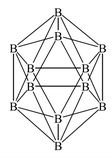
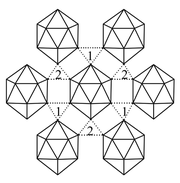
# 硼族元素

## 硼 B

- 单质 B
  - 自然界存在形式
    - 硼砂 $Mg_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
    - 硼镁矿 $Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$
  - 种类
    - 无定形　黄棕色粉末
    - 晶体
      - 黑灰色
      - 高硬度
      - 高熔点
      - 最小基本单元　正二十面体 $B_{12}$



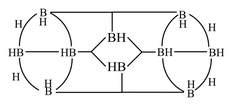
每个$B_{12}$单元与同一层的6个$B_{12}$单元以三中心两电子键（虚线三角形）结合
2在前，1在后



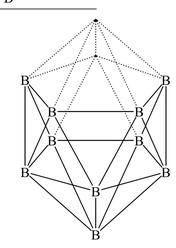
  - 化学性质
    - 硼在常温下不活泼，只能与氟反应
      - $2B + 3F_2 \rightarrow 2BF_3$
      - 硼的化学式是高温化学
        - $4B + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3$　450℃覆盖表面组织反应，1000℃持续反应
        - 与非金属单质反应

| 非金属单质 | $Cl_2$ | $Br_2$ | $I_2$ | S | S | P | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 反应温度℃ | 400 | 600 | 700 | 600 | 1600 | 1000 | 1050 |
| 产物 | $BCl_3$ | $BBr_3$ | $BI_3$ | $B_2S_3$ | $B_{12}S$ | BP | BN(c) |

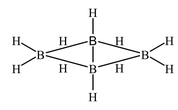
        - 2000℃以上与碳生成一系列产物
        - 无定形硼可以与水蒸气作用形成硼酸　$2B + 6H_2O(g) \rightarrow 2H_3BO_3 + 3H_2$
    - 硼可以与氧化性酸反应　$B + 3HNO_3(浓) \rightarrow H_3BO_3 + 3NO_2$
    - 硼与碱反应有苛刻的条件
      - 1. 氧化性酸 2. 强碱 3. 熔融
      - $2B + 2NaOH + 3KNO_3 \rightarrow 2NaBO_2 + 3KNO_2 + H_2O$
  - 制备
    - $Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$
    - 加入浓碱（碱性越强，酸的聚合度越低）：$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O + 2NaOH(浓) \rightarrow 2NaBO_2 + 2Mg(OH)_2$
    - $NaBO_2$
    - 通入$CO_2$，$NaBO_2$析出结晶成硼砂
    - $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
    - 硼砂与硫酸反应，强酸制弱酸：$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + Na_2(SO)_4$
    - $H_3BO_3$
    - 脱水：$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$
    - $B_2O_3$
    - 用Mg还原$B_2O_3$：$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{高温} 3MgO + 2B$
    - B
    - 加入硫酸一步分解硼镁矿
    - 更为纯的制备方法
      - $2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow[高温]{钨丝} 2B + 6HBr$
- 硼烷（硼氢化合物）$B_mH_n$
  - 相比于碳氢化合物，种类较少，但结构复杂
  - 最简单的硼烷理应是$BH_3$，但是由于B的缺电子特性，故只存在$B_2H_6$
  - $B_{10}H_{14}$的结构　（探究硼烷中的特殊键）



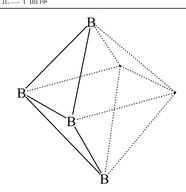
    - 10个 B−H σ bond
    - 2个 B −B σ bond
    - 4个 H 3c−2e bond
    - 2个 B 3c−2e bond
    - 4个闭合式硼键 B 3c−2e bond
    - 其中的硼骨架相当于缺少两个顶点的正二十面体



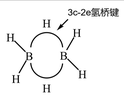
  - 丁硼烷-10 ($B_{10}H_{14}$)结构



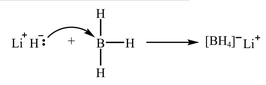
    - 将结构式立起来相当于缺两个顶点的正八面体



  - 乙硼烷
    - $B_2H_6$的结构

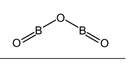


    - 乙硼烷的制备
      - 质子置换法　$2MnB + 6H^+ \rightarrow B_2H_6 + 2Mn^{3+}$
      - $4BCl_3 + 3LiAlH_4 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiCl + 3AlCl_3$
      - $NaBH_4 + 4BF_3 \xrightarrow{Et_2O} 2B_2H_6 + 3NaBF_4$
      - 还原法(产物较纯)　$B_2O_3 + 2Al + 3H_2 \xrightarrow{AlCl_3} B_2H_6 + Al_2O_3$
    - 乙硼烷的性质
      - 稳定性
        - 不如甲烷稳定，要在100℃下保存
        - 温度高时放出$H_2$，转变成其他高级硼烷
        - $2B_2H_6 \rightarrow B_4H_{10} + H_2$
        - $5B_4H_{10} \rightarrow 4B_5H_{11} + 3H_2$
      - 还原性
        - 可以自燃：$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$
        - 可以还原$Cl_2$：$B_2H_6(g) + 6Cl_2(g) \rightarrow 2BCl_3(g) + 6HCl(g)$
        - 属于高能燃料，毒性大，不易储存
      - 水解性　$B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2$
      - *lewis*酸性



      - 硼氢化锂是白色固体，可作火箭推进剂
    - 与氨气反应
      - $3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 2B_3N_3H_6 + 12H_2$

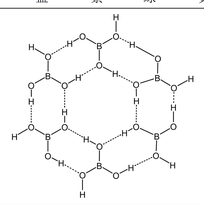
      - 与苯是等电子体，N和B均为$sp^2$等性杂化，6条$p_z$轨道垂直分子平面，形成$\Pi_6^6$
      - 硼氮六环（无机苯）
        - 结构（与苯相似，两种写法均可）
        - 物理性质（III−V族材料）　与苯相似
        - 化学性质
          - 比苯活泼，因为大Π键对称性没有苯好
          - 氮原子显示 *lewis*碱性
          - 硼原子显示 *lewis*酸性
- 三氧化二硼 $B_2O_3$



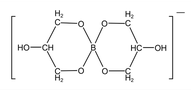
  - 气态分子结构
  - 获得
    - 单质硼的燃烧（450℃反应发生在表面，1000℃持续反应）
    - 硼酸脱水得到的硼酸酐
  - 与水反应
    - $B_2O_3 + 3H_2O(l) \rightarrow 2H_3BO_3$
    - $B_2O_3 + H_2O(l) \rightarrow 2HBO_2$(易挥发，偏硼酸)
  - 硼珠实验
    - 与金属氧化物共融时，生成有特征颜色的硼珠，可用于鉴定金属氧化物
    - $CoO + B_2O_3 \rightarrow Co(B_2O_3)_2$

| CoO | $Cr_2O_3$ | CuO | MnO | NiO | $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 深蓝 | 绿 | 蓝 | 紫 | 绿 | 黄 |

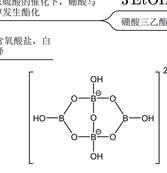
- 硼的氢氧化物 $B(OH)_3$或$H_3BO_3$



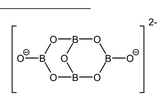
  - 片层状结构
    - 层间有分子间作用力，与石墨类似，有滑腻感，用于金属滑块润滑，不用于精密仪器
  - 白色片层状物，易溶于水
  - 一元酸性的体现　$H_3BO_3 + 2H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H_3O^+$　$K_a = 5.8 \times 10^{-10}$



  - 加入甘油（丙三醇），酸性增强上万倍
    - 形成稳定的上图分子，消耗$B(OH)_4^-$，使平衡右移
  - 遇到比其强的算可能显碱性　$B(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow BPO_4 + 3H_2O$
  - 鉴定
    - 在浓硫酸的催化下，硼酸与乙醇发生酯化　$3EtOH + B(OH)_3 \xrightarrow{浓H_2SO_4} (EtO)_3B(硼酸三乙酯) + 3H_2O$
    - 硼酸三乙酯点燃有绿色火焰
- 硼砂 $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$
  - 硼最主要的含氧酸盐，白色，玻璃光泽



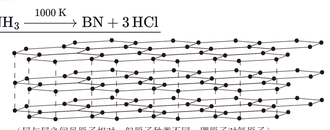
  - 阴离子结构



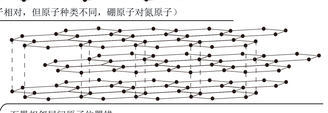
  - 400℃时硼砂脱水，阴离子脱8个结晶水，两个羟基水
    - 可以看成两个$BO_2^-$和$B_2O_3$构成
      - 故硼砂也可以发生硼珠反应，实际上硼珠实验使用硼砂做的
  - 硼砂与水反应
    - $B_4O_5(OH)_4^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 2B(OH)_4^-$
    - 生成等物质的量的弱酸和弱酸盐，形成缓冲溶液　$0.1\,mol \cdot dm^{-3}$的硼砂溶液的$pH$=9.24
- 三卤化硼 $BX_3$
  - 共价化合物，无色
  - 熔沸点随相对分子质量而升高

| $BF_3$ | $BCl_3$ | $BBr_3$ | $BI_3$ |
|---|---|---|---|
| 气 | 气 | 液 | 固 |

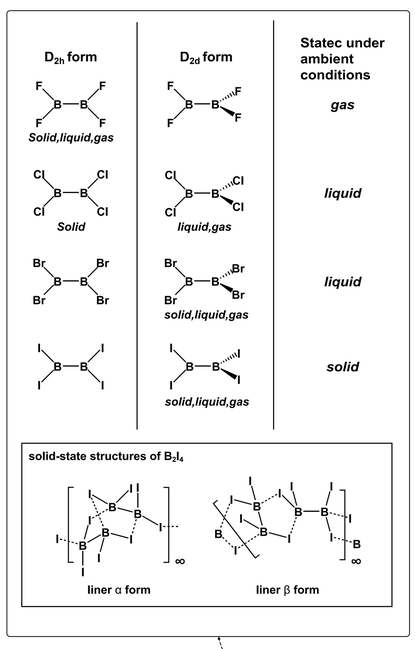
  - $sp^2$等性杂化，卤素的充满电子的p轨道与硼空轨道形成$\Pi_4^6$
    - 导致B−F键长更小
    - 其他三卤化硼，因半径大，大Π键减弱
  - 三卤化硼是典型的*lewis*酸　卤素原子半径越大，大Π键越弱，缺电子性越强，*lewis*酸性越强
  - $BF_3$或$BCl_3$与$NH_3$在1000 K左右反应，得到一种大分子氮化硼$(BN)_n$（白石墨）
    - $BCl_3 + NH_3 \xrightarrow{1000\,K} BN + 3HCl$



    - 白石墨结构
      - （层与层之间虽原子相对，但原子种类不同，硼原子对氮原子）

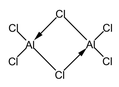


      - 与石墨结构对比
        - 石墨相邻层间原子位置错开，而白石墨相邻原子对齐
    - 白石墨中由于氮原子和硼原子电负性差距大，形成极性共价键，故Π电子难转移，导电性差（与石墨不同）
    - 使用三氧化二硼与氨气反应或硼酸或硼砂与氯化铵溶液反应，均可得到这种氮化硼（卤化物做原料时产物纯）
    - 在有催化剂作用，且高温高压下，转化为具有金刚石结构的氮化硼（硬度极高）
  - 水解
    - $BF_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HF$
    - $BF_3$过量时：$BF_3 + HF \rightarrow H^+ + BF_4^-$　氟硼酸盐是一类稳定的化合物
    - $BCl_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HCl$（即使过量，无后续反应）
- 硼的其他卤化物




## 铝 Al

- 单质 Al
  - 自然界存在形式
    - 与Zn, Fe, Al, Cr共生　Ga
    - 与闪锌矿($ZnS$)，方铅矿($PbS$)共生　In
    - 与闪锌矿共生　Tl
  - 物理性质
    - 比铅软
    - 镓的熔点低：29.8℃ 沸点：2204℃
  - 与酸反应
    - 非氧化性酸
      - $2Ga + 3H_2SO_4 \rightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3H_2$
      - $2In + 3H_2SO_4 \rightarrow In_2(SO_4)_3 + 3H_2$
      - $2Tl + 3H_2SO_4 \rightarrow Tl_2SO_4 + H_2$ (Tl为 +1价)
    - 氧化性酸
      - $2Ga + 6HNO_3 \rightarrow Ga(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$
      - $2In + 6HNO_3 \rightarrow In(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$
      - $Tl + 2HNO_3 \rightarrow TlNO_3 + NO_2 + H_2O$(Tl为 +1价)
    - 镓与铝有相似的两性（铟和铊没有）（镓的两性偏酸）
    - $2Ga + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaGaO_2 + 3H_2$
  - 氢氧化物$M(OH)_3$
    - $M(OH)_3$的$K_{sp}$在$10^{-34} \sim 10^{-44}$，难溶
    - 稳定性差
      - 越往后稳定性越差
      - $Tl(OH)_3$几乎不存在
    - 只有$Ge(OH)_3$可溶于$NH_3 \cdot H_2O$
      - 包括铝的氢氧化物，四者中镓的氢氧化物的酸性最强（反常）
  - 氧化物
    - $In_2O_3$黄色
    - $Tl_2O_3$易分解　$Tl_2O_3 \rightarrow Tl_2O + O_2$
  - In的盐
    - $In_2(SO_4)_3$
      - 将过量的硫酸加入氢氧化铟的悬浊液中
      - $2In(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow In_2(SO_4)_3 + 6H_2O$
    - $In_2S_3$　$K_{sp} = 10^{-74}$极其难溶
      - 向硫酸铟溶液通入硫化氢气体
      - $In_2(SO_4)_3 + 3H_2S \rightarrow In_2S_3 + 3H_2SO_4$
  - Tl的特性
    - $Tl(OH)_3$
      - 是强碱，但碱性不如氢氧化钾
    - $TlCl$
      - 难溶盐，溶于硫酸
      - $TlCl + H_2SO_4 \rightarrow TlHSO_4 + HCl$
    - Ga(Ⅰ), In(Ⅰ)较难（还原性很强），Al(Ⅰ)不存在
    - 第六周期特性，6s的电子对不易失去，一旦失去，夺回电子对的倾向很强（氧化性强）
      - $Tl_2(SO_4)_3 + 4FeSO_4 \rightarrow Tl_2SO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3$
      - $Tl(NO_3)_3 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow TlNO_3 + H_2SO_4 + 2HNO_3$
      - $Tl(NO_3)_3 + 3KI \rightarrow 3KNO_3 + TlI + I_2$
      - $2Tl^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Tl_2S \downarrow$(深蓝) $+ 2S$
      - $TlBr_3$, $TlI_3$难存在，$TlCl_3$易分解
      - $TlCl_3 \rightarrow TlCl + Cl_2$　$E^{\ominus}(Tl^{3+}/Tl^+) = 1.25V$
  - Tl的提取
    - ①在焙烧温度下，方铅矿、闪锌矿、菱铁矿中的铊以氧化物或硫酸盐的形式进入烟道
    - ②将烟道灰收集，用稀硫酸浸取，滤掉硫酸铅等不溶性杂质
    - ③其中可溶性杂质有锌、铜、镍、锗、铟、铜、铅，加入盐酸
    - ④生成氯化铊沉淀，用稀硫酸溶解沉淀后，电解得到单质
  - Ga的提取
    - 世界上Ga的生产90%都是生产Al时的副产物
    - ①铝矾土用碱浸取加压煮沸，在生成可溶性的铝酸钠同时，其中镓也变成镓酸钠
    - ②过滤，通入二氧化碳，调pH=10.6时，氢氧化铝酸性弱析出，氢氧化镓依然在溶液
    - ③过滤，继续通入二氧化碳，调pH=9.7时，使氢氧化镓完全沉淀
      - $2Na[Ca(OH)_4 + CO_2 \rightarrow 2Ca(OH)_3 + Na_2CO_3 + H_2O]$
    - ④用氢氧化钠溶解，以不锈钢做电极材料，在80~90℃电解，液态镓将聚集在电解槽底部，纯度在96~99%
- 铝矾土 $Al_2O_3$
  - 自然界存在形式
  - 物理性质
    - 铝是银白色金属
    - 熔点：660℃　沸点：2519℃
    - 密度：$2.699 g \cdot cm^{-3}$
    - 机械性能好、结构材料、导电材料（比铜便宜）
  - 高温下与非金属反应
    - $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$
  - 典型的亲氧元素
    - 金属铝与氧结合形成致密的氧化铝膜
    - 铝可以从金属氧化物（比铝活泼性差）中置换其他金属，经点燃的镁条引发反应（铝热反应）
  - 两性
    - 与酸反应
      - 冷浓硝酸硫酸钝化
      - 可与氧化性酸反应
      - $Al + 6HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$
      - $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$
    - 与碱反应
      - $2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2 \uparrow$
  - 冶炼
    - 铝矾土矿为原料
    - ①将矿石粉碎后，碱浸，加压煮沸
      - $Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]$
    - ②过滤出不溶性杂质，通二氧化碳，调pH
      - $2Na[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + H_2O$
    - ③焙烧氢氧化铝得到氧化铝
      - $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$
    - ④将$Al_2O_3$与冰晶石($Na_3AlF_6$)在高温下共熔融，进行点解，得到金属铝
- 氧化铝 $Al_2O_3$
  - 两性
  - $\gamma - Al_2O_3$
    - 既溶于酸，又溶于碱
    - 可由氢氧化铝在一般温度下脱水制得
  - $\alpha - Al_2O_3$
    - 不溶于酸，也不溶于碱
    - 由$\gamma - Al_2O_3$或$Al(OH)_3$高温灼烧获得
    - 铝在氧气中燃烧也可获得
    - 与焦硫酸钾共融时转变为可燃物
    - 自然界中的刚玉
      - 含有少许 Cr(III)　红宝石
      - 含有少许 Fe(Ⅱ, Ⅲ), Ti(Ⅳ)　蓝宝石
- 氢氧化铝 $Al(OH)_3$
  - 两性
    - 碱性：$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$
    - 酸性：$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$(or $Na_3[Al(OH)_6]$)
    - 在酸性的$Al^{3+}$的溶液中加入氨水，生成的$Al(OH)_3$沉淀，且产物不溶于过量氨水
    - $Na[Al(OH)_4]$和$Na_3[Al(OH)_6]$脱水后均为$NaAlO_2$(偏铝酸钠)
    - ★偏某算均为脱水产物
  - $K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}$
- 氢化铝 $AlH_3$
  - $Et_2O$中制备
    - $3nLiH + nAlCl_3 \rightarrow (AlH_3)n + 3nLiCl$
    - 不能由铝与氢气直接制得
  - 氢化铝锂$LiAlH_4$
    - 制备$AlH_3$时，LiH过量，生成$LiAlH_4$
    - 制备
      - 将氯化铝的乙醚溶液加热到沸腾并搅拌，同时将氢化锂滴加到悬浊液中，保证氢化锂过量
      - $4LiH + AlCl_3 \rightarrow LiAlH_4 + 3LiCl$
- 铝盐
  - 极易水解
    - 向$Al^{3+}(aq)$中添加$Na_2CO_3(aq)$生成$Al(OH)_3$沉淀，得不到$Al_2(CO_3)_3$
    - 氯化铝的获得
      - 干法：$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$
      - $AlCl_3$的水溶液无法直接析出
      - 三氧化铝的氯化
        - 反应的耦合
          一些金属氧化物的$\triangle_f G_m^{\ominus}$比其氯化物的低（如Al）即氧化物更稳定，故反应在热力学上是不利的
          (1) $2Al_2O_3 + 6Cl_2 \rightarrow 4AlCl_3 + 3O_2$　$\triangle_r G_m^{\ominus}(1) > 0$
          (2) $C + O_2 \rightarrow CO_2$　$\triangle_r G_m^{\ominus}(2) \ll 0$
          用自发反应(2)促进反应(1)
          (3) = (1) + 3×(2)
          (3) $2Al_2O_3 + 6Cl_2 + 3C \rightarrow 4AlCl_3 + 3CO_2$
  - 硫酸铝
    - 硫酸铝是很稳定的物质
    - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$是无色晶体，分子量666
  - 氯化铝



    - $AlCl_3$气态时有双聚分子，不等性杂化$sp^3$