

## 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



Zhejiang University

## § 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

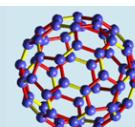
单质可形成原子晶体      金属晶体

## § 2 碳及其化合物

### 一、碳的单质




金刚石

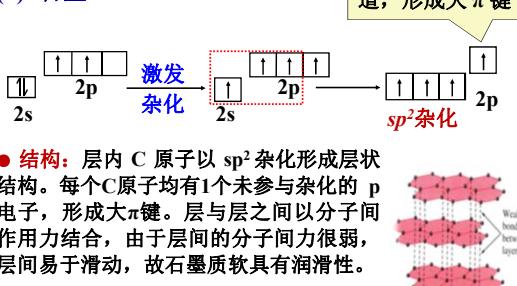


$C_{60}$

3

**(1) 石墨**

未杂化的  $2p$  轨道, 形成大  $\pi$  键



● **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 $\pi$ 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、紧密仪器的轴和磨削工具

5

**石墨和金刚石谁更稳定?**

石墨  $\longrightarrow$  金刚石  $\Delta_r H_m^\circ = 1.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_r S_m^\circ = -3.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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

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?



2.266 g·cm<sup>-3</sup>      3.514 g·cm<sup>-3</sup>

设温度不变，则  $\Delta_r G_m$  随压强改变而改变：

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

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：



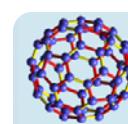
溶剂热法：



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  $\sigma$  键，剩余的轨道和电子共同组成离域  $\pi$  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。



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。

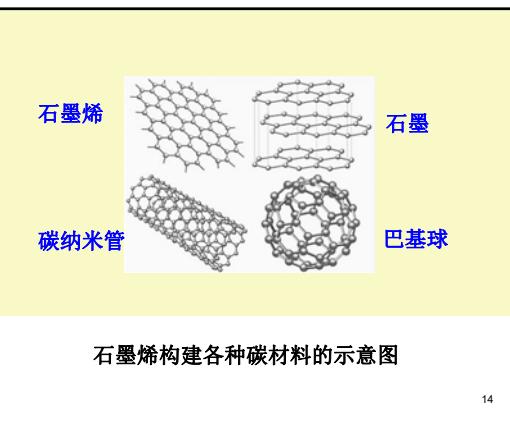
1967 年建筑师巴克敏斯特·富勒 (R. Buckminster Fuller) 为蒙特利尔世界博览会设计了一个球形建筑物，这个建筑物 18 年后为碳族的结构提供了一个启示。富勒用六边形和少量五边形创造出“弯曲”的表面。

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
$\angle C-C-C(^{\circ})$	120	109.5	116(平均)
杂化轨道形式	$sp^2$	$sp^3$	$sp^{2.28}$
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



14

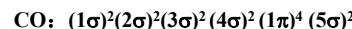
### 石墨烯 (Graphene)

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中剥离出了石墨烯，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



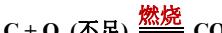
### CO 和 N<sub>2</sub> 谁更活泼？

- 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：

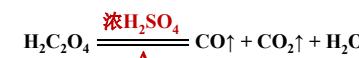


#### 实验室制法：

- 将甲酸滴到热浓硫酸(脱水作用)中去



- 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

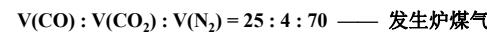
### 工业制法:

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:

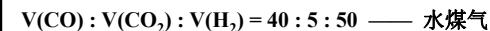


#### ●通入水蒸气时的反应



19

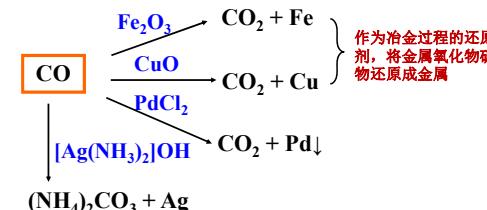
### 得到的产物气体组成:



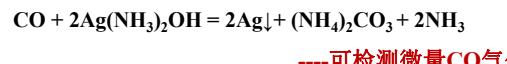
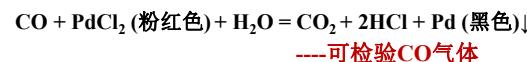
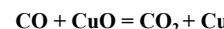
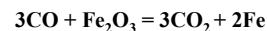
发生炉煤气和水煤气都是CO气体的主要来源，均为工业的燃料气。

20

### CO 具有还原性:



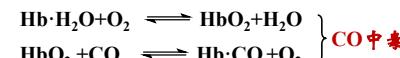
21



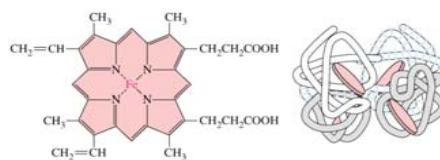
### CO具有较强配位能力:

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  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

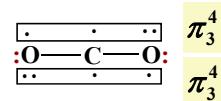
工业气体分析中除去混合气体中少量 CO，用  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  吸收:



24

(2) CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>分子为直线型，其结构式为：



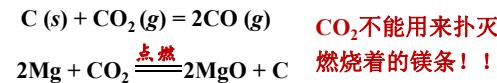
CO<sub>2</sub>的制备：C + O<sub>2</sub>(大量)  $\xrightarrow{\text{燃烧}}$  CO<sub>2</sub>

CaCO<sub>3</sub>(s)  $\xrightarrow{\Delta}$  CaO(s) + CO<sub>2</sub>↑ —工业制法

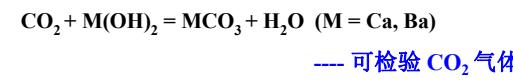
CaCO<sub>3</sub> + HCl = CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>↑ —实验室制法

25

常温下，CO<sub>2</sub>不活泼，但在高温下能与C或活泼金属Mg、Na等反应：



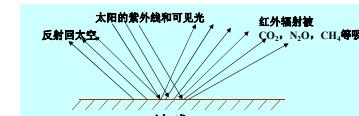
与碱反应，通常用Ba(OH)<sub>2</sub>吸收CO<sub>2</sub>：



26

## 温室效应 (Greenhouse Effect)

所谓“温室效应”，它是由包括CO<sub>2</sub>分子在内的某些多原子分子(其他如N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、氯氟烃)在大气中含量升高造成的。过去大气中CO<sub>2</sub>浓度大体保持平衡，随着工业化的进程，CO<sub>2</sub>增加的速度大于渗入海洋深处与Ca<sup>2+</sup>结合成CaCO<sub>3</sub>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



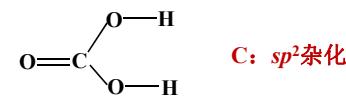
## 碳达峰，碳中和

应对日益严峻的气候危机，需要全球共同合作、携手努力。在这样的国际形势下，中国作为负责任的大国，在2020年9月第七十五届联合国大会上，宣布要在2030年实现碳达峰，2060年实现碳中和，合称“3060双碳目标”，以期为全球应对气候变化做出更大贡献。2021年，“碳达峰”、“碳中和”首次被写入政府工作报告，那么什么是“碳达峰”和“碳中和”呢？“碳达峰”是指某地区或行业年度CO<sub>2</sub>排放量达历史最高值，然后经历平台期进入持续下降的过程，是CO<sub>2</sub>排放量由增转降的历史拐点，标志着碳排放与经济发展实现脱钩，达峰目标包括达峰年份和峰值。我国承诺2030年前，CO<sub>2</sub>的排放不再增长，达到峰值之后逐步降低，这意味着中国要在2030年前，使CO<sub>2</sub>的排放总量达到峰值之后，不再增长，并逐渐下降。是指企业、团体或个人测算在一定时间内直接或间接产生的温室气体排放总量，然后通过植物造林、节能减排等形式，抵消自身产生的CO<sub>2</sub>排放量，实现CO<sub>2</sub>“零排放”。中国将在2060年前，通过植树造林、节能减排、产业调整等形式，抵消自身产生的CO<sub>2</sub>排放。

28

(3) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为二元弱酸



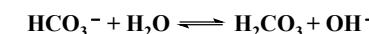
H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的结构

29

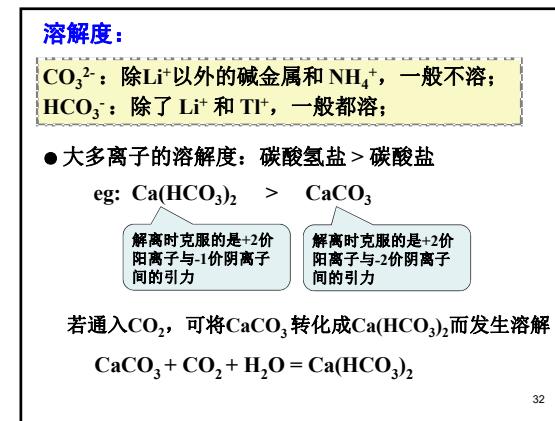
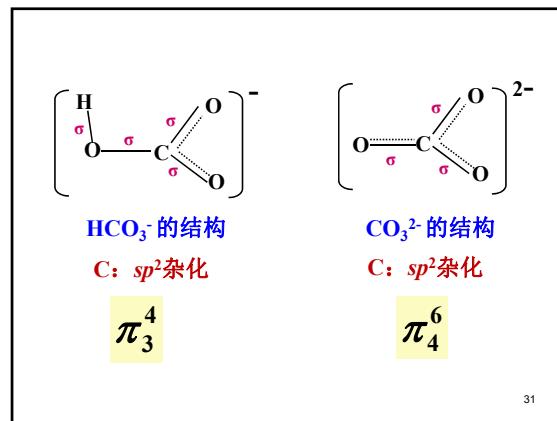
## (4) 碳酸盐和碳酸氢盐

碳酸盐  $\left\{ \begin{array}{l} \text{酸式碳酸盐: } M^{I}HCO_3 \\ \text{碱式碳酸盐: } M_2^{II}(OH)_2CO_3 \\ \text{正盐: } M_2^I CO_3 \text{ 或 } M^{II} CO_3 \end{array} \right.$

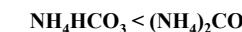
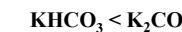
水解：



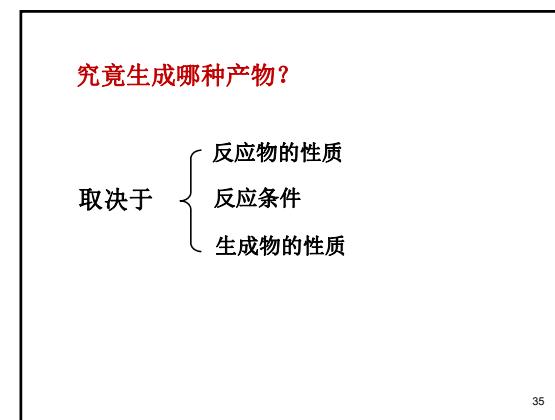
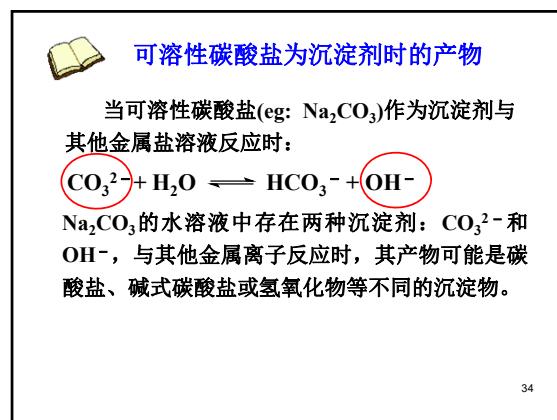
30



● 但对易溶的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  等, 其对应的碳酸氢盐的溶解度则相对较小(因  $\text{HCO}_3^-$  间存在氢键而缔合成相对分子质量较大的酸根所致)。



33



### (a) $\text{M}^{n+}$ 与可溶性碳酸盐的反应特点

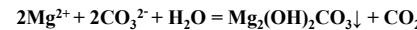
- $\text{M}^{n+}$  电荷高, 极易水解, 加入  $\text{CO}_3^{2-}$  互相促进, 发生双水解反应, 且其氢氧化物溶解度远小于其碳酸盐的溶解度, 如  $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ :  

$$2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$$
- $\text{M}^{n+}$  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  $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ :  

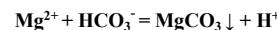
$$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3 \downarrow$$

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 $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 。



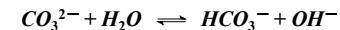
为了得到正盐 $MgCO_3$ ，可使沉淀剂的碱性降低，即不用 $Na_2CO_3$ 而改用 $NaHCO_3$ 溶液作为沉淀剂：



37

● 例题：等体积的  $0.2\ mol\cdot dm^{-3} Na_2CO_3(aq)$  与  $0.2\ mol\cdot dm^{-3} CaCl_2(aq)$  混合，生成什么沉淀？

先求  $0.1\ mol\cdot dm^{-3} Na_2CO_3$  的  $[OH^-]$ 。



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



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

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

38

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

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

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

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

$J_1 < K_{sp, Ca(OH)_2}$   $\therefore$  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  $0.2\ mol\cdot dm^{-3} MgCl_2$  与  $0.2\ mol\cdot dm^{-3} Na_2CO_3$  混合呢？

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

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

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

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

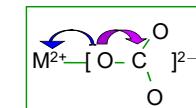
$\therefore$  生成  $Mg_2(OH)_2CO_3$

注意碱式碳酸盐不是其氢氧化物和碳酸盐的混合物。

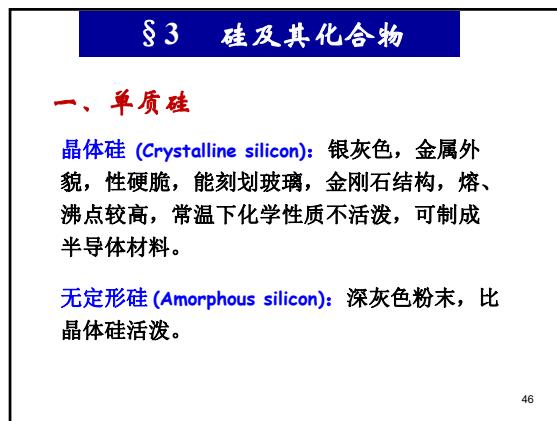
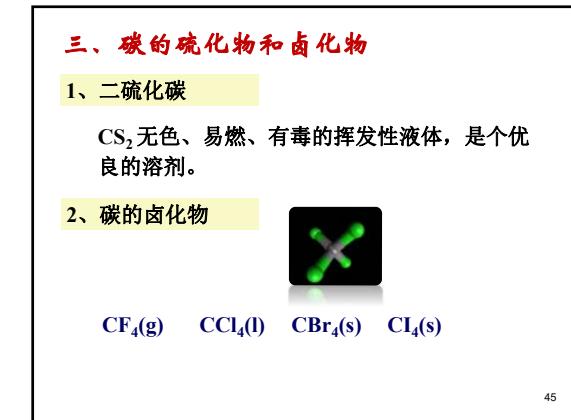
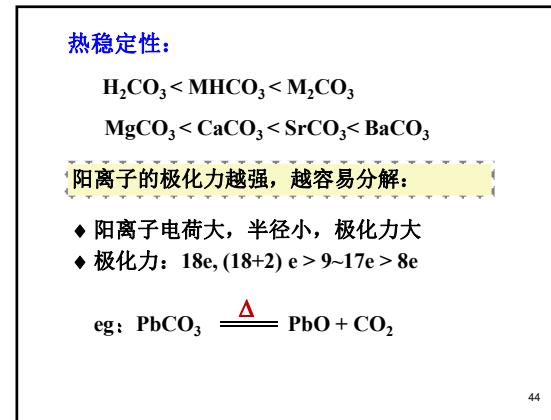
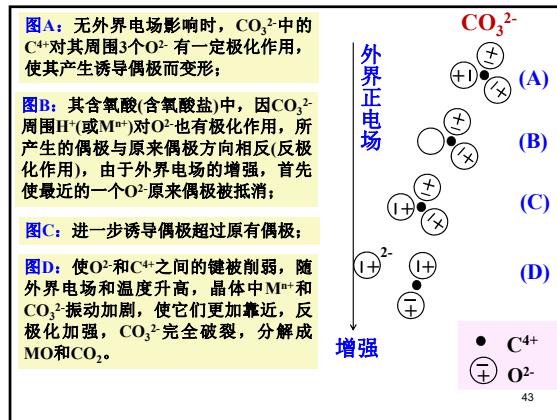
41

### (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



## (3) 单质硅的用途:

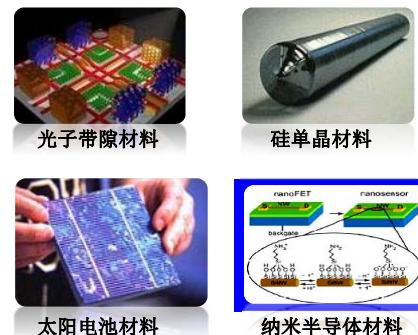
晶体硅的结构类似于金刚石，所有价电子参与 $\sigma$ 键的形成，平常状态下不导电，但掺杂的高纯硅是良好的半导体材料。

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

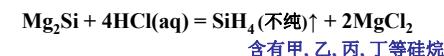


50

## 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！

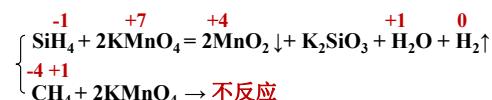
(1) 自燃： $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

电负性：Si 1.8, H 2.1

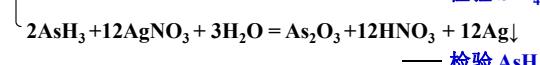
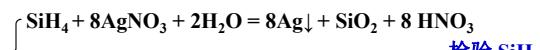


52

## (2) 强还原性：

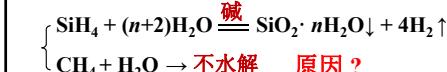


电负性：C 2.5 Si 1.8 H 2.1

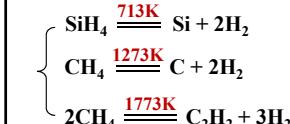


53

## (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

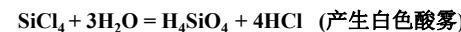
	$\text{SiF}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SiI}_4$
聚集态	$g$	$l$	$l$	$s$
分子量	小			大
溶沸点	低			高

55

#### 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

### 2、制备

#### (1) Si 和卤素直接化合



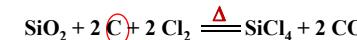
Si 与  $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  化合则需要更高的温度。

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

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



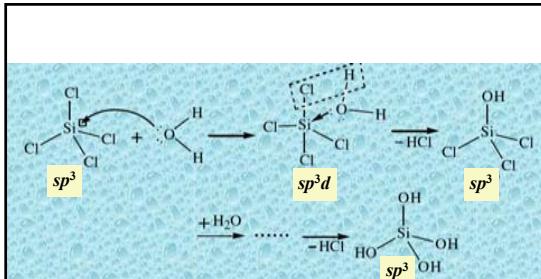
---反应耦合

57

### $\text{SiCl}_4$ 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  $\text{HCl}$  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  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

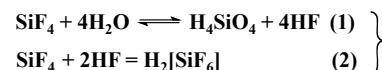
59



$\text{SiCl}_4$  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

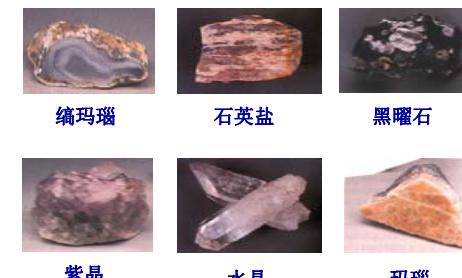
61

#### 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



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

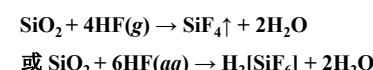
(2) 性质：不活泼，高温时只能被Mg、Al或B还原



◆ 与热的强碱作用：



◆ 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 ( $x\text{ SiO}_2 \cdot y\text{ H}_2\text{O}$ )

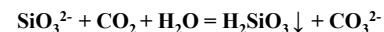
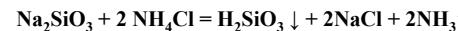
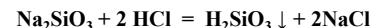
名称	化学组成	$x$ 值	$y$ 值
正硅酸	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	1	2
偏硅酸	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	1	1
二偏硅酸	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2	1
焦硅酸	$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	2	3
三硅酸	$\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$	3	2

67

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

$$\begin{aligned}K_{a1}^{\circ} &= 2.51 \times 10^{-10} \\K_{a2}^{\circ} &= 1.55 \times 10^{-12}\end{aligned}$$

制备：可溶性硅酸盐与酸作用



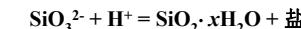
白色凝胶状沉淀， $\text{pH} = 5.8$  时，凝胶速度最快！

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

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

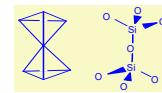
## 三、硅酸盐 (silicate)

### 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  
 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

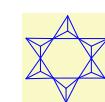


二聚硅酸根 (共用一个顶点)  
如：电气石  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

70



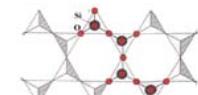
单链状硅酸根 (共用一个顶点)：  
借金属离子连接成纤维结构，石棉  $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$



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

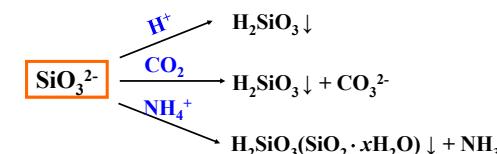


网络状聚硅酸根 (硅氧四面体通过共用4个O原子)：沸石  
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

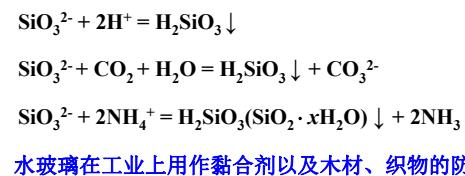
71

### 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。

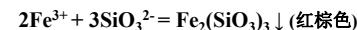
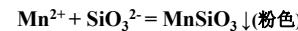
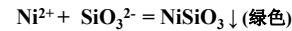


72



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。

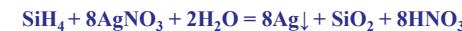
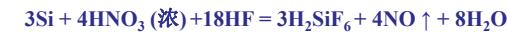


水中花园



视频：水中花园

74

**复习：**

75

## § 4 锗、锡、铅

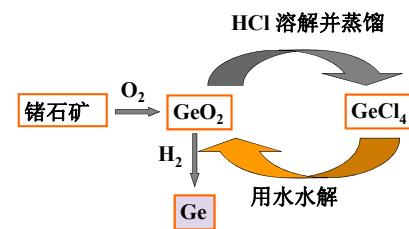
### 一、单质

Ge      Sn      Pb

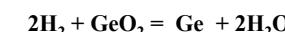
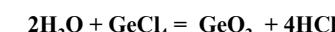
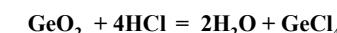
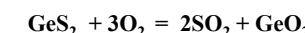
金属活动性逐渐增强

76

### 1、锗(稀有分散元素)

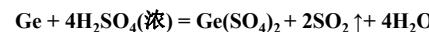
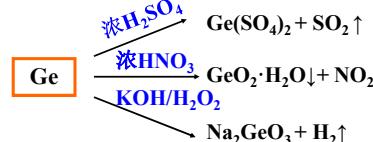


77



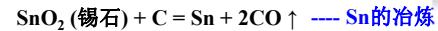
78

[Ge(比Si活泼)在三种金属中性质最不活泼,仅与浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和浓HNO<sub>3</sub>反应;不易溶于NaOH溶液中,在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化剂存在下,才可溶于碱:]

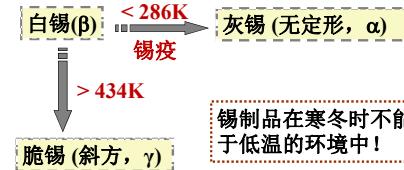


79

## 2、锡



Sn有三种同素异形体:灰锡(α)、白锡(β)、脆锡(γ)

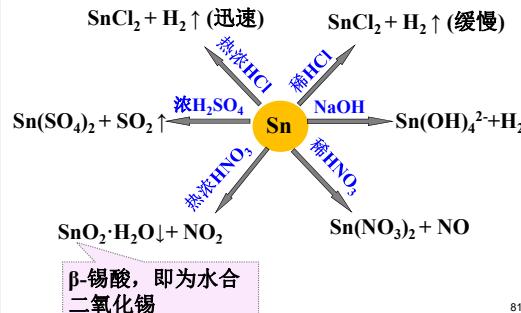


锡制品在寒冬时不能处于低温的环境中!



80

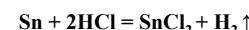
Sn比Ge稍活泼,能与非氧化性酸作用生成Sn(II),并放出H<sub>2</sub>;亦与浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、稀(or浓)HNO<sub>3</sub>反应:



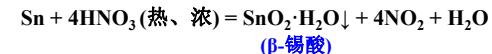
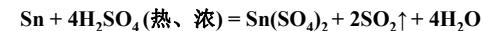
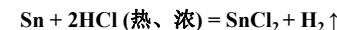
81

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:



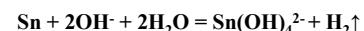
(β-锡酸)

82

{ α-锡酸: 为两性, 能溶于酸或碱。

β-锡酸: 类似SiO<sub>2</sub>的微晶结构, 其化学性质不活泼, 不溶于HCl酸或浓KOH溶液中。

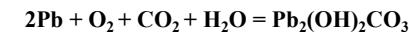
### (3) 与NaOH反应:



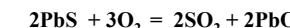
83

## 3、铅

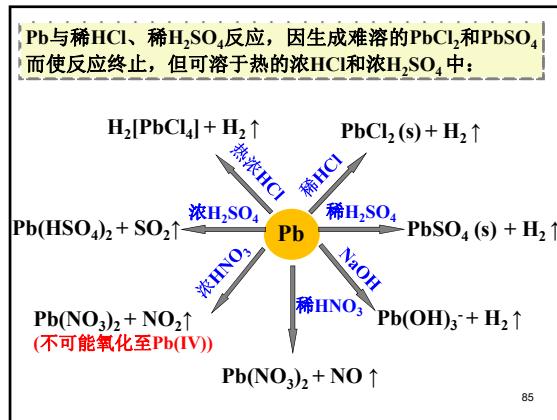
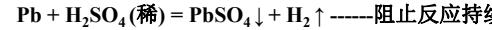
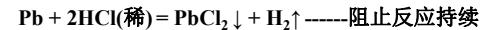
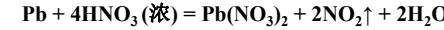
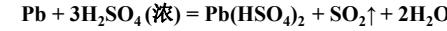
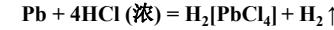
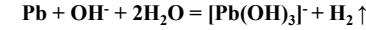
Pb比Sn更活泼:



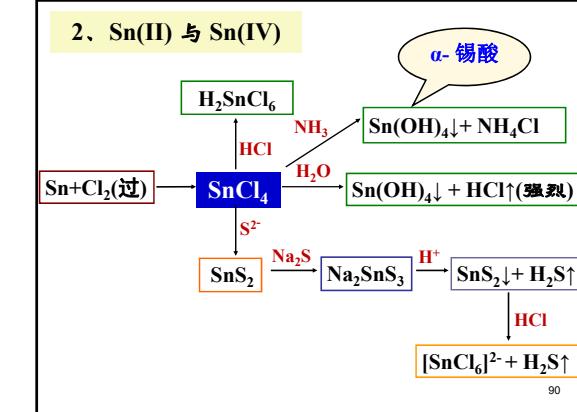
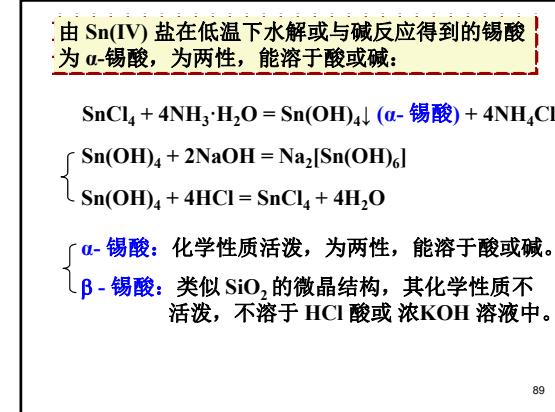
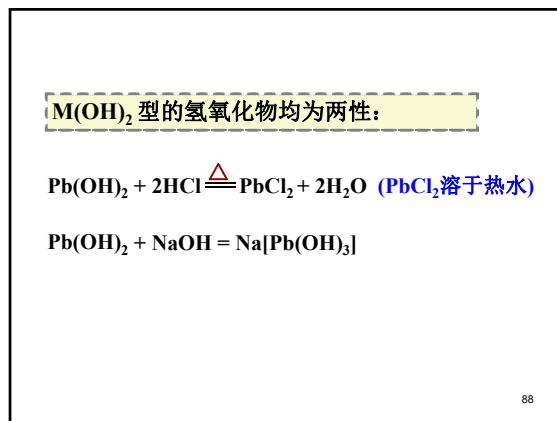
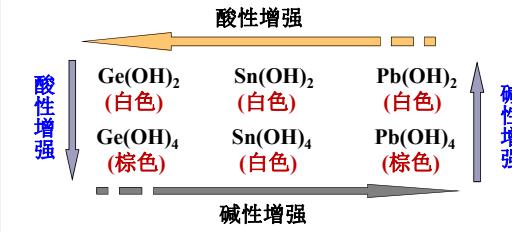
**警惕, 儿童铅中毒!**



84

**(1) 与稀酸反应:****(2) 与热浓酸反应:****(3) 与碱反应:**

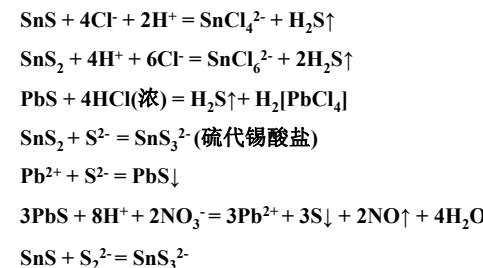
86

**二、锗、锡、铅的化合物****1、氢氧化物**

## (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



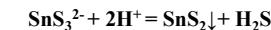
92

- 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:

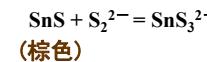


(黄色)

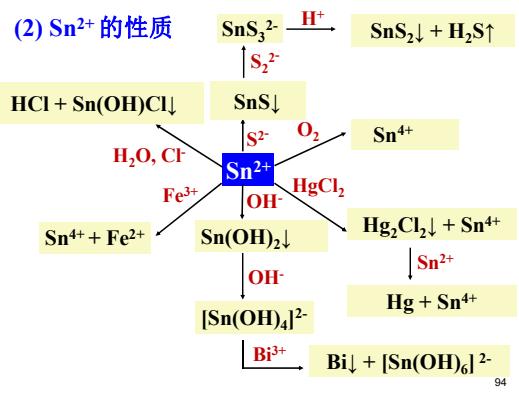
- SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子遇酸即分解成 H<sub>2</sub>S 并析出硫化物:



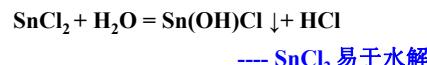
- 具有还原性的 SnS(碱性) 可溶于氧化性的多硫化物 (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>S<sub>x</sub> 中:



93

(2) Sn<sup>2+</sup> 的性质

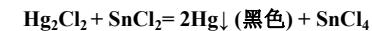
94

● SnCl<sub>2</sub> 易水解:

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。

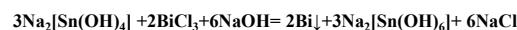
95

- 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>

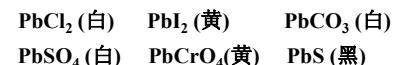
96

● 碱性介质中亚锡酸盐是一种很好的还原剂：



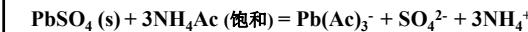
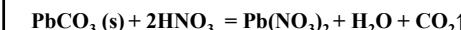
—— 定性检验  $\text{Bi}^{3+}$

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

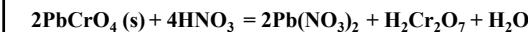


如何使这些沉淀溶解?

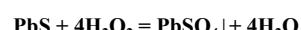
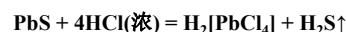
$\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbI}_2$  溶于热水



醋酸铅俗名叫“铅糖”，甜，有毒



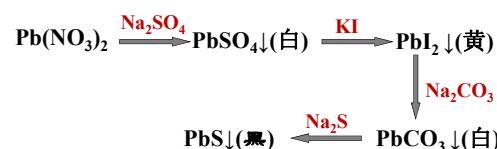
98



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。

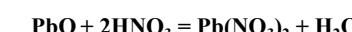
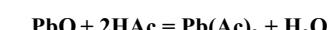
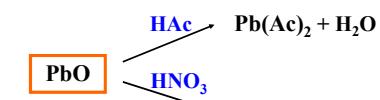
100

沉淀互相转化:

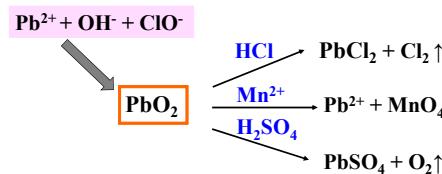


101

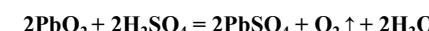
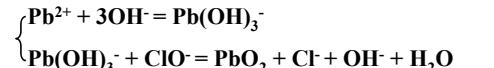
$\text{PbO}$ (红色或黄色): 俗称“密陀僧”或铅黄，两性偏碱性，易溶于  $\text{HAc}$  和  $\text{HNO}_3$ ，难溶于碱。



**PbO<sub>2</sub>**(棕黑): 两性偏酸性, 是强氧化剂, 可以氧化 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 Mn<sup>2+</sup>。



103



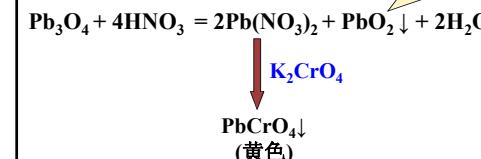
思考: PbO<sub>2</sub> 可以与 HNO<sub>3</sub> 作用吗?

104

**Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**(红色): 铅丹 (2PbO·PbO<sub>2</sub>)



PbO<sub>2</sub> 不与 HNO<sub>3</sub> 作用 !!

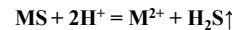


105

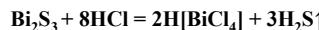
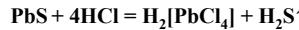
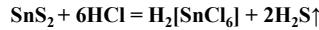
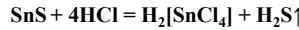
### 专题讨论3

#### 金属硫化物溶解性小结

##### ● 稀酸溶(ZnS、FeS、MnS)



##### ● 浓 HCl 配位溶解



106

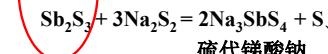
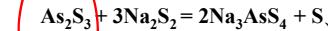
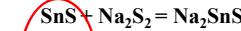
#### ● 浓 HNO<sub>3</sub> 溶解



107

#### ● 氧化碱溶 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)

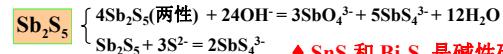
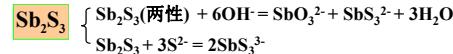
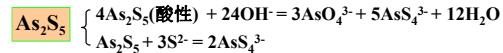
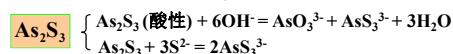
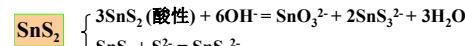
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 具氧化性



硫代锑酸钠

108

● 碱溶(用 NaOH 或 Na<sub>2</sub>S)

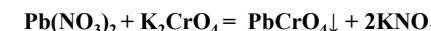
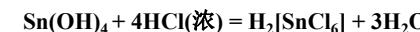
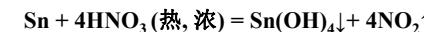


109

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

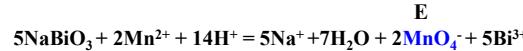
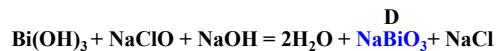
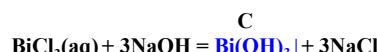
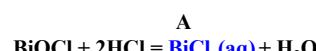
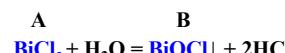
解: 此合金为 Sn—Pb 合金。



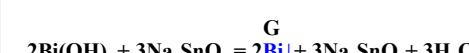
111

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。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