酸氢钙就会分解，重新生成碳酸钙沉积下来，同时放出二氧化碳。

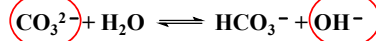


31



可溶性碳酸盐为沉淀剂时的产物

当可溶性碳酸盐(eg: Na_2CO_3)作为沉淀剂与其他金属盐溶液反应时：



Na_2CO_3 的水溶液中存在两种沉淀剂： CO_3^{2-} 和 OH^- ，与其他金属离子反应时，其产物可能是碳酸盐、碱式碳酸盐或氢氧化物等不同的沉淀物。

32

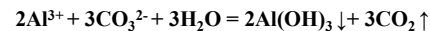
究竟生成哪种产物？

取决于 { 反应物的性质
反应条件
生成物的性质

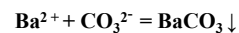
33

(a) M^{n+} 与可溶性碳酸盐的反应特点

- M^{n+} 电荷高，极易水解，加入 CO_3^{2-} 互相促进，发生双水解反应，且其氢氧化物溶解度远小于其碳酸盐的溶解度，如 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ：

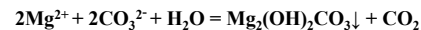


- M^{n+} 水解程度小，且其碳酸盐溶解度远小于其氢氧化物溶解度，生成碳酸盐沉淀，如 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ：

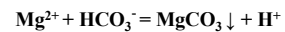


34

- M^{n+} 可水解，其氢氧化物溶解度与碳酸盐差不多，生成碱式盐沉淀。如 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} 。



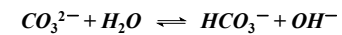
为了得到正盐 MgCO_3 ，可使沉淀剂的碱性降低，即不用 Na_2CO_3 而改用 NaHCO_3 溶液作为沉淀剂：



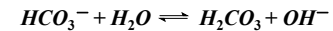
35

- 例题：等体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2(\text{aq})$ 混合，生成什么沉淀？

先求 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 的 $[\text{OH}^-]$ 。



$$K_{b1}^{\ominus} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_{a2}^{\ominus}} = \frac{10^{-14}}{5.61 \times 10^{-11}} = 1.78 \times 10^{-4}$$



$$K_{b2}^{\ominus} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_{a1}^{\ominus}} = \frac{10^{-14}}{4.30 \times 10^{-7}} = 2.33 \times 10^{-8}$$

$K_{b1}^{\ominus} > K_{b2}^{\ominus}$ ，以第一步解离为主

36

解: $\frac{c}{K_{b1}} = \frac{0.1}{1.78 \times 10^{-4}} = 561.8 > 500$

$$[OH^-] = \sqrt{0.1 \times 1.78 \times 10^{-4}} = 4.22 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$J_1 = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 0.1 \times (4.22 \times 10^{-3})^2 = 1.78 \times 10^{-6}$$

$$\text{而 } K_{sp}, Ca(OH)_2 = 4.68 \times 10^{-6}$$

$$J_1 < K_{sp}, Ca(OH)_2 \quad \therefore \text{不生成 } Ca(OH)_2$$

37

$$J_2 = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 0.01$$

$$K_{sp}, CaCO_3 = 4.96 \times 10^{-9}$$

$$J_2 > K_{sp}, CaCO_3$$

\therefore 可生成 $CaCO_3$ 。

38

● 等体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ MgCl}_2$ 与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 混合呢?

$$K_{sp}, CaCO_3 = 4.96 \times 10^{-9}$$

$$\text{而 } K_{sp}, Mg(OH)_2 = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$J_1 \gg K_{sp}, Mg(OH)_2$$

$$J_2 = [Mg^{2+}][CO_3^{2-}] = 0.01 \gg 6.82 \times 10^{-6} (K_{sp}, MgCO_3)$$

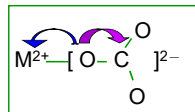
\therefore 生成 $Mg_2(OH)_2CO_3$ 。

注意碱式碳酸盐不是其氢氧化物和碳酸盐的混合物。

39

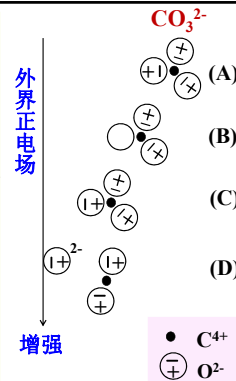
(b) 热稳定性

碳酸盐的热稳定性取决于 M^{n+} 离子的反极化能力:



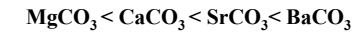
40

无外界电场影响时, CO_3^{2-} 中的 C^{4+} 对其周围3个 O^{2-} 有一定极化作用, 使其产生诱导偶极而变形(图A); 在其含氧酸(含氧酸盐)中, 由于 CO_3^{2-} 周围的 H^+ (或 M^{n+}) 对 O^{2-} 也有极化作用, 所产生的偶极与原来偶极方向相反(反极化作用), 由于外界电场的增强, 首先使最近的一个 O^{2-} 原来偶极被抵消(图B), 进一步诱导偶极超过原有偶极(图C), 所以使 O^{2-} 和 C^{4+} 之间的键被削弱, 随外界电场和温度的升高, 晶体中 M^{n+} 和 CO_3^{2-} 振动加剧, 使它们更加靠近, 反极化加强, CO_3^{2-} 完全破裂, 分解成 MO 和 CO_2 。



41

热稳定性:



阳离子的极化力越强, 越容易分解:

◆ 阳离子电荷大, 半径小, 极化力大

◆ 极化力: $18e, (18+2)e > 9-17e > 8e$



42

三、碳的硫化物和卤化物

1、二硫化碳

CS₂ 无色、易燃、有毒的挥发性液体，是个优良的溶剂。

2、碳的卤化物



43

§3 硅及其化合物

一、单质硅

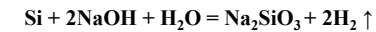
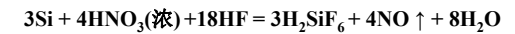
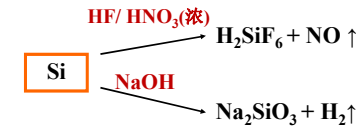
晶体硅 (Crystalline silicon): 银灰色，金属外貌，性硬脆，能刻划玻璃，金刚石结构，熔、沸点较高，常温下化学性质不活泼，可制成半导体材料。

无定形硅 (Amorphous silicon): 深灰色粉末，比晶体硅活泼。

44

(1) 化学性质:

与强碱反应；不与水、酸反应；在含氧酸中被钝化，有氧化剂时与 HF 反应：



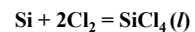
45

(2) 单质硅的制取:

a. 用焦炭在电炉中还原 SiO₂，得到粗硅：

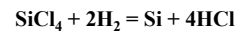


b. 将粗硅转变成液态 SiCl₄：



c. 用精馏方法将 SiCl₄ 提纯：

d. 用还原剂(Zn或H₂)还原 SiCl₄ 制得纯度较高单质硅：



46

(3) 单质硅的用途:

晶体硅的结构类似于金刚石，所有价电子参与 σ 键的形成，平常状态下不导电，但掺杂的高纯硅是良好的半导体材料。

半导体材料: 晶体硅 + 磷 → n 型半导体 (有多余电子)

晶体硅 + 硼 → p 型半导体 (有空轨道)

47

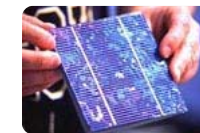
一些半导体硅材料



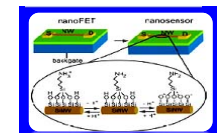
光子带隙材料



硅单晶材料



太阳能电池材料



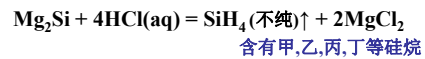
纳米半导体材料

48

二、硅烷

硅的饱和氢化物称为硅烷，是无色无味的气体或液体，化学性质比相应的烷烃活泼，通式： $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ，最简单的为甲硅烷 SiH_4 。

1. 制备：



49

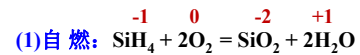
2. 性质：

Bond energy (kJ/mol)

C—C 345.6 C—H 435

Si—Si 222 Si—H 393

因此硅烷比碳氢化合物更活泼！



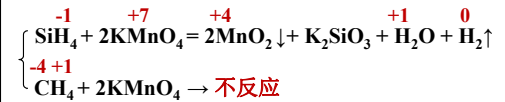
电负性：Si 1.8, H 2.1



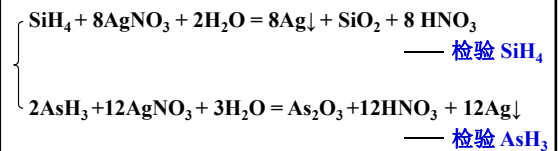
甲硅烷

50

(2) 强还原性：

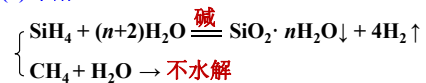


电负性：C 2.5 Si 1.8 H 2.1

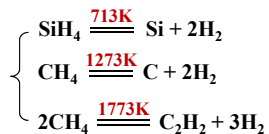


51

(3) 水解：

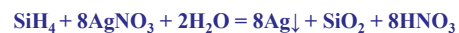
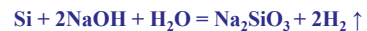
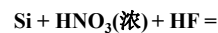


(4) 热稳定性差：



52

复习：



53

三、硅的卤化物

常见的卤化物有 SiCl_4 (易挥发的无色液体) 以及 SiF_4 (有刺激性臭味的气体)

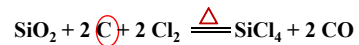
1、制备

(1) Si 和卤素直接化合



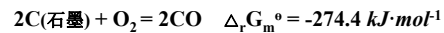
Si 与 Br_2 、 I_2 化合则需要更高的温度。

54

(2) SiO_2 和 HX 作用(3) 由 SiO_2 和 C 的混合物氯化

化合物	SiCl_4	SiO_2
$\Delta_r G_m^\ominus (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-619.8	-856.3

SiO_2 比 SiCl_4 更稳定? 如何转化?



---反应耦合

55

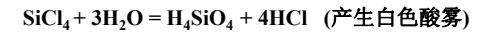
2、物性

	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
聚集态	<i>g</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>s</i>
分子量	小			大
溶沸点	低			高

3、性质(水解性)

SiCl_4 及 SiF_4 均强烈水解。

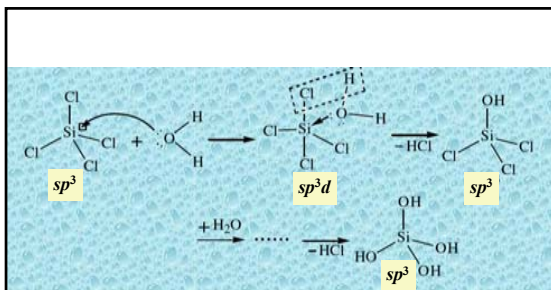
56

● SiCl_4 的水解(不可逆):

— SiCl_4 可作烟雾剂

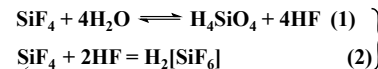
SiCl_4 之所以发生水解反应, 是因为中心 Si 原子有空的 $3d$ 轨道, 水分子中具有孤电子对且带有部分负电荷的 O 原子首先进攻 Si 的空 d 轨道, SiCl_4 作为电子对接受体接受来自 H_2O 分子的电子并生成配位中间体 $\text{SiCl}_4(\text{OH}_2)$, 其中心原子 Si 的杂化态由 sp^3 变为 sp^3d , 而后脱去一个 HCl 分子, 变回 sp^3 杂化; 然后再发生类似的亲核水解, 逐步脱去 Cl 原子生成水解产物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

57

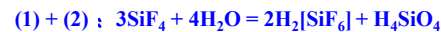


SiCl_4 水解机理示意图

58

● SiF_4 的水解(可逆):

水解产物 HF 进一步与过量的 SiF_4 反应生成氟硅酸



与 H_2SO_4
酸性相近


59

四、硅的含氧化合物


1、二氧化硅(silicon dioxide)

- 无定形体: 石英玻璃, 硅藻土, 燧石
- 晶体: 天然为石英(原子晶体)
- 纯石英: 水晶
- 含有杂质的石英: 玛瑙


60




玛瑙




石英




黑曜石



紫晶



水晶


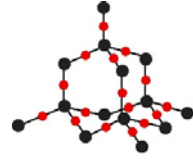


玛瑙

61

(1) 结构:

SiO_2 : SiO_4 正四面体, Si 原子以 sp^3 杂化形成空间网状结构, 这种结构导致其化学性质很稳定。

62

(2) 性质: 不活泼, 高温时只能被Mg、Al 或 B 还原

$$\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{MgO} + \text{Si}$$

◆ 与热的强碱作用:

$$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

不能用磨口玻璃瓶盛碱!

◆ 与 HF 作用:

$$\text{SiO}_2 + 4\text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$$

或 $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$

可用 HF 在玻璃上刻字!

63

◆ 与含氧酸盐作用:

$$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{熔融}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$$

$$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{加热}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SO}_3\uparrow$$

$$\text{SiO}_2 + 2\text{KNO}_3 \xrightarrow{\text{加热}} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{NO}_2\uparrow + \text{NO}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$$

64

二、硅酸 (silicic acid)

硅酸 $\begin{cases} \text{H}_4\text{SiO}_4 & \text{原硅酸} \\ \text{H}_2\text{SiO}_3 & \text{偏硅酸} \\ x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O} & \text{多硅酸} \end{cases}$

几种不同的多硅酸 ($x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$)

名称	化学组成	x 值	y 值
正硅酸	H_4SiO_4	1	2
偏硅酸	H_2SiO_3	1	1
二偏硅酸	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2	1
焦硅酸	$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	2	3
三硅酸	$\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$	3	2

65

硅酸 (H_2SiO_3) 是一种比碳酸还弱的二元酸:

$$K_{a1}^\circ = 2.51 \times 10^{-10}$$

$$K_{a2}^\circ = 1.55 \times 10^{-12}$$

制备: 可溶性硅酸盐与酸作用

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$$

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} = \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 2\text{NaCl} + 2\text{NH}_3\uparrow$$

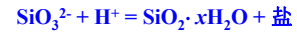
$$\text{SiO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$$

白色凝胶状沉淀, pH = 5.8 时, 凝胶速度最快!

胶冻状硅酸 $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ 硅胶

66

如何制备变色硅胶?



- ① 调节用量, 使生成的凝胶中含8~10%的 SiO_2 ;
- ② 静止老化24 小时, 水洗除去盐类;
- ③ 用 CoCl_2 溶液浸泡;
- ④ 在 60~70 °C 烘干, 300°C 活化制成变色硅胶.

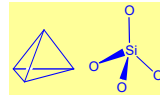


67

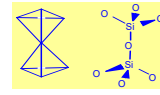
三、硅酸盐 (silicate)

1. 天然硅酸盐 (均难溶)

硅酸盐结构复杂, 一般写成氧化物形式, 硅氧四面体为基本骨架:

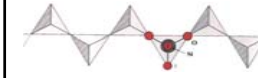


单硅酸根: 橄榄石 Mg_2SiO_4



二聚硅酸根 (共用一个顶点)
如: 钪硅石 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

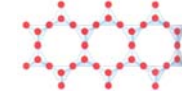
68



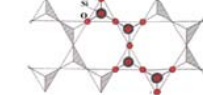
单链状硅酸根 (共用一个顶点): 借金属离子连接成纤维结构, 石棉 $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$



环状硅酸根: 绿柱石中共用两个顶点的 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$



双链状硅酸根: 链与链借金属离子连接成纤维结构, 透闪石 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$

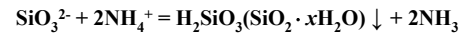
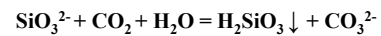
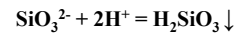


网络状硅酸根 (硅氧四面体通过共用4个O原子): 泡沸石 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

69

2. 可溶性硅酸盐 — 偏硅酸钠 (Na_2SiO_3)

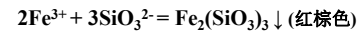
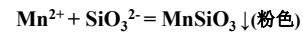
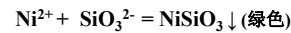
Na_2SiO_3 是一种玻璃态物质, 水溶液呈黏稠状, 称为水玻璃, 与酸作用可生成硅酸。



水玻璃在工业上用作黏合剂以及木材、织物的防腐剂。

70

除碱金属以外, 其他金属硅酸盐不溶于水, 难溶的硅酸盐是半透膜。



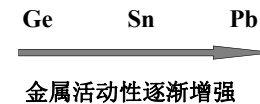
水中花园



71

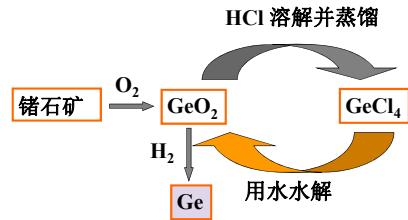
§4 锗、锡、铅

一、单质

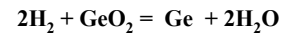
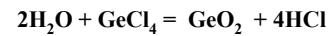
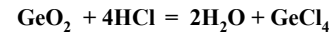
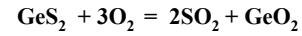


72

1、锗(稀有分散元素)

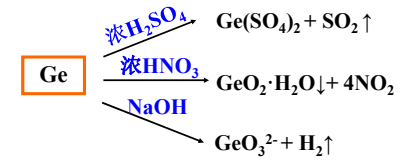


73

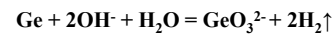
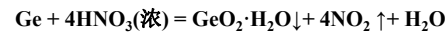
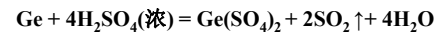


74

Ge (比 Si 活泼) 在三种金属中性质最不活泼, 仅与浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 反应, 与 Si 相似, 还能与强碱作用:

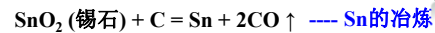


75

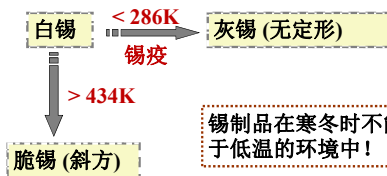


76

2、锡



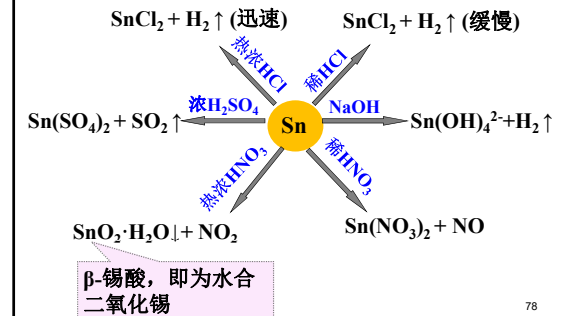
Sn 有三种同素异形体: 灰锡(α)、白锡(β)、脆锡(γ)



锡制品在寒冬时不能处于低温的环境中!

77

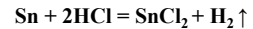
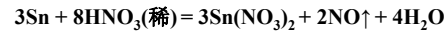
Sn 比 Ge 稍活泼, 能与非氧化性酸作用生成 Sn(II), 并放出 H_2 ; 亦与浓 H_2SO_4 、稀(or浓) HNO_3 反应:



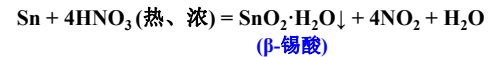
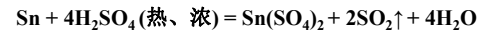
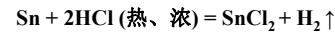
78

Sn(II)的还原性较强，如果与金属锡作用的是较强氧化性的物质，产物则为Sn(IV)。

(1) 与稀酸反应:



(2) 与热浓酸反应:

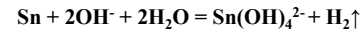


79

α-锡酸: 为两性，能溶于酸或碱。

β-锡酸: 类似SiO₂的微晶结构，其化学性质不活泼，不溶于HCl酸或浓KOH溶液中。

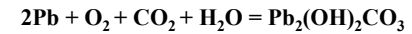
(3) 与NaOH反应:



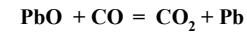
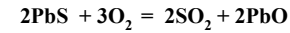
80

3、铅

Pb比Sn更活泼:

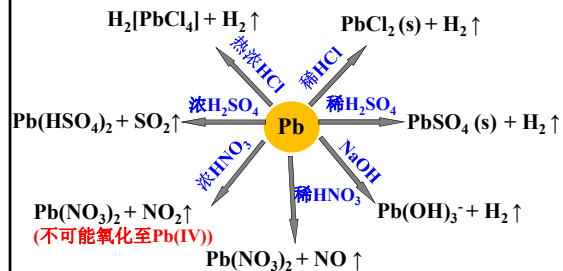


警惕，儿童铅中毒！



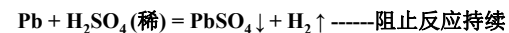
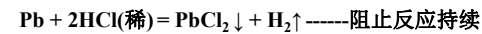
81

Pb与稀HCl、稀H₂SO₄反应，因生成难溶的PbCl₂和PbSO₄而使反应终止，但可溶于热的浓HCl和浓H₂SO₄中:

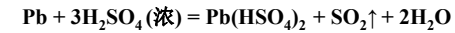
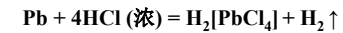


82

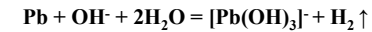
(1) 与稀酸反应:



(2) 与热浓酸反应:



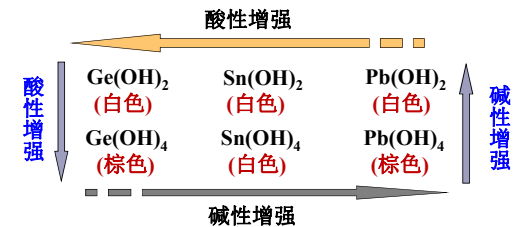
(3) 与碱反应:



83

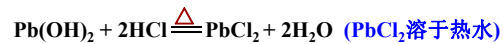
二、锗、锡、铅的化合物

1、氢氧化物



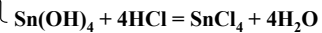
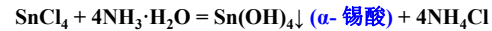
84

$M(OH)_2$ 型的氢氧化物均为两性:



85

由 $Sn(IV)$ 盐在低温下水解或与碱反应得到的锡酸为 α -锡酸, 为两性, 能溶于酸或碱:

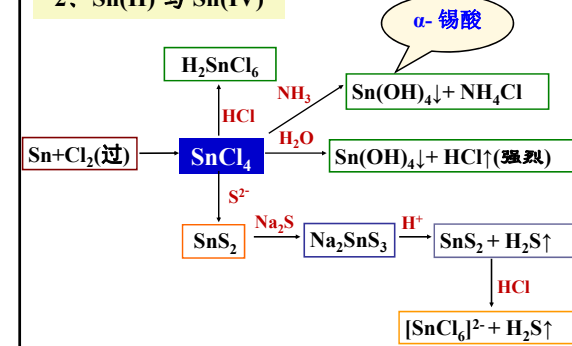


α -锡酸: 化学性质活泼, 为两性, 能溶于酸或碱。

β -锡酸: 类似 SiO_2 的微晶结构, 其化学性质不活泼, 不溶于 HCl 酸或浓 KOH 溶液中。

86

2、 $Sn(II)$ 与 $Sn(IV)$

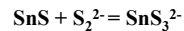
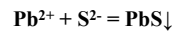
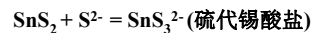
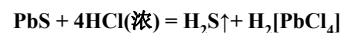
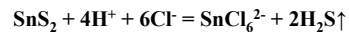
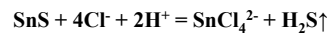


87

(1) 硫化物的溶解性

	SnS (碱性)	SnS_2 (酸性)	PbS
颜色	棕色	黄色	黑色
浓 HCl	✓	✓	✓
$NaOH$	✗	✓	✗
Na_2S	✗	✓	✗
Na_2S_2	✓	✗	✗

88



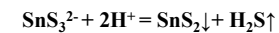
89

● 酸性的 SnS_2 可溶于碱性的 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 中:

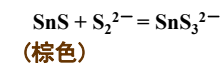


(黄色)

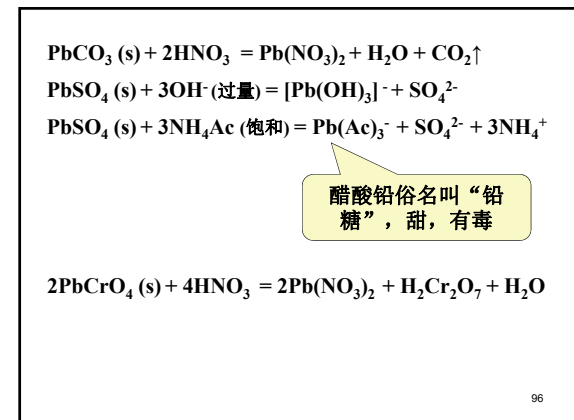
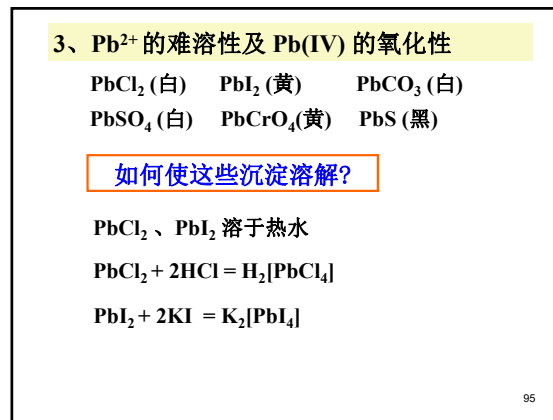
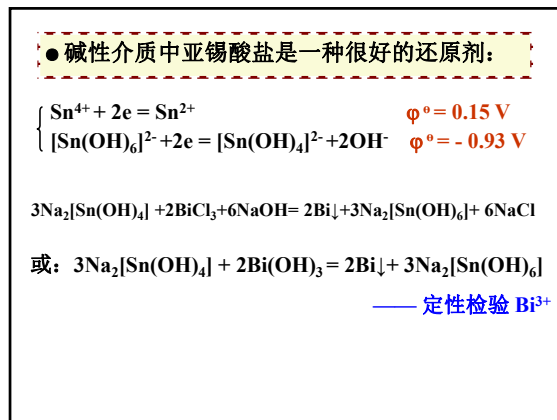
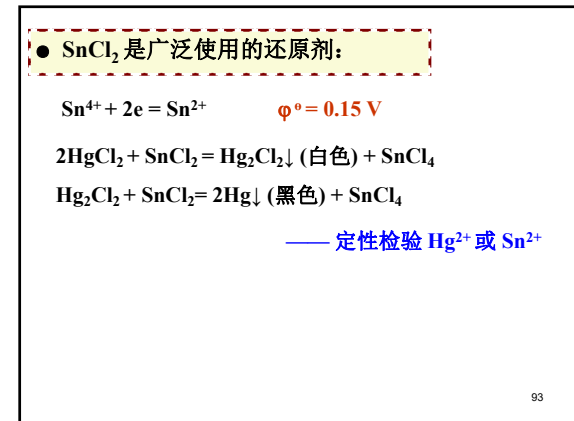
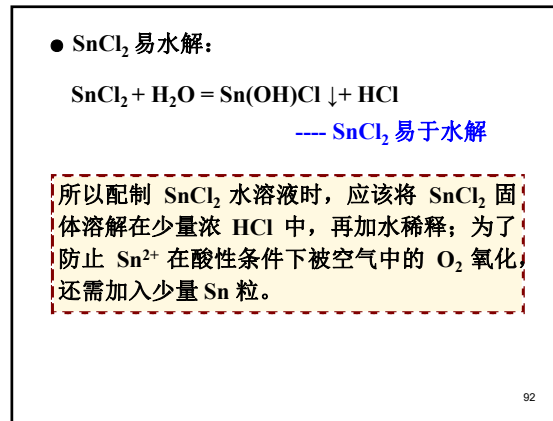
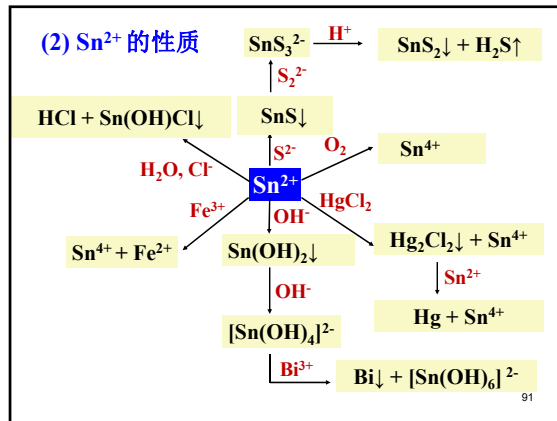
● SnS_3^{2-} 离子遇酸即分解成 H_2S 并析出硫化物:

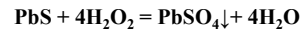
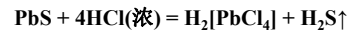


● 具有还原性的 SnS (碱性) 可溶于氧化性的多硫化物 $(NH_4)_2S_x$ 中:



90

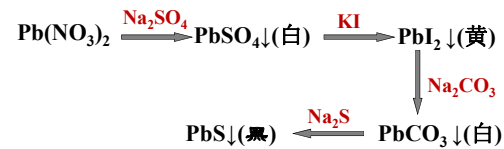




现出土的古代壁画、泥桶常常是黑的，因为古代人用铅白作白颜料，铅白与 H_2S 作用成 PbS 黑色沉淀，因此可用 H_2O_2 使之变白。

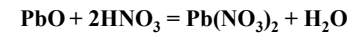
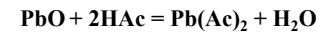
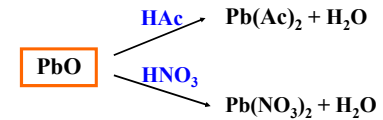
97

沉淀互相转化:

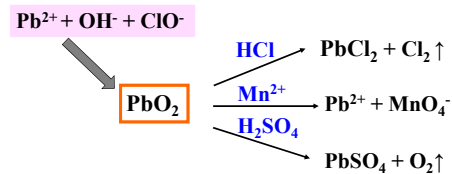


98

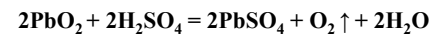
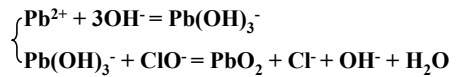
PbO (红色或黄色): 俗称“密陀僧”或铅黄，两性偏碱性，易溶于 HAc 和 HNO_3 ，难溶于碱。



PbO_2 (棕黑): 两性偏酸性，是强氧化剂，可以氧化 HCl 、 H_2SO_4 及 Mn^{2+} 。



100



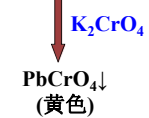
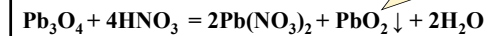
思考: PbO_2 可以与 HNO_3 作用吗?

101

Pb_3O_4 (红色): 铅丹 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$)



PbO_2 不与 HNO_3 作用 !!

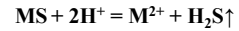


102

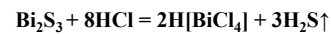
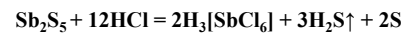
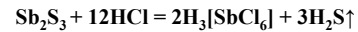
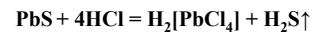
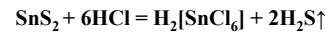
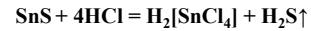
专题讨论3

金属硫化物溶解性小结

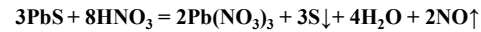
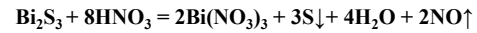
● 稀酸溶 (ZnS、FeS、MnS)



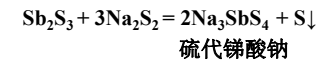
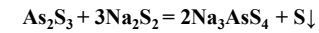
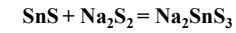
● 浓 HCl 配位溶解



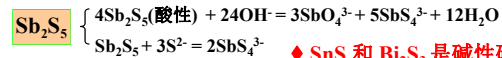
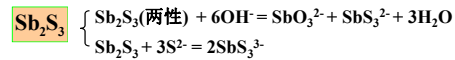
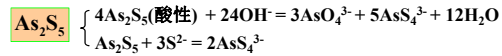
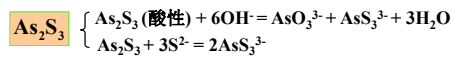
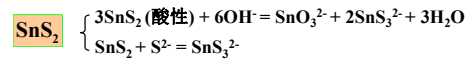
103

● 浓 HNO₃ 溶解

104

● 氧化碱溶 (Na₂S₂)Na₂S₂ 具氧化性

105

● 碱溶 (用 NaOH 或 Na₂S)

◆ SnS 和 Bi₂S₃ 是碱性硫化物，不溶于 NaOH 或 Na₂S。

106