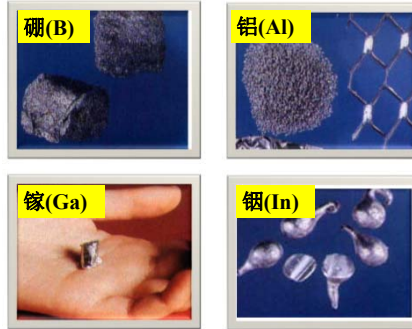


第16章 硼族元素

- § 1 硼族元素的概述
- § 2 硼和硼的化合物
- § 3 铝及其化合物
- § 4 镓、铟、铊

苏州大学



2

§ 1 硼族元素的概述

| 元 素 | 硼 B | 铝 Al | 镓 Ga | 铟 In | 铊 Tl |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 价电子构型 | $2s^2 2p^1$ | $3s^2 3p^1$ | $4s^2 4p^1$ | $5s^2 5p^1$ | $6s^2 6p^1$ |
| 主要氧化值 | +3 | +3 | +1, +3 | +1, +3 | +1 |
| 共价半径/pm | 88 | 125 | 125 | 150 | 155 |
| $I_1/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 801 | 578 | 579 | 558 | 589 |
| 电负性 | 2.0 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 |
| 熔点($^{\circ}\text{C}$) | 2177 | 660 | 30 | 157 | 303 |
| 晶体类型 | 原子 | 金属 | 金属 | 金属 | 金属 |

硼族元素的价电子构型通式: $ns^2 np^1$

3

| 元 素 | 硼 B | 铝 Al | 镓 Ga | 铟 In | 铊 Tl |
|------------------------|--|---|--|--|--|
| 价电子构型 | $2s^2 2p^1$ | $3s^2 3p^1$ | $4s^2 4p^1$ | $5s^2 5p^1$ | $6s^2 6p^1$ |
| 主要性质 | 是地壳中含量最少的元素之一，主要存在于硼酸盐和硼砂中。具有优良的半导体性能，广泛用于制造晶体管、太阳能电池和红外探测器。 | 是地壳中含量最多的金属元素之一，具有良好的导电性和导热性，广泛用于制造导线、铝热剂和合金。 | 是地壳中含量较少的元素，具有良好的导电性和导热性，广泛用于制造合金和半导体材料。 | 是地壳中含量较少的元素，具有良好的导电性和导热性，广泛用于制造合金和半导体材料。 | 是地壳中含量较少的元素，具有良好的导电性和导热性，广泛用于制造合金和半导体材料。 |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 2177 | 660 | 30 | 157 | 303 |
| 晶体类型 | 原子 | 金属 | 金属 | 金属 | 金属 |

4

B 为非金属单质，
Al、Ga、In、Tl 是金属
最大配位数：

B: 4 (eg: HBF_4)
其他 6 (eg: Na_3AlF_6)

5

§ 2 硼和硼的化合物

一、单质硼 (Boron)



1、同素异形体

| 无定形硼 | 晶体硼 (eg: α -菱形硼) |
|-------|-------------------------|
| 棕色粉末 | 黑灰色 |
| 化学活性高 | 硬度大 |

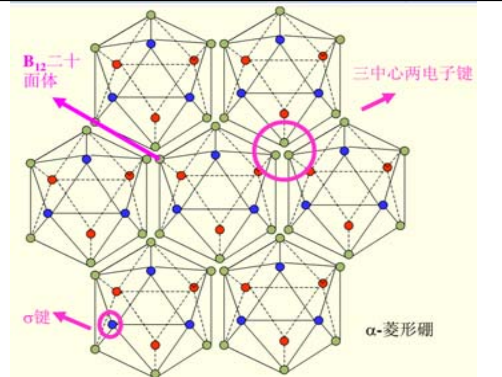
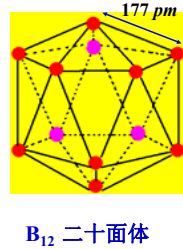
6

α -菱形硼的结构：原子晶体

基本结构单元是 B_{12} 二十面体

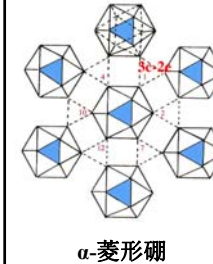
12个顶点 B 原子, $d_{B-B} = 177 \text{ pm}$
共有: $3 \times 12 = 36$ 价电子。

棱数: B_{12} 单元内, 每个 B 与另 5 个 B 相连, 有 5 条棱与之有关, 合计有 $5 \times 12 / 2 = 30$ 条棱



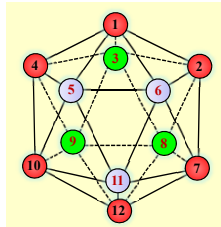
B_{12} : 36个价电子成键情况

(1) 与外部 B_{12} 成键



● 中部: 每个 B_{12} 单元 6 个 B 原子(1, 2, 7, 12, 10, 4) 与同一平面内相邻的另 6 个 B_{12} 共形成 6 个 3c-2e 键, 键距 203 pm , 用去: $6 \times 2/3e = 4e$

● 顶部和底部: 每个 B_{12} 单元顶部 3 个 B 原子(3, 8, 9) 和底部 3 个 B 原子(5, 6, 11) 分别与上一层 3 个 B 原子和下一层 3 个 B 原子形成 6 个正常 B-B 2C-2e 键, 共用去: $6 \times 2/2e = 6e$ 。



每个 B_{12} 与外部 B_{12} 单元成键共用去电子:

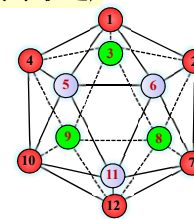
$$4e + 6e = 10e$$

(2) B_{12} 单元内部成键 (13个分子轨道)

由“多面体顶角规则”确定:

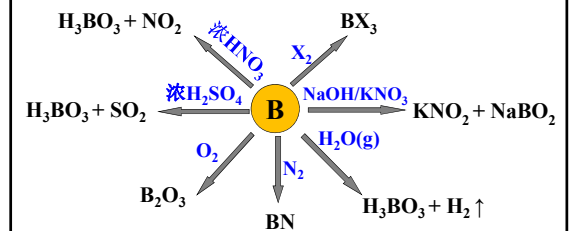
| | | |
|---------|--------|----|
| 多面体顶点数: | n | 12 |
| 成键轨道数: | $n+1$ | 13 |
| 成键电子数: | $2n+2$ | 26 |

总的价电子数: $10 + 26 = 36$

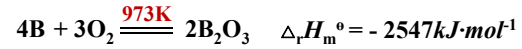


2、化学性质

晶体硼惰性, 无定形硼活泼, 高温下显还原性。



(1) 易在氧气中燃烧

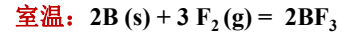


| | B-O | Si-O | C-O |
|---------------------------------------|-------|------|-----|
| 键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 561 | 452 | 358 |
| | (B亲O) | | |

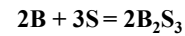
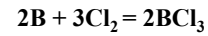
B与O的亲合力超过了Si，能从许多稳定化合物中夺取氧用作还原剂， \therefore B在炼钢中作脱氧剂。

13

(2) 与非金属反应



高温： 与 N_2 、S、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等反应。



B在空气中燃烧的产物是什么？



14



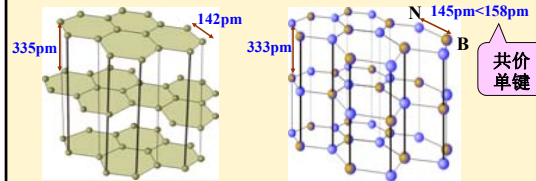
关于 BN

B-N组合与C-C组合是等电子体，由于C、N、B三种原子的半径相近，所以氮化硼大分子与石墨在结构上相似，俗称“白石墨”，化学式为 $(\text{BN})_x$ ，为B-N键极性，禁带宽，不导电，具有优良的绝缘性能。

$(\text{BN})_x$ (石墨晶型，由 B_2H_6 与 NH_3 于873K下反应)
 $(\text{BN})_x$ (金刚石晶型)

15

● 石墨和六方氮化硼均为层状结构，两种物质均具有滑腻感并用作润滑剂，但石墨是电的良导体而后者是绝缘体。能从结构上的差别解释吗？



石墨

六方氮化硼

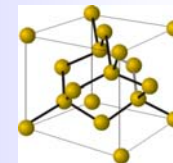
16



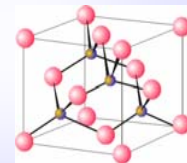
不导电，因为 N 的电负性大， π 键上的电子在很大程度上被定域在 N 的周围，不能自由移动。 $(\text{BN})_x$ 还耐热、耐腐蚀、具有润滑性。

17

● 立方氮化硼(B发生 sp^3 杂化)与金刚石之间具有类似的替代关系，相似的结构导致了相似的性质。它硬度接近金刚石，也是一种有效的磨料。

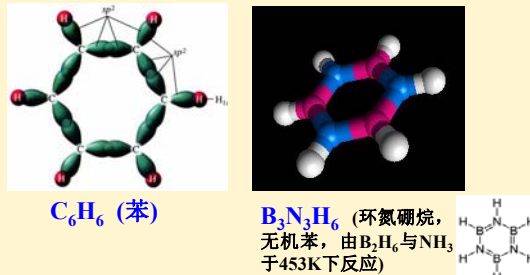


金刚石

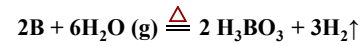


立方氮化硼

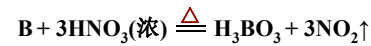
● 同样有着 12 个电子的 B-N 单元可以起到 C-C 单元类似的作用：由硼氮原子形成平面六元环结构，所有原子共面，B&N都是 sp^2 杂化：



(3) 与水蒸气作用



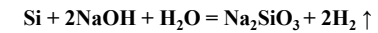
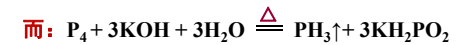
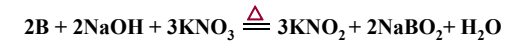
(4) 被热的浓 H_2SO_4 或浓 HNO_3 氧化



20

(5) 与强碱作用

有氧化剂存在与强碱共熔得到偏硼酸盐：



21

3、制备

(1) 工业上用碱法分解硼镁矿制取单质硼 (无定形)：

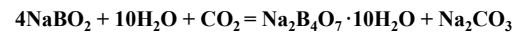


22

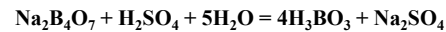
a. 用浓碱分解硼镁矿，生成偏硼酸钠：



b. 通 CO_2 调节碱度，分离得到硼砂：



c. 用 H_2SO_4 调酸度，析出溶解度小的硼酸晶体：

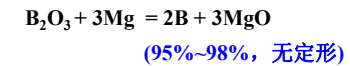


23

d. 加热，使硼酸晶体脱水生成 B_2O_3 ：



e. 用 Mg 还原得到粗硼。



24

(2) α -菱形硼



4、用途

无定形硼可用于生产硼钢，硼钢主要用于制造喷气发动机和核反应堆的控制棒，前一种用途基于其优良的抗冲击性，后一种用途基于硼吸收中子的能力。

二、硼的化合物

1、硼的成键特征

(1) 共价性

硼原子的半径小(88pm)，第一电离能较高，B 在成键时不易失去电子，通过共用电子对形成共价键。

sp^2 杂化: BX_3 、 $\text{B}(\text{OH})_3$

sp^3 杂化: BF_4^- 、 BH_4^- 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$

(2) 缺电子原子

B的价轨道: $2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$; B价电子: $2s^2\ 2p^1$

| 原子 | 价电子构型 | 价层电子 | 价层原子轨道 | |
|----|--------------|------|--------|-------|
| B | $2s^2\ 2p^1$ | 3 | < 4 | 缺电子原子 |
| C | $2s^2\ 2p^2$ | 4 | = 4 | 等电子原子 |
| N | $2s^2\ 2p^3$ | 5 | > 4 | 多电子原子 |

所以: B有1个空的 p 轨道 — Lewis 酸, 易聚合, 易和 Lewis 碱反应

2、硼烷 (borane)

(1) 分类

硼烷 { 少氢型: B_nH_{n+4}
多氢型: B_nH_{n+6}

硼烷的命名原则和烷烃相似。

B_2H_6 乙硼烷

$\text{B}_{14}\text{H}_{20}$ 十四硼烷

若 B 原子数目相同, 而 H 原子数目不同:

cf { B_5H_9 戊硼烷 - 9
 B_5H_{11} 戊硼烷 - 11

(2) 结构 (缺电子化合物特殊的成键方式)

最简单的硼烷是 B_2H_6 (乙硼烷)。

B_2H_6 的价电子 = $2 \times 3 + 6 = 12e$

为什么最简单的硼烷不是 BH_3 ?

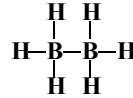
硼烷的分子结构是困扰化学界几十年的难题，1960年代初由Lipscomb (李普斯昆) 解决，Lipscomb 获得1976年诺贝尔化学奖。



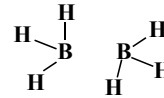
W. N. Lipscomb

31

B_2H_6 中A或B的结构是否可行?



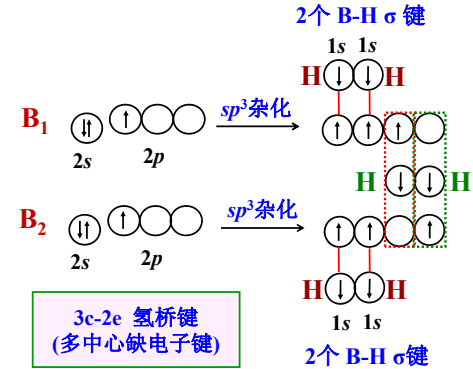
A
不合理



B
不合理

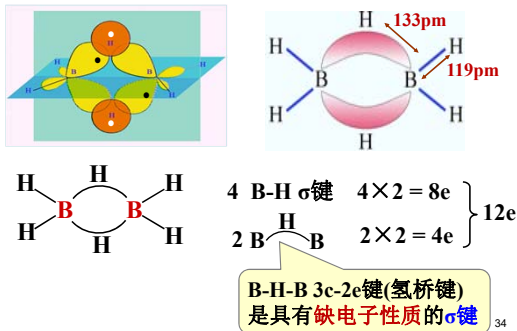
B_2H_6 分子逆磁性 (电子均已成对)
实验测定 1H NMR \rightarrow 2种H, 比例4:2 (4个H和2个H)

32



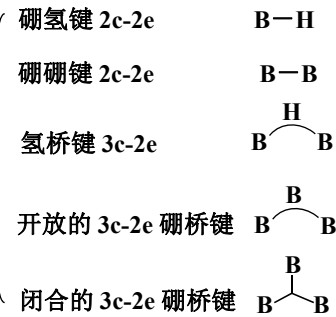
33

B_2H_6 的分子结构



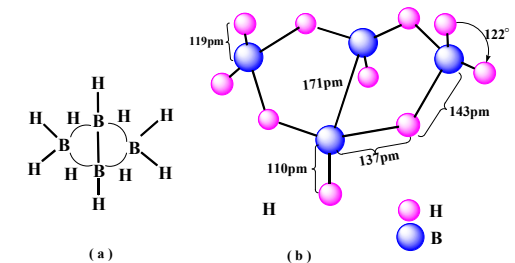
34

硼烷中有五种键型



35

B_4H_{10} 分子结构

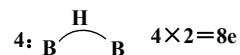


36

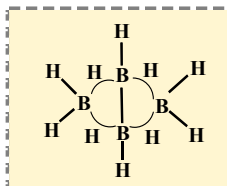
B₄H₁₀ 的价电子数:

$$\left. \begin{array}{l} 4\text{B} \quad 3 \times 4 = 12 \\ 10\text{H} \quad 1 \times 10 = 10 \end{array} \right\} 22\text{e}$$

$$6: \text{B}-\text{H} \quad 6 \times 2 = 12\text{e}$$



$$1: \text{B}-\text{B} \quad 1 \times 2 = 2\text{e}$$

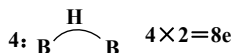
22e

37

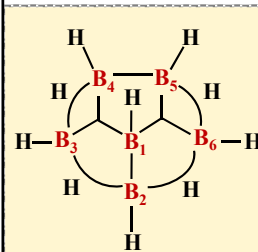
B₆H₁₀ 的分子结构**B₆H₁₀ 的价电子数:**

$$\left. \begin{array}{l} 6\text{B} \quad 3 \times 6 = 18 \\ 10\text{H} \quad 1 \times 10 = 10 \end{array} \right\} 28\text{e}$$

$$6: \text{B}-\text{H} \quad 6 \times 2 = 12\text{e}$$



$$2: \text{B}-\text{B} \quad 2 \times 2 = 4\text{e}$$

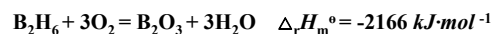
**28e**

38

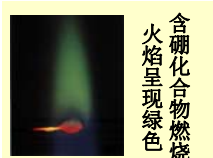
氢键和氢桥键有什么不同?

| | 氢 键 | 氢 桥 |
|---------------|------------------------|------------------|
| 结合力的类型 | 主要是静电作用 | 共价键 (三中心二电子键) |
| 键 能 | 小 (与分子间力相近) | 较大 (小于正常共价键) |
| 与 H 相连接的原子 | 电负性大, 半径小原子, 主要是 F、O、N | 缺电子原子, 主要是 B |
| 与 H 相连的原子的对称性 | 不对称 (除对称氢键外) | 对 称 |

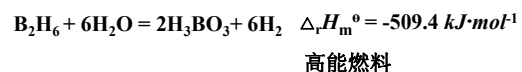
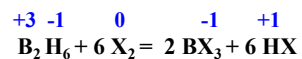
39

(3) 乙硼烷的性质**◆ 空气中燃烧:**

反应速率大, 并放出大量热, 曾设想用作火箭或导弹的高能燃料, 但因毒性太大, 而未采用。

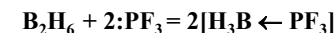
含硼化合物燃烧
火焰呈现绿色

40

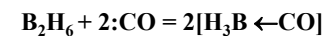
◆ 水解:**◆ 还原性:**

电负性: B 2.0, H 2.1

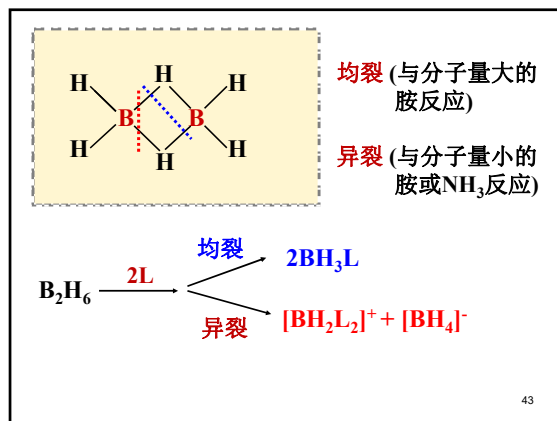
41

◆ 和 Lewis 碱作用:

Lewis酸 Lewis碱 酸碱加合物



42



43

◆ 毒性:

空气中允许的最高浓度 ppm (1mg/L)

COCl₂ 光气 1

HCN 氰化氢 10

B₂H₆ 乙硼烷 0.1

44

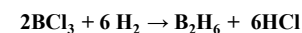
(4) 制备

不能由 B 和 H₂ 直接化合制得。

● 氢负离子置换法:

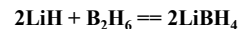


● 氢化法:

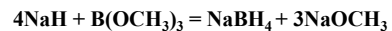
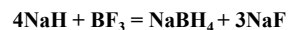
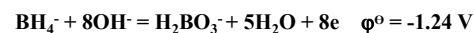


45

3、硼氢配合物

硼氢配合物是含有 BH₄⁻ 的化合物。

Lewis碱 Lewis酸 酸碱加合物

硼氢配合物是由于含有 H⁻，所以是极强的还原剂。

46

4、硼的卤化物

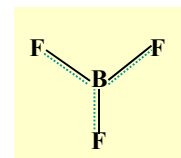
BX₃ 缺电子化合物，是Lewis酸。

| | BF ₃ (g) | BCl ₃ (g) | BBr ₃ (l) | BI ₃ (s) |
|---------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 熔点 (K) | 146 | 166 | 227 | 323 |
| 沸点 (K) | 173 | 286 | 364 | 483 |
| B-X键距(pm) (实测) | 130 | 175 | 187 | 210 |
| B-X键长(pm) (理论) | 153 | 180 | 195 | 214 |
| 键能(kJ·mol ⁻¹) | 613 | 456 | 377 | 267 |

47

(1) BX₃ 的成键特征

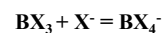
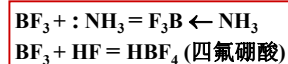
B-X 间键距 < B-X 单键的键长，因为分子内形成了 π_4^6 的离域 π 键来满足对电子的要求。B 原子上空的 p_z 轨道与 3 个 X 原子上充满电子的 p_z 轨道间发生相互作用，形成垂直于分子平面的 π 键。

 π_4^6 BCl₃、BBr₃ π_4^6 较弱，BI₃ 可忽略 π_4^6

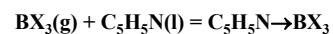
48

(2) BX_3 的性质

(a) 加合



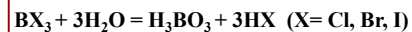
sp^2 杂化 sp^3 杂化



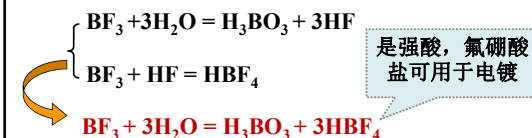
49

(b) 水解

BX_3 极易水解, 因为 BX_3 中 B 原子的价电子层虽没空的 d 轨道, 但有空的 p 轨道, 仍可接受 H_2O 的配位:



50



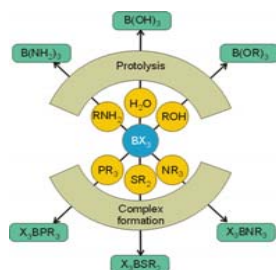
为什么?

由于 F 的原子半径小于其他卤素, 在半径很小的 B 原子周围能容纳四个 F 原子, 而不可容纳其他卤素原子。

51

(3) BX_3 的用途

是有机反应的重要原料及催化剂。



52

例题: BX_3 的酸性强弱次序怎样?

解: Lewis 酸性强弱:

● 如只考虑电负性:

酸性: $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BI}_3$

因为 BX_3 为缺电子化合物, 具有接受外来电子的倾向, 其接受电子对的能力如按 X 原子的电负性考虑, 因为 F 是电负性最大的元素, 在 BF_3 中, F 使 B 带上较大的正电荷, BF_3 接受电子对的能力似应最大。

53

但是, X 的电负性仅仅是影响 BX_3 接受电子对能力的因素之一, 实际接受电子对能力不按照这个次序主要有以下两个原因造成:

(1) 大 π 键的形成降低了B原子接受电子对的能力。

● 若只考虑 π_4^6 强度:

酸性: $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$

因为 BX_3 中 B 原子利用它的空的 $2p$ 轨道与 F 原子的孤对电子形成大 π 键 (π_4^6)。大 π 键的形成大大地降低了 B 的空轨道接受电子对的能力。而 BX_3 中, F 的半径最小, 形成大 π 键的程度沿着 $\text{BI}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BF}_3$ 递增, 所以 BF_3 接受电子对能力降低最多, 这是影响酸性的主要因素。

55

(2) BX_3 分子构型改变所需的能量不同。

BX_3 在接受电子时, 首先要先打开大 π 键, 使 B 由 sp^2 转化为 sp^3 杂化, 即分子构型由平面三角形变为四面体, BX_3 构型改变能: 沿着 $\text{BI}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BF}_3$ 递增。

综合各因素: 酸性 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$

需要指出的是: BX_3 的路易斯酸性强弱变化顺序是和与其作用的路易斯碱有关的(例与强度很弱的路易斯碱 CO 作用时, 其过程中引起的结构形变很小, 则酸的顺序又会 $\text{BI}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BF}_3$)



为什么硼的最简单氢化物是 B_2H_6 而不是 BH_3 ? 但硼的卤化物能以 BX_3 形式存在?

如果 BH_3 分子存在的话, 则其结构为



B 还有一个空的 $2p$ 轨道没有参与成键, 如果该轨道能用来成键, 将会使体系的能量进一步降低, 故从能量来说 BH_3 是不稳定体系。 B_2H_6 中由于所有的价轨道都用来成键, 分子的总键能比两个 BH_3 的总键能大, 故 B_2H_6 比 BH_3 稳定(二聚体的稳定常数为 10^6)。

BX_3 中 B 以 sp^2 杂化, 每个杂化轨道与 X 形成 σ 键后, 垂直于分子平面 B 有一个空的 p 轨道, 3 个 F 原子各有一个充满电子的 p 轨道, 它们互相平行, 形成了 π_4^6 大 π 键, 使 BX_3 获得额外的稳定性, 但 BH_3 中 H 原子没有像 F 原子那样的 p 轨道, 故不能生成大 π 键。

57

5、硼的含氧化合物

(1) 硼的氧化物 (B_2O_3)

B_2O_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{晶态(最难结晶的物质之一)} \\ \text{无定形态} \end{array} \right.$

通过 B 与 O_2 反应或 H_3BO_3 加热脱水得到。

● B_2O_3 显酸性, 与碱性的金属氧化物反应:

$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CoO} = \text{Co}(\text{BO}_2)_2$ (蓝色)

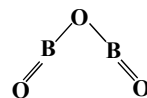
$3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}(\text{BO}_2)_3$ (黄色)

58

● B_2O_3 是硼酸的酸酐, 溶于水生成硼酸, 但在热的水蒸气中生成可挥发的偏硼酸:

$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 2\text{H}_3\text{BO}_3$ ----- 水量充分

$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = 2\text{HBO}_2 (\text{g})$ ----- 水量不充分

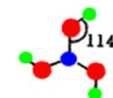


B_2O_3 蒸气分子的结构

59

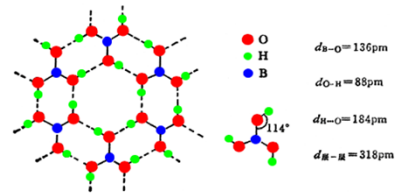
(2) 硼酸 (H_3BO_3)

硼酸是白色片状晶体, 晶体中的基本结构单元是平面三角形的 $\text{B}(\text{OH})_3$:



H_3BO_3 的基本结构单元

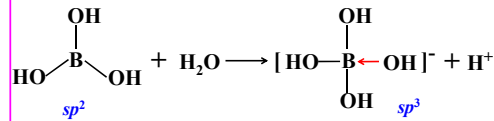
60

◆ H_3BO_3 晶体的片层结构:

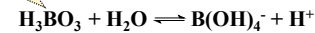
层内: B采取 sp^2 杂化, 存在分子间氢键;
层间: 范德华力。

61

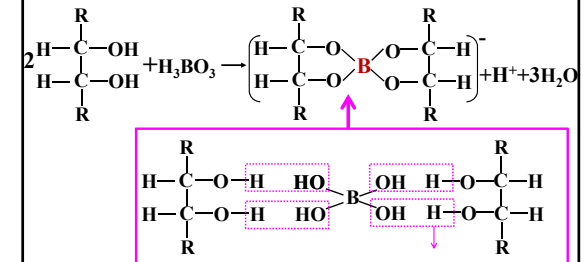
◆ 酸性: 一元 Lewis 酸



B 缺电子

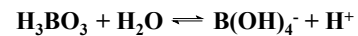
一元弱酸(很弱), $K_a^\ominus = 7.3 \times 10^{-10}$ H_3BO_3 是典型的一元 Lewis 酸, 而不是质子酸。

62

向 H_3BO_3 加入多羟基化合物可增加其酸性:螯合效应 $K_a = 10^{-6}$ (可用标准碱液滴定)

63

原因: 因为多羟基化合物可与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 结合成很稳定的硼酸酯, 使以下平衡正向移动。



平衡移动

64

◆ 硼酸酯的生成:

硼酸和甲醇(或乙醇)在浓硫酸存在的条件下, 生成挥发性硼酸酯:

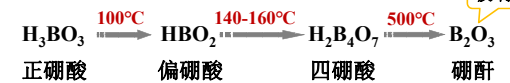


绿色火焰

• 燃烧绿色火焰

——鉴别硼酸及盐

65

◆ 随着温度升高, H_3BO_3 逐步脱水:

玻璃态

66

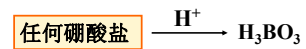
◆ 硼酸的应用

- ☺ 大量用于玻璃工业，可改善玻璃制品的耐热透明性能，提高机械强度。
- ☺ 对人体的受伤组织有缓和的防腐消毒作用。
- ☺ 用于食物防腐。

67

(3) 四硼酸 ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

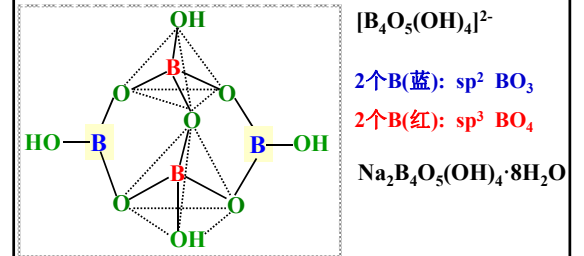
| 酸 | $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | H_3BO_3 |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|
| K_a° | 1.5×10^{-7} | 7.3×10^{-10} |

酸性: $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{H}_3\text{BO}_3$ (因为 H_3BO_3 在水中溶解度最小)

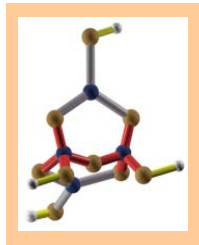
68

(4) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

● 结构:



69



- B原子
- O原子

即四硼酸根是两个 BO_3 平面三角形和两个 BO_4 四面体通过共用角顶 O 原子而联结起来的复杂结构，各 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 通过氢键相连。

 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 的结构式

70

● 溶解度:

T 升高，硼砂在水中的溶解度升高。

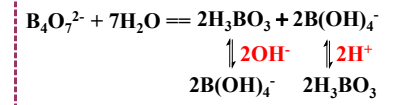
| T / °C | 10 | 50 | 100 |
|---------------------------------|-----|------|------|
| S / g/100g H_2O | 1.6 | 10.6 | 52.5 |

∴ 可用“重结晶法”提纯。

71

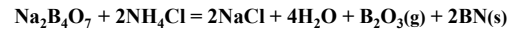
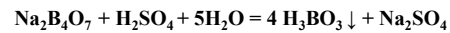
● 性质:

- (a) 易水解，标准缓冲溶液， $\text{pH} = 9.24$ (20°C)，可作定量分析的基准物。



所以，外加少量的 H^+ 和 OH^- 离子，本身的 pH 值变化不大。

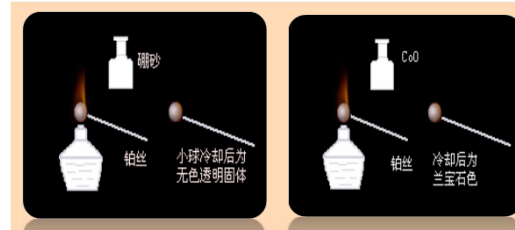
72

(b) 与 NH_4Cl 共热制 $(\text{BN})_x$ (c) 与酸反应制 H_3BO_3 

(d) 硼砂珠试验

73

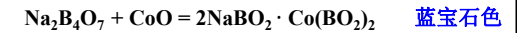
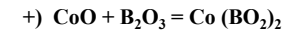
硼砂珠试验



用6M HCl 洗净 Pt 丝, 将 Pt 丝蘸上硼砂固体, 在氧化焰中灼烧并熔成圆珠—硼砂珠, 用热的硼砂珠分别沾少量硝酸钴和三氯化铬固体, 冷后观察硼砂珠的颜色。

74

硼砂与 B_2O_3 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 一样, 与一些金属氧化物共熔后生成带特征颜色的偏硼酸盐, 可鉴定金属离子。



75

硼砂珠的不同颜色

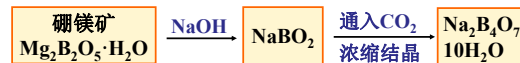
$\text{Cu}^{II}(\text{BO}_2)_2$ 蓝色, Cu^IBO_2 红色,
 $\text{Fe}^{II}(\text{BO}_2)_2$ 绿色, $\text{Fe}^{III}(\text{BO}_2)_3$ 黄色,
 $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ 黄棕,
 $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 紫色

除氧化物
定性分析
陶瓷、玻璃上釉
制造人造宝石

76

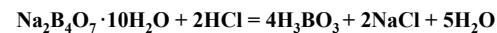
制备:

工业上通过酸法或碱法将钙和镁的硼酸盐转化。



用途:

在实验室用做标定标准酸溶液的基准物:



77

§3 铝及其化合物

一、铝的发现

1827 年, 德国化学家维勒:



1854 年法国化学家德维尔:



由于 K 和 Na 均极难制得, 当时 Al 价格比黄金还要昂贵。



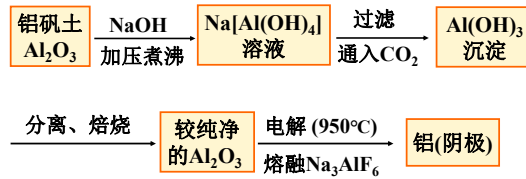
法国皇帝拿破仑三世的铝制头盔

78

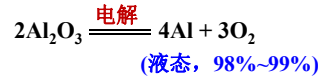
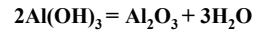
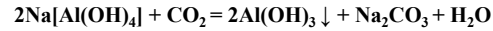
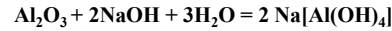
二、单质铝

铝矿：铝土矿 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，冰晶石 (Na_3AlF_6)

1、铝的提取和冶炼

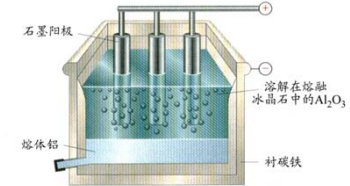


79



80

铝是最重要的有色金属，年生产在 1.5×10^7 吨以上，铝土矿储量约 2.3×10^{10} 吨。



81

生产铝只用电解法，有代表性的电解质组成(用质量分数表示)如下：

| 电解质组成 | Na_3AlF_6 | Al_2O_3 | AlF_3 | CaF_2 | LiF | MgF_2 |
|-------|---------------------------|-------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|
| 质量分数 | ~0.75 | 0.02~0.09 | 0.05~0.15 | 0.02~0.06 | 0.02~0.05 | 0.02~0.03 |

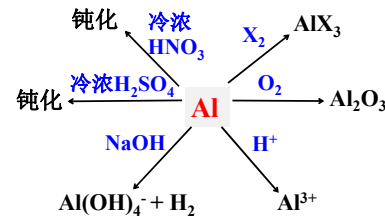
试问加入它们的作用是什么？

答： Na_3AlF_6 为助熔剂，加入的多种氟化物是为了增加熔体的导电性、提高电流效率并减少氟向环境的飞逸。

82

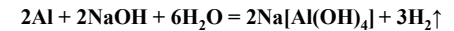
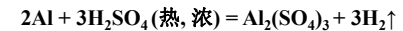
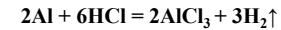
2、铝的性质和用途

(1) 性质



83

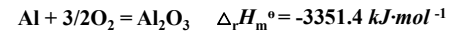
(I) 两性金属：



(II) 高温下与 P, S, Si, X₂ 等非金属反应：



84

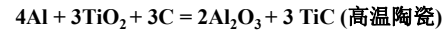
(III) 亲氧元素 (与B相似):

由于该反应放出大量热，铝可从其它金属氧化物中置换出金属，该原理被用于冶炼镍、铬、锰、钒等难熔金属，称为铝还原法。



85

铝的亲氧性还可用来制取耐高温金属陶瓷

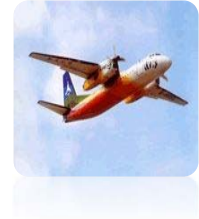
**(IV) 钝化:**

铝在冷的浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 中呈钝化状态，因此常用铝制品贮运浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 。

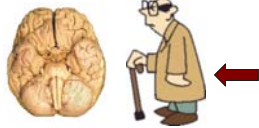
86

(2) 用途

铝是很重要的金属材料，广泛用来作导线、结构材料和日用器皿。特别是铝合金质轻而又坚硬，大量用于飞机制造和其它构件上。



87

三、铝元素的危害

脑底模型与脑痴呆

甲状腺功能降低、胃液分泌减少等疾病。而对脑组织及智力的损害更为严重。

铝的发现与应用为人类生活做出了很大贡献。但近年来的研究表明，过量的铝元素进入人体后，给人造成诸如痴呆、骨痛、贫血、



镰刀细胞地中海贫血

88

- 1970年，美国杜诺德博士用AAS法分析了健康人与衰老者的脑组织中铝的含量，结果是后者是前者的4倍。



人脑右视图



脑海马结构图

1980年美国波尔博士用X-Ray分析老年痴呆者脑内海马神经纤维中有铝的沉积。

89

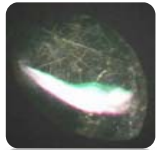
四、铝的化合物**1、氧化铝**

- 氧化铝可由氢氧化铝加热脱水而制得。在不同的温度条件下，制得的 Al_2O_3 可以有不同的形态和不同的用途。一般常用希腊字母分别表示 α 、 β 、 γ ...等 Al_2O_3 。

90

◆ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 不溶于水, 不溶于酸和碱, 硬度大。

刚玉: 自然界存在的结晶氧化铝
人造刚玉: $\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$



高硬度材料
研磨材料
以及耐火材料

91

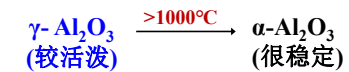
含有少量杂质的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 常呈鲜明的颜色。如红宝石就是含极微量 Cr^{3+} 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 常用作制造耐磨的微型轴承 (如手表中的“钻”)。蓝宝石则是含 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。



92

◆ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 不溶于水, 但能溶于酸和碱 (两性)。

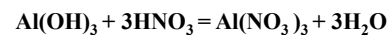
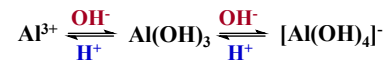
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种多孔性物质, 颗粒小, 表面积大, 具有良好的吸附能力和催化活性, 所以称为活性氧化铝, 常用于做吸附剂和催化剂。



93

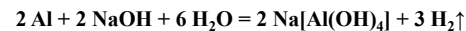
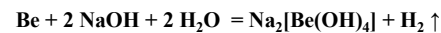
2、氢氧化铝

● 两性氢氧化物:



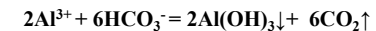
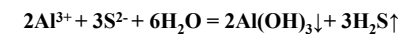
94

铍和铝都是两性金属, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 都是两性氢氧化物:

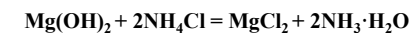
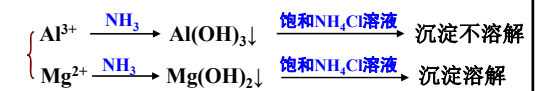


95

● 双水解:

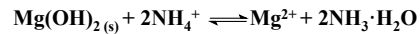


● 与 NH_3 反应:

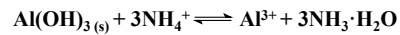


为什么?

96



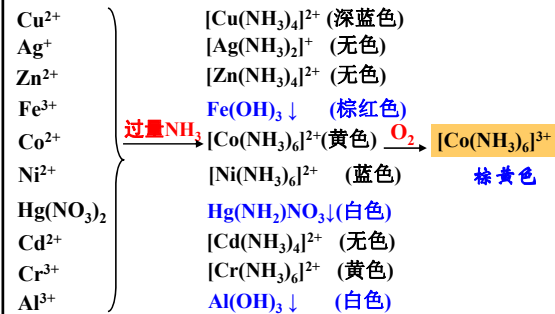
$$K^\ominus = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{K_{sp, \text{Mg}(\text{OH})_2}}{(K_b^\ominus)^2} = \frac{5.6 \times 10^{-12}}{(1.8 \times 10^{-5})^2} = 1.73 \times 10^{-2}$$



$$K^\ominus = \frac{K_{sp, \text{Al}(\text{OH})_3}}{(K_b^\ominus)^3} = \frac{1.3 \times 10^{-33}}{(1.8 \times 10^{-5})^3} = 2.23 \times 10^{-19}$$

97

各种金属离子与 NH_3 反应:



98

3、铝的卤化物

| AlF_3 | AlCl_3 | AlBr_3 | AlI_3 |
|----------------|------------------------------------|-----------------|----------------|
| 离子性 | 共价性 | 共价性 | 共价性 |
| 气相以单分子存在 | 气体分子以 Al_2X_6 二聚存在 | | |
| | 溶于有机溶剂, 易水解 | | |

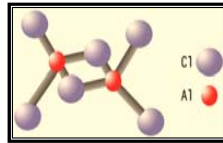
Q: 为何 AlCl_3 不采用类似 BCl_3 的大 π 键解决其缺电子问题?

因为 Al 和 Cl 的原子半径比较大, 不能形成有效的大 π 键, 所以只能采取二聚分子解决其缺电子问题。

99

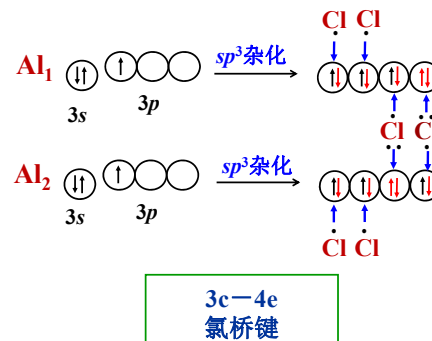
● AlCl_3 结构 (二聚)

常温下纯 AlCl_3 为无色晶体, 气态 AlCl_3 为双聚分子, 其中铝采取 sp^3 不等性杂化, 共价化合物, 2 个四面体共用 2 个 Cl 原子(共棱)。

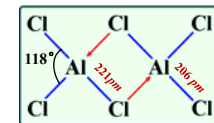
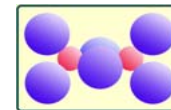


$(\text{AlCl}_3)_2$ 、 $(\text{AlBr}_3)_2$ 及 $(\text{AlI}_3)_2$ 均为二聚形式, 这是由铝的缺电子性造成的。

100



101

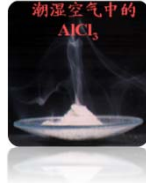


AlCl_3 中 2 个 Al 原子与两侧的 4 个 Cl 原子在同一平面上, 中间的 2 个 Cl 原子位于该平面两侧。

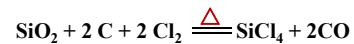
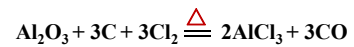
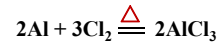
102

● AlCl_3 性质

- (1) 无水 AlCl_3 易发生水解，在潮湿空气中强烈水解而冒烟。



- (2) 无水 AlCl_3 只能用于干法制取。



103

§4 镓、铟、铊

| 元 素 | Al | Ga | In | Tl |
|-------|------------|--------|--------|----------------------------|
| 价电子结构 | ns^2np^1 | | | $(4f^{14}5d^{10})6s^26p^1$ |
| 主要氧化值 | +3 | +1, +3 | +1, +3 | +1 |
| 递变 | | | | |

惰性电子对效应，低价态稳定性 ↑，高价态氧化性 ↑
(同IVA、VA族)

104

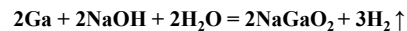
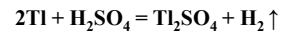
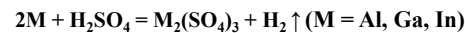
一、单质

| 元 素 | Al | Ga | In | Tl |
|--|------------------|------------------|-----------------|---------------|
| 性质 | 银白色的光泽，较软 | | | |
| 密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 2.7 | 5.91 | 7.31 | 11.9 |
| 酸碱性 | 两性 | 两性 | 偏碱 | 碱 |
| HCl | AlCl_3 | GaCl_3 | InCl_3 | TlCl |
| H_2SO_4 或 HNO_3 | +3 | +3 | +3 | +1 |
| NaOH | AlO_2^- | GaO_2^- | 不反应 | 不反应 |

Ga的熔点 29.8°C ，沸点 2229°C ，溶沸点之差是所有金属中最大的。

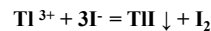
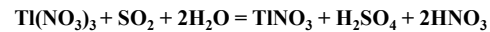
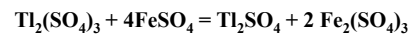
105

与非氧化性酸反应时，由于惰性电子对效应， M^{3+} (高氧化态) 越来越不稳定， M^+ (低氧化态) 越来越稳定：



106

$\varphi^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+)$ 为 1.24 V， Tl(III) 是很强的氧化剂。



但是 $\text{Tl}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \times$

$\therefore \varphi^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 1.24\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.49\text{V}$

107

TlF_3 : 离子型



$\text{Tl}^{(III)}\text{I}_3$ 不存在， $\text{Tl}^{(I)}[\text{I}_3]^-$ 存在

$\text{Tl}(\text{OH})_3$ 不存在， TlOH 存在

108

二、氧化物和氢氧化物

| | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| Al ₂ O ₃ | Ga ₂ O ₃ | In ₂ O ₃ | Tl ₂ O ₃ | Tl ₂ O |
| Al(OH) ₃ | Ga(OH) ₃ | In(OH) ₃ | Tl(OH) ₃ | TlOH |
| 两性 | 两性偏酸 | 两性 | 碱性 | 碱性 |
| 白 | 白 | 白 | 红褐 | 黄 |

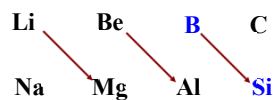
酸性: Al(OH)₃ < Ga(OH)₃ 第四周期不规则

109

专题讨论 4 (1)

对角线规则之 B & Si

在元素周期表中某一元素的性质和它的左上方或右下方的另一元素性质的相似性, 称**对角线规则**。



因为左上和右下斜对角位置的 $\phi = \frac{Z}{r}$ 相近

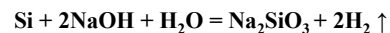
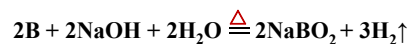
110

硼与硅的相似性

| 性质 | 硼 (B) | 硅 (Si) |
|------|-------|--|
| 单质 | 原子晶体 | 原子晶体 |
| 与碱作用 | 置换出氢 | 置换出氢 |
| 含氧酸 | 酸性 | 很弱, $K_a \approx 10^{-10}$ |
| | 稳定性 | 很稳定 |
| | 亲氧性 | B-O |
| | 多酸 | BO ₄ 或 BO ₃ 结构单元 |
| | 氢化物 | 不稳定, 水解, 还原性 |
| | 卤化物 | 极易水解 |

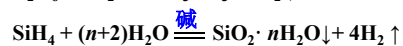
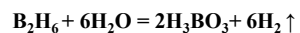
111

(1) 与强碱作用:

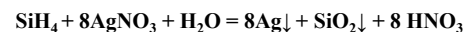
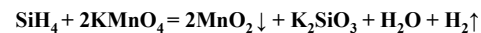
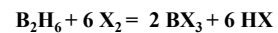


112

(2) 氢化物水解:

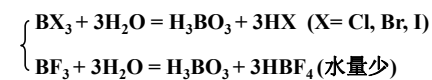
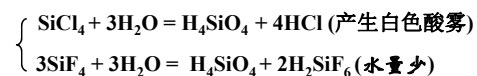


(3) 氢化物的还原性:



113

(4) 卤化物水解:



114