

## 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

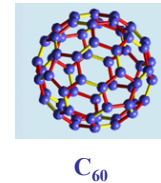
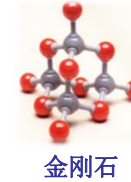
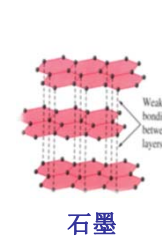
元素符号	C (碳)	Si (硅)	Ge (锗)	Sn (锡)	Pb (铅)
价电子层结构	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
主要氧化数	-4,+2,+4	+2,+4	+2,+4	+2,+4	+2,(+4)
原子半径 /pm	77	117	122	141	154
电负性 (Pauling)	2.55	1.90	2.01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

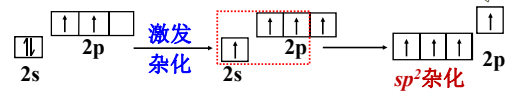
### §2 碳及其化合物

#### 一、碳的单质



3

#### (1) 石墨



● **结构**：层内 C 原子以 sp<sup>2</sup> 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。

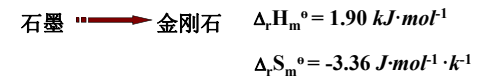


● 由于金刚石晶体的每个 C 原子采取 sp<sup>3</sup> 杂化，所有价电子都参与了共价键的形成，晶体中没有离域电子，故金刚石不导电。

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？



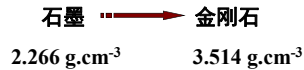
$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = 2.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

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

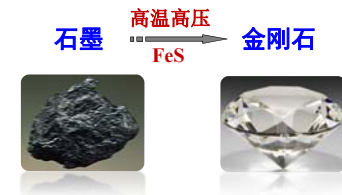
反应要自发进行,  $\Delta_r G_m(p_2) < 0$

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

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

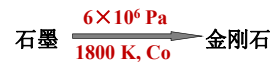
19C 末法国化学家莫瓦桑(Moissan)曾两次宣称已将石墨转化成金刚石。然而由于他们所实施的反应压强太低, 实际上根本无法将石墨转化成金刚石。直到 1954 年, 美国通用电气公司的霍尔等人以熔融的 FeS 作溶剂, 在高温高压下首次实现石墨转化成人造金刚石。



9

### ● 金刚石的合成

高温、高压、催化剂合成:



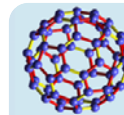
溶剂热法:



10

### (3) 碳原子簇 (C<sub>n</sub>, 20世纪80年代中期)

富勒烯中以 C<sub>60</sub> 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<sub>60</sub> 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<sub>60</sub> 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。

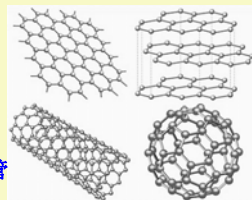
12

碳的三种同素异形体的性质

性 质	石 墨	金刚石	C <sub>60</sub>
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 <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2.28</sup>
密度/g·cm <sup>-3</sup>	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



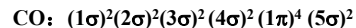
石 墨 烯 (Graphene)

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15000cm<sup>2</sup>/(V·s)，而电阻率只约10<sup>-6</sup>Ω·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 N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> 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N<sub>2</sub>分子中的π 键强度小。

综上所述，CO 比 N<sub>2</sub> 活泼。

17

CO 的制备: C + O<sub>2</sub>(不足)  $\xrightarrow{\text{燃烧}}$  CO

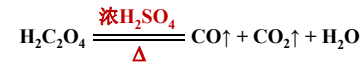
实验室制法:

- 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



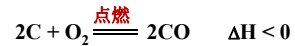
(将混合气体通过固体NaOH 吸收掉CO<sub>2</sub>和水汽)

18

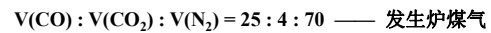
**工业制法:**

将空气和水蒸气交替通入红热碳层得到。

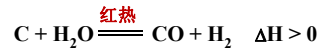
## ● 通入空气时的反应



得到的产物气体组成:

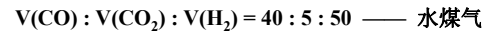


## ● 通入水蒸气时的反应



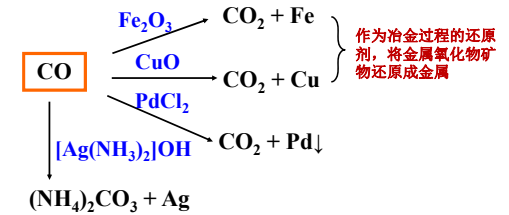
19

得到的产物气体组成:

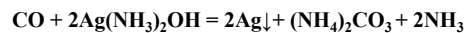
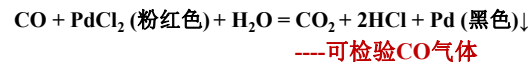
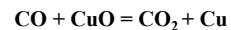
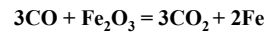


发生炉煤气和水煤气都是CO气体的主要来源, 均为工业的燃料气。

20

**CO 具有还原性:**

21

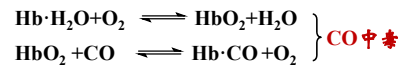


----可检测微量CO气体

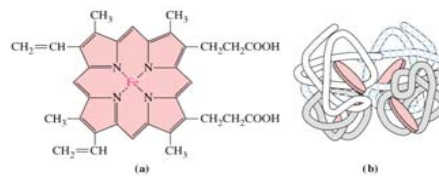
**CO具有较强配位能力:**

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

22



CO 的毒性是因为它与血红蛋白中 Fe(II) 原子的结合力比  $\text{O}_2$  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。



血红蛋白的示意结构

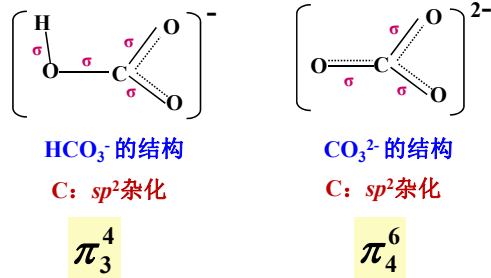
23

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

30



31

**溶解度:**

**CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**: 除Li<sup>+</sup>以外的碱金属和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 一般不溶;  
**HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>**: 除了Li<sup>+</sup>和Ti<sup>+</sup>, 一般都溶;

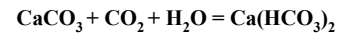
● 大多离子的溶解度: 碳酸氢盐 > 碳酸盐

eg: Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > CaCO<sub>3</sub>

解离时克服的是+2价阳离子与-1价阴离子间的引力

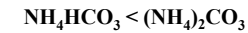
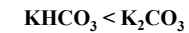
解离时克服的是+2价阳离子与-2价阴离子间的引力

若通入CO<sub>2</sub>, 可将CaCO<sub>3</sub>转化成Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>而发生溶解:



32

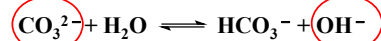
● 但对易溶的K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等, 其对应的碳酸氢盐的溶解度则相对较小(因HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>间存在氢键而缔合成相对分子质量较大的酸根所致)。



33

**可溶性碳酸盐为沉淀剂时的产物**

当可溶性碳酸盐(eg: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)作为沉淀剂与其他金属盐溶液反应时:



Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的水溶液中存在两种沉淀剂: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和OH<sup>-</sup>, 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。

34

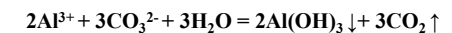
**究竟生成哪种产物?**

取决于 { 反应物的性质  
反应条件  
生成物的性质

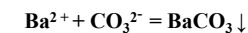
35

**(a) M<sup>n+</sup>与可溶性碳酸盐的反应特点**

1. M<sup>n+</sup> 电荷高, 极易水解, 加入CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>:

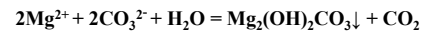


2. M<sup>n+</sup> 水解程度小, 且其碳酸盐溶解度远小于其氢氧化物溶解度, 生成碳酸盐沉淀, 如Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>:

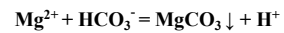


36

3.  $M^{n+}$ 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:



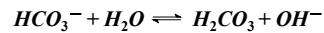
37

●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  $[OH^-]$ 。



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



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

$K_{b1} > K_{b2}$ , 以第一步解离为主

38

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

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

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

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

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

39

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

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

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

$\therefore$  可生成  $CaCO_3$ 。

40

●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?

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

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

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

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

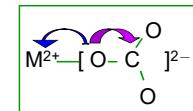
$\therefore$  生成  $Mg_2(OH)_2CO_3$

注意碱式碳酸盐不是其氢氧化物和碳酸盐的混合物。

41

### (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:



42

**图A:** 无外界电场影响时,  $\text{CO}_3^{2-}$  中的  $\text{C}^{4+}$  对其周围3个  $\text{O}^{2-}$  有一定极化作用, 使其产生诱导偶极而变形;

**图B:** 其含氧酸(含氧酸盐)中, 因  $\text{CO}_3^{2-}$  周围  $\text{H}^+$  (或  $\text{M}^{n+}$ ) 对  $\text{O}^{2-}$  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  $\text{O}^{2-}$  原来偶极被抵消;

**图C:** 进一步诱导偶极超过原有偶极;

**图D:** 使  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{C}^{4+}$  之间的键被削弱, 随外界电场和温度升高, 晶体中  $\text{M}^{n+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  振动加剧, 使它们更加靠近, 反极化加强,  $\text{CO}_3^{2-}$  完全破裂, 分解成  $\text{MO}$  和  $\text{CO}_2$ 。

43

**热稳定性:**

$$\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{MHCO}_3 < \text{M}_2\text{CO}_3$$

$$\text{MgCO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{SrCO}_3 < \text{BaCO}_3$$

**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:  $18e, (18+2)e > 9-17e > 8e$

eg:  $\text{PbCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{PbO} + \text{CO}_2$

44

**三、碳的硫化物和卤化物**

**1、二硫化碳**

$\text{CS}_2$  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**

$\text{CF}_4(\text{g}) \quad \text{CCl}_4(\text{l}) \quad \text{CBr}_4(\text{s}) \quad \text{Cl}_4(\text{s})$

45

**§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。

46

**(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  $\text{HF}$  反应:

$$\text{Si} \xrightarrow{\text{HF}/\text{HNO}_3(\text{浓})} \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{NO} \uparrow$$

$$\text{Si} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2 \uparrow$$

$$3\text{Si} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) + 18\text{HF} = 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$$

47

**(2) 单质硅的制取:**

$$\text{SiO}_2 \xrightarrow[1800^\circ\text{C}]{\text{C}} \text{Si(粗硅)} \xrightarrow[\text{精馏提纯}]{\text{Cl}_2} \text{SiCl}_4(\text{l}) \xrightarrow{\text{超纯H}_2} \text{Si}$$

a. 用焦炭在电炉中还原  $\text{SiO}_2$ , 得到粗硅:

$$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{1800^\circ\text{C}} \text{Si(粗硅)} + 2\text{CO}$$

b. 将粗硅转变成液态  $\text{SiCl}_4$ :

$$\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4(\text{l})$$

c. 用精馏方法将  $\text{SiCl}_4$  提纯:

d. 用还原剂( $\text{Zn}$ 或 $\text{H}_2$ )还原  $\text{SiCl}_4$  制得纯度较高单质硅:

$$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$$

48



## (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  $\sigma$  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。

掺杂少于百万分之一

半导体材料: 晶体硅 + 磷  $\rightarrow$   $n$  型半导体 (有多余电子)

晶体硅 + 硼  $\rightarrow$   $p$  型半导体 (有空轨道)

49

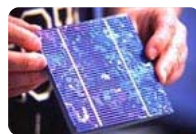
## 一些半导体硅材料



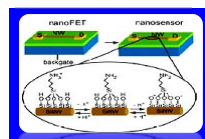
光子带隙材料



硅单晶材料



太阳能电池材料



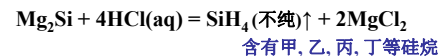
纳米半导体材料

50

## 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  $\text{SiH}_4$ 。

## 1. 制备:



51

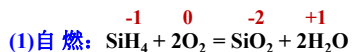
## 2. 性质:

Bond energy (kJ/mol)

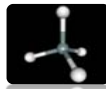
C—C 345.6      C—H 413

Si—Si 222      Si—H 393

因此硅烷比碳氢化合物更活泼!



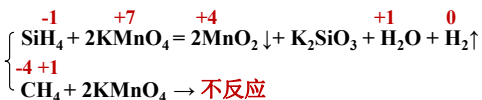
电负性: Si 1.8, H 2.1



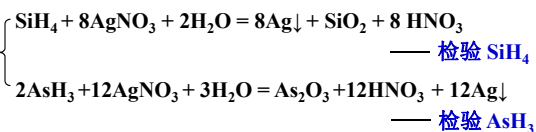
甲硅烷

52

## (2) 强还原性:

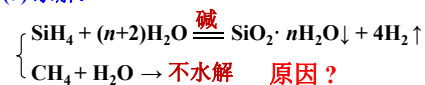


电负性: C 2.5    Si 1.8    H 2.1

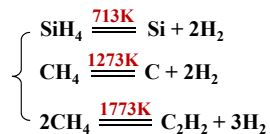


53

## (3) 水解:



## (4) 热稳定性差:



54

### 三、硅的卤化物

常见的卤化物有  $\text{SiCl}_4$  (无色) 以及  $\text{SiF}_4$  (易挥发刺激性臭味)。

#### 1、物性

	$\text{SiF}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SiI}_4$
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

55

### 2、制备

#### (1) Si 和卤素直接化合



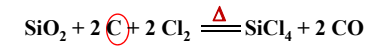
Si 与  $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  化合则需要更高的温度。

#### (2) $\text{SiO}_2$ 和 HX 作用



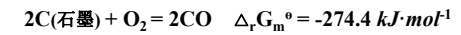
56

#### (3) 由 $\text{SiO}_2$ 和 C 的混合物氯化



化合物	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiO}_2$
$\Delta_r G_m^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-619.8	-856.3

$\text{SiO}_2$  比  $\text{SiCl}_4$  更稳定? 如何转化?



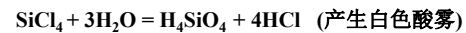
---反应耦合

57

### 3、性质 (水解性)

$\text{SiCl}_4$  及  $\text{SiF}_4$  均强烈水解。

#### ● $\text{SiCl}_4$ 的水解 (不可逆):



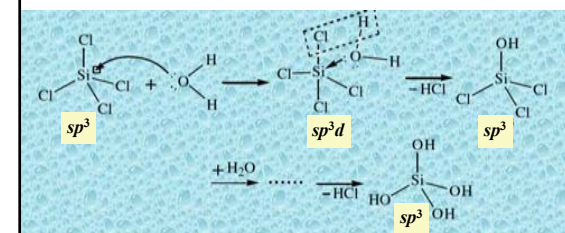
—  $\text{SiCl}_4$  可作烟雾剂

58

### $\text{SiCl}_4$ 的水解机理

因为中心 Si 原子有空的 3d 轨道,  $\text{H}_2\text{O}$  中具有孤电子对且带有部分负电荷的氧原子首先进攻 Si 的空 d 轨道,  $\text{SiCl}_4$  作为电子对接受体接受来自  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

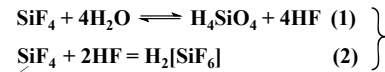
59



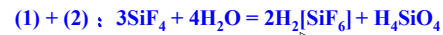
$\text{SiCl}_4$  水解机理示意图

60

●  $\text{SiF}_4$  的水解 (可逆) :



水解产物 HF 进一步与过量的  $\text{SiF}_4$  反应生成氟硅酸



与  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
酸性相近

61

#### 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

62



玛瑙



石英



黑曜石



紫晶



水晶

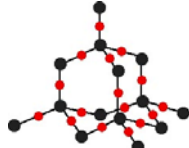


玛瑙

63

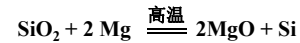
##### (1) 结构:

$\text{SiO}_2$ :  $\text{SiO}_4$  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。

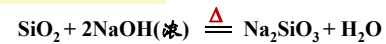


64

##### (2) 性质: 不活泼, 高温时只能被 Mg、Al 或 B 还原

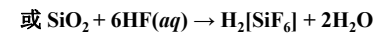
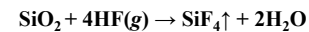


##### ◆ 与热的强碱作用:



不能用磨口玻璃瓶盛碱!

##### ◆ 与 HF 作用:



可用 HF 在玻璃上刻字!

65

##### ◆ 与含氧酸盐作用:



66

## 二、硅酸 (silicic acid)

实际上见到的硅酸是各种硅酸的混合物，由于偏硅酸的分子式最简单，因此习惯采用 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 作为硅酸的代表。

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	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	1	2
偏硅酸	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	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

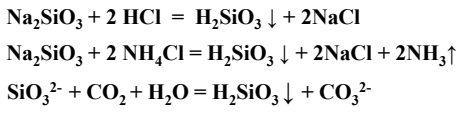
67

硅酸 ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) 是比碳酸还弱的二元酸：

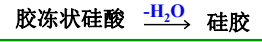
$$K_{a1}^\circ = 2.51 \times 10^{-10}$$

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

制备：可溶性硅酸盐与酸作用



白色凝胶状沉淀，pH = 5.8 时，凝胶速度最快！



68



如何制备变色硅胶？



- ① 调节用量，使生成的凝胶中含 8~10% 的  $\text{SiO}_2$ ；
- ② 静止老化 24 小时，水洗除去盐类；
- ③ 用  $\text{CoCl}_2$  溶液浸泡；
- ④ 在 60~70 °C 烘干，300 °C 活化制成变色硅胶。

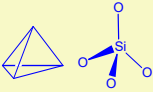


69

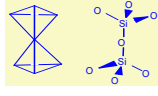
## 三、硅酸盐 (silicate)

### 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：

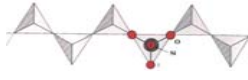


单硅酸根：橄榄石  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$



二聚硅酸根 (共用一个顶点) 如：矽铈石  $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

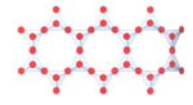
70



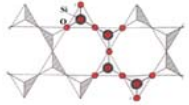
单链状硅酸根 (共用一个顶点)：借金属离子连接成纤维结构，石棉  $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$



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  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$

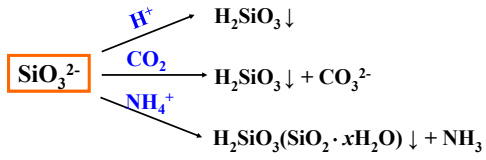


网络状聚硅酸根 (硅氧四面体通过共用 4 个 O 原子)：泡沸石  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

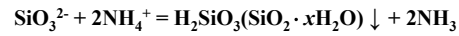
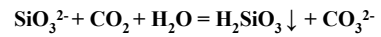
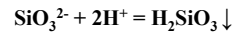
71

### 2. 可溶性硅酸盐 — 偏硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  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。



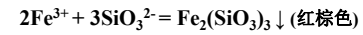
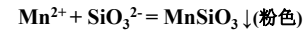
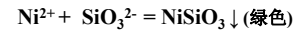
72



水玻璃在工业上用作黏合剂以及木材、织物的防腐剂。

73

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。



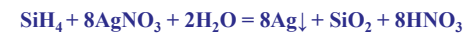
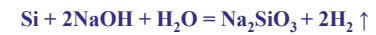
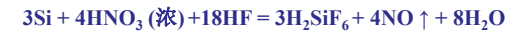
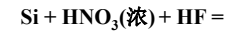
水中花园



视频：水中花园

74

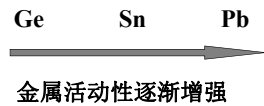
复习：



75

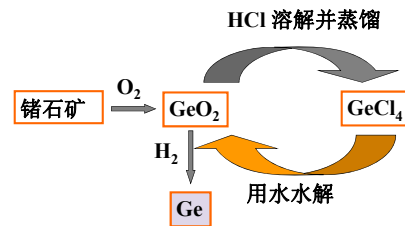
## §4 锗、锡、铅

### 一、单质

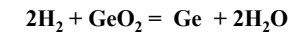
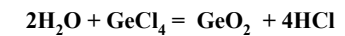
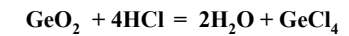
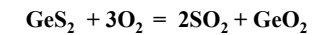


76

### 1、锗(稀有分散元素)

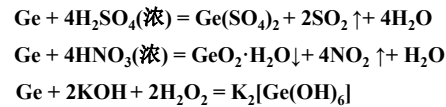
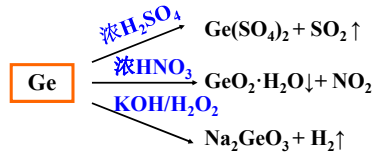


77



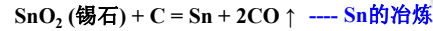
78

Ge (比 Si 活泼) 在三种金属中性质最不活泼, 仅与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和浓  $\text{HNO}_3$  反应; 不易溶于  $\text{NaOH}$  溶液中, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化剂存在下, 才可溶于碱:

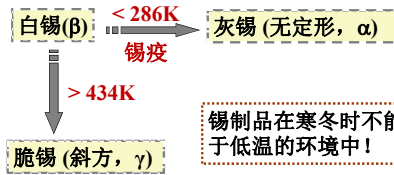


79

## 2、锡



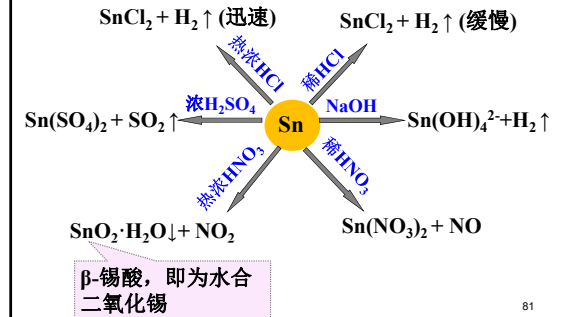
Sn 有三种同素异形体: 灰锡( $\alpha$ )、白锡( $\beta$ )、脆锡( $\gamma$ )



锡制品在寒冬时不能处于低温的环境中!

80

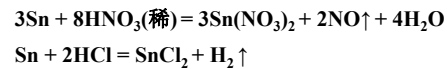
Sn 比 Ge 稍活泼, 能与非氧化性酸作用生成  $\text{Sn(II)}$ , 并放出  $\text{H}_2$ ; 亦与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、稀(or浓)  $\text{HNO}_3$  反应:



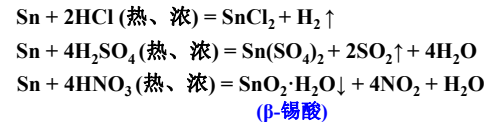
81

$\text{Sn(II)}$  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  $\text{Sn(IV)}$ 。

(1) 与稀酸反应:



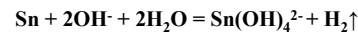
(2) 与热浓酸反应:



82

$\alpha$ -锡酸: 为两性, 能溶于酸或碱。  
 $\beta$ -锡酸: 类似  $\text{SiO}_2$  的微晶结构, 其化学性质不活泼, 不溶于  $\text{HCl}$  酸或浓  $\text{KOH}$  溶液中。

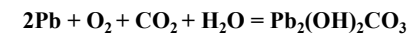
(3) 与  $\text{NaOH}$  反应:



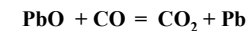
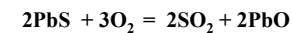
83

## 3、铅

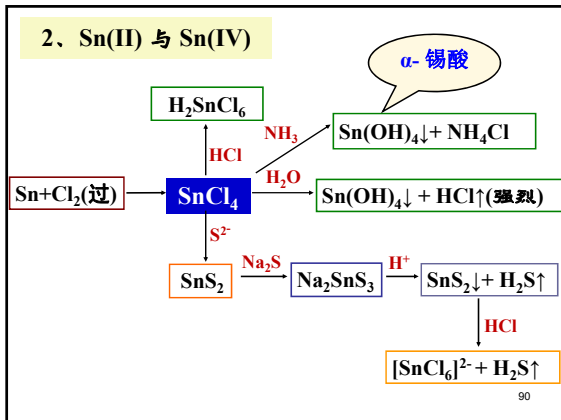
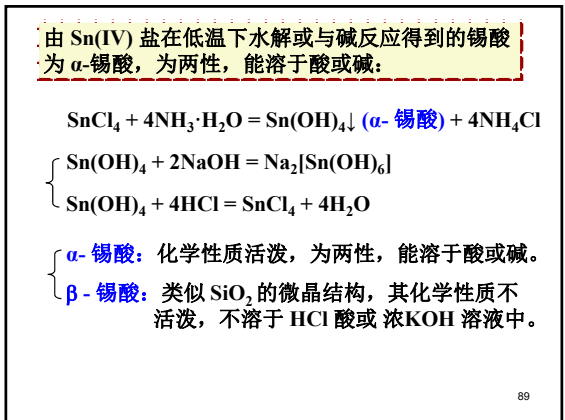
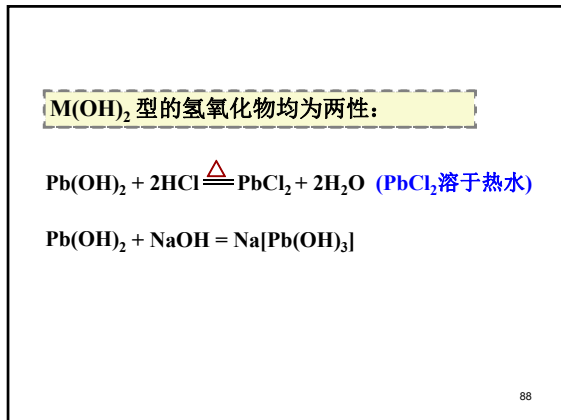
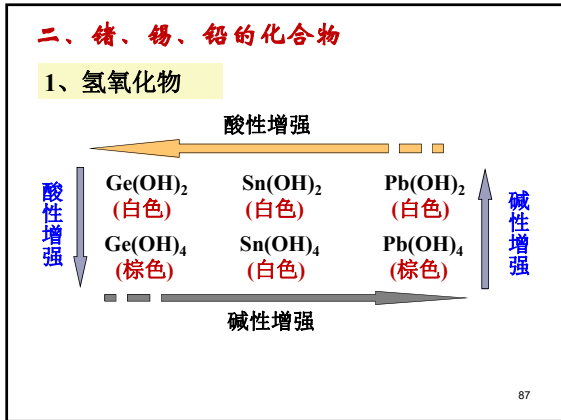
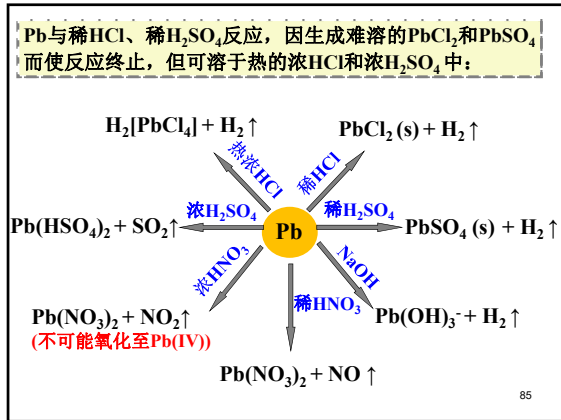
Pb 比 Sn 更活泼:



警惕, 儿童铅中毒!



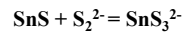
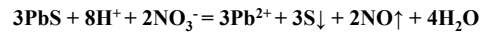
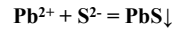
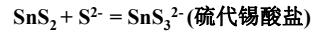
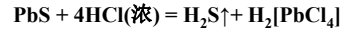
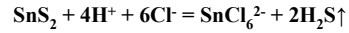
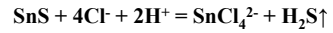
84



(1) 硫化物的溶解性

	SnS(碱性)	SnS <sub>2</sub> (酸性)	PbS
颜色	棕色	黄色	黑色
浓HCl	✓	✓	✓
NaOH	✗	✓	✗
Na <sub>2</sub> S	✗	✓	✗
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	✓	✗	✗

91



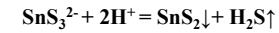
92

● 酸性的 SnS<sub>2</sub> 可溶于碱性的 Na<sub>2</sub>S 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 中:

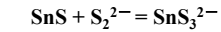


(黄色)

● SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子遇酸即分解成 H<sub>2</sub>S 并析出硫化物:



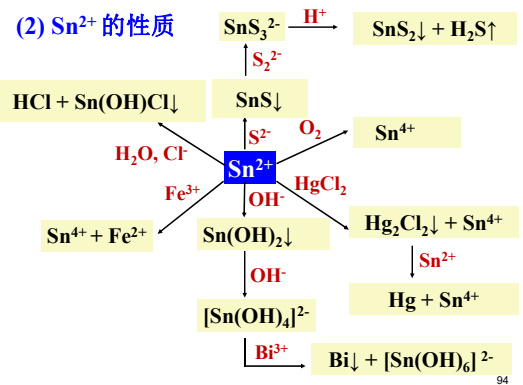
● 具有还原性的 SnS(碱性) 可溶于氧化性的多硫化物 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 中:



(棕色)

93

(2) Sn<sup>2+</sup> 的性质



94

● SnCl<sub>2</sub> 易水解:

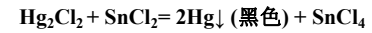
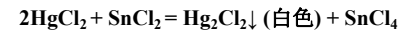


--- SnCl<sub>2</sub> 易于水解

所以配制 SnCl<sub>2</sub> 水溶液时, 应该将 SnCl<sub>2</sub> 固体溶解在少量浓 HCl 中, 再加水稀释; 为了防止 Sn<sup>2+</sup> 在酸性条件下被空气中的 O<sub>2</sub> 氧化, 还需加入少量 Sn 粒。

95

● SnCl<sub>2</sub> 是广泛使用的还原剂:

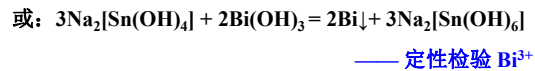
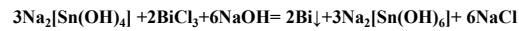


—— 定性检验 Hg<sup>2+</sup> 或 Sn<sup>2+</sup>

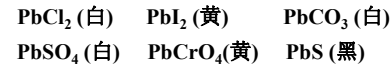
96



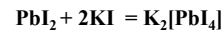
● 碱性介质中亚锡酸盐是一种很好的还原剂:



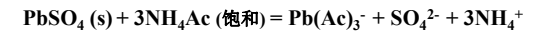
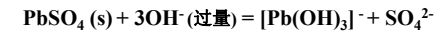
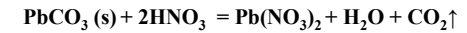
### 3、 $\text{Pb}^{2+}$ 的难溶性及 $\text{Pb(IV)}$ 的氧化性



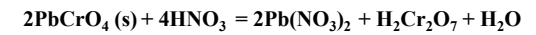
如何使这些沉淀溶解?



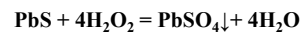
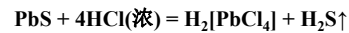
98



醋酸铅俗名叫“铅糖”，甜，有毒



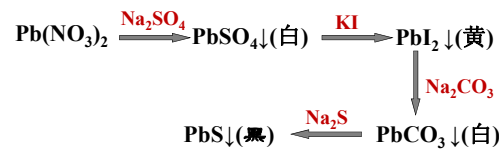
99



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  $\text{H}_2\text{S}$  作用成  $\text{PbS}$  黑色沉淀，因此可用  $\text{H}_2\text{O}_2$  使之变白。

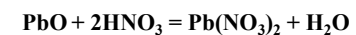
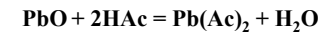
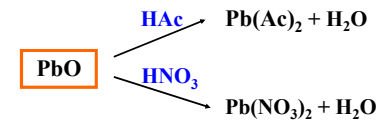
100

沉淀互相转化:

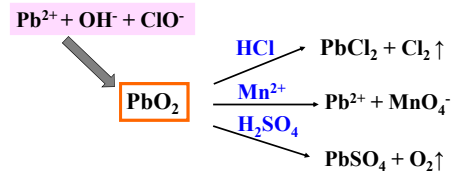


101

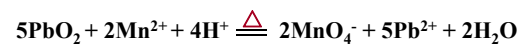
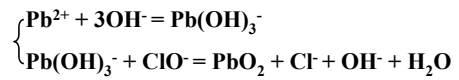
$\text{PbO}$  (红色或黄色): 俗称“密陀僧”或铅黄，两性偏碱性，易溶于  $\text{HAc}$  和  $\text{HNO}_3$ ，难溶于碱。



$\text{PbO}_2$  (棕黑): 两性偏酸性, 是强氧化剂, 可以氧化  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{Mn}^{2+}$ 。



103



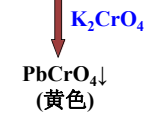
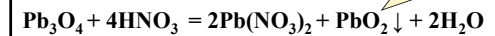
思考:  $\text{PbO}_2$  可以与  $\text{HNO}_3$  作用吗?

104

$\text{Pb}_3\text{O}_4$  (红色): 铅丹 ( $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ )



$\text{PbO}_2$  不与  $\text{HNO}_3$  作用 !!

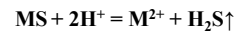


105

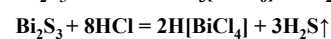
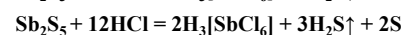
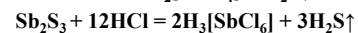
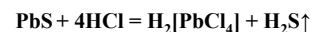
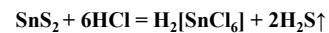
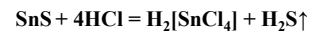
### 专题讨论3

#### 金属硫化物溶解性小结

- 稀酸溶 ( $\text{ZnS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{MnS}$ )

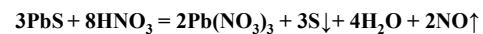
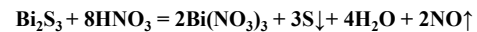


- 浓  $\text{HCl}$  配位溶解



106

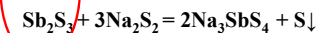
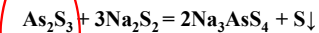
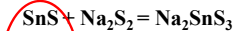
- 浓  $\text{HNO}_3$  溶解



107

- 氧化碱溶 ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ )

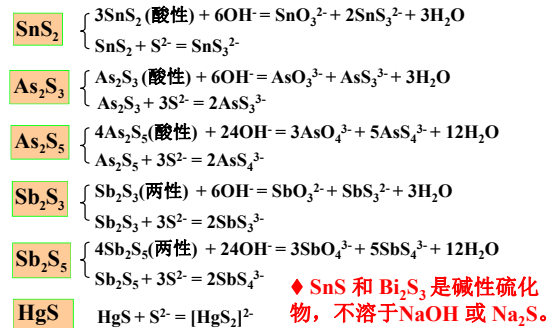
$\text{Na}_2\text{S}_2$  具氧化性



硫代锑酸钠

108

●碱溶(用 NaOH 或 Na<sub>2</sub>S)



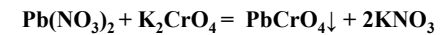
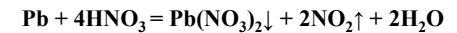
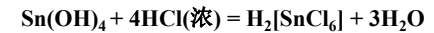
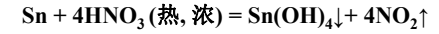
◆ SnS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 是碱性硫化物，不溶于 NaOH 或 Na<sub>2</sub>S。

109

例：有一块合金和浓 HNO<sub>3</sub> 共煮至反应终止，将不溶解的白色沉淀和溶液过滤分离后，试验它们的性质：此白色沉淀不溶于一般的酸和碱，只溶于熔融的苛性碱和热的浓 HCl；将滤液调至弱酸，并加入 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 时有黄色沉淀生成，问此合金由哪两种金属组成，写出有关方程式。

110

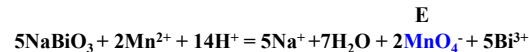
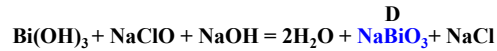
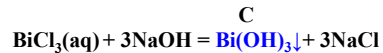
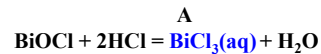
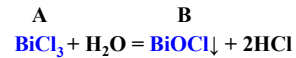
解：此合金为 Sn—Pb 合金。



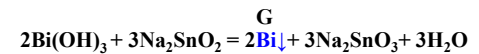
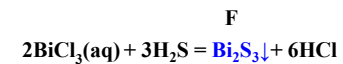
111

例：氯化物 A 的晶体，在水中产生白色沉淀 B，B 与稀 HCl 作用又得 A 的澄清溶液，此溶液与 2M NaOH 作用生成白色沉淀 C，C 与 NaClO 及 NaOH 作用生成物质 D，D 与 MnSO<sub>4</sub> 及 HNO<sub>3</sub> 作用生成紫红色溶液 E，E 与 H<sub>2</sub>S 通入 C 生成棕黑色沉淀 F。C 还能和亚锡酸钠作用生成黑色沉淀 G。试确定 A—G，写出有关反应。

112



113



114