

# 第16章

## 硼 族 元 素

## 本章内容

1. 硼族元素通性
2. 硼族元素的单质及其化合物  
乙硼烷、硼酸、氢氧化铝和铝盐

## 本章基本要求

**掌握** 硼、铝元素的单质、  
氢化物(乙硼烷)、  
卤化物  
含氧化合物(硼酸、硼砂、氧化铝、氢氧化铝)  
等的性质

# 16-1 硼族元素概述

## 1、周期表中的位置

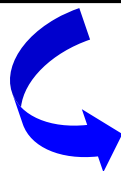
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
						He 氦
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖
3	Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
5	In 铟	Sn 锡	铝族元素		I 碘	Xe 氙
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡

有时称为土族元素，其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为粘土的主要成分，既难溶又难熔

## 2. 硼族(IIIA)价电子构型: $ns^2np^1$

价电子数	价层电子轨道数	为缺电子原子, 可 形成缺电子化合物
3	4	

原 子	缺电子原子	等电子原子	多电子原子
价电子数	$\wedge$	$\parallel$	$\vee$
价层电子轨道数			
特 点	有空轨道		有孤对电子
举 例	B、Al	C、Si、H	N、O、X



缺电子原子易形成配位键  
(如 $\text{H}[\text{BF}_4]$ )、多中心键(如 $\text{B}_2\text{H}_6$ )

## 主要氧化数

<b>B</b> $2s^2 2p^1$
<b>Al</b> $3s^2 3p^1$
<b>Ga</b> $4s^2 4p^1$
<b>In</b> $5s^2 5p^1$
<b>Tl</b> $6s^2 6p^1$

+3
+3
(+1)+3
+1 +3
+1 (+3)

低价态稳定性 ↑  
高价态氧化性 ↑

p535  $\varphi^\ominus$

(同IVA、VA族)

$6s^2$  惰性电子  
对效应明显

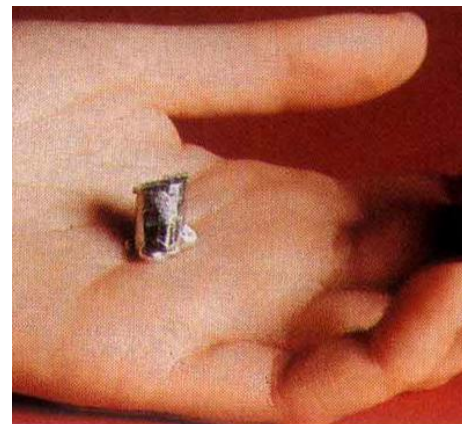
最大配位数: B: 4 铝族: 6

### 3. 硼族元素存在形式

❖ **硼**：在自然界中，存在**硼砂**： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，四水硼砂： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，天然**硼酸**： $\text{H}_3\text{BO}_3$ 。此外还有硼镁矿( $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、方硼矿( $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$ )

❖ **铝**：地壳中蕴藏最丰富的金属元素。主要以铝矾土矿( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )存在；第二金属；铝合金质轻又硬

❖ **镓、铟、铊**在自然界没有独立的矿物，分散在其它矿物中，都是**软金属**，可用于生产新型半导体材料。

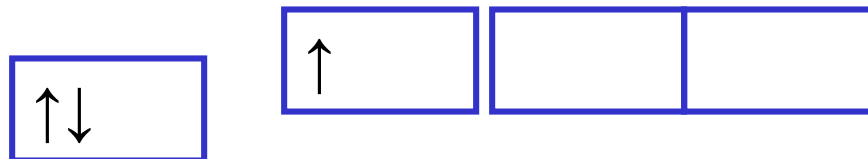


镓Ga

❖ **Ga**：熔点 $30^\circ\text{C}$ 左右**手心可熔金属**。液态镓的熔、沸点相差大**2000度**，可作高温温度计，可制低熔合金。

❖ **Tl**及其化合物均有毒，误食少量铊盐可使毛发脱落

## 4. 硼原子的成键特征



**B**原子的价电子数(3)少于价层轨道数(4)-----缺电子原子

- ❖ 主要以共价键成键： $\because$  B原子半径小， $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ 大  $\approx$  类C  
 $sp^2$ ： $BX_3$ 、 $B(OH)_3$ ； $sp^3$ ： $BF_4^-$ 、 $BH_4^-$ 、 $B(OH)_4^-$   $\leftarrow$  配位数
- ❖ B的价电子构型是 $2s^2 2p^1$ ，缺电子  $\rightarrow$  缺电子化合物  
易接受电子对-----Lewis酸：——配合物
- ❖ 硼与硅的半径相近，离子极化力接近  $\rightarrow$  性质相似。  
与硅一样它不能形成多重键，而倾向于形成多中心缺电子键，  
形成多面体、聚合体。
- ❖ B是亲F、亲O元素：

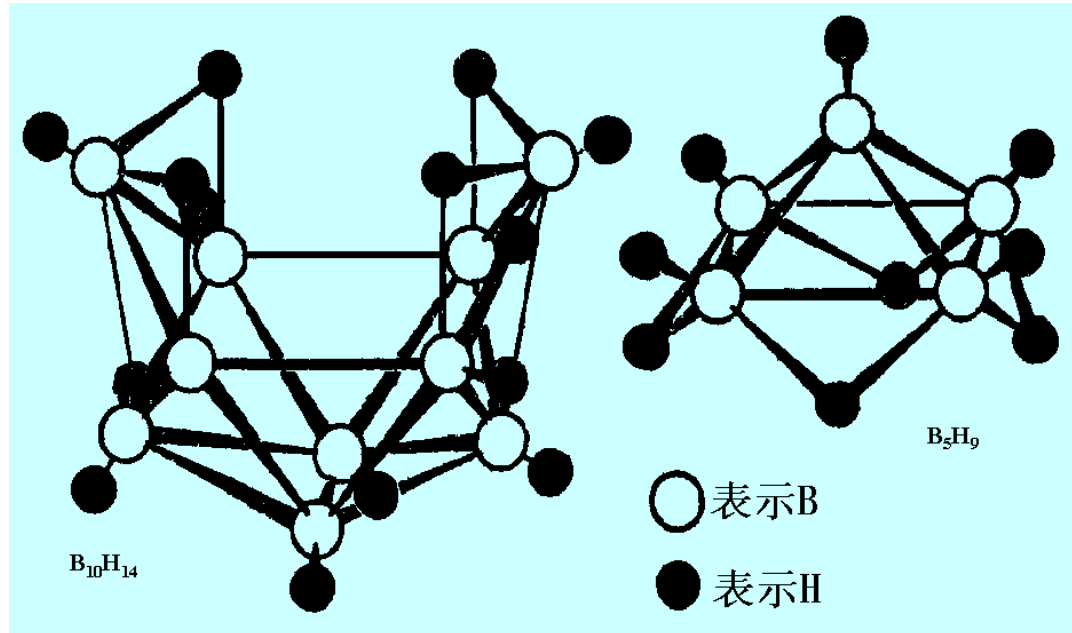
键能/kJ mol <sup>-1</sup>	B-O	561~690;	Si-O	452;
	B-F	613;	Si-F	565

# 硼原子成键的三大特性

- (1) **共价性**——以形成共价化合物为特征；
- (2) **缺电子**——除了作为电子对受体易与电子对供体形成 $\sigma$ 配键以外，还有形成**多中心键**的特征；（**硼的化学性质主要表现在其缺电子性上**）

**多中心键**----指较多的原子靠较少的电子结合起来的离域的共价键。

- (3) **多面体习性**  
——晶态硼和许多硼的化合物为多面体或多面体的**碎片**而成笼状或巢状等结构。





## 16-2 硼族元素的单质及其化合物

### 1. 硼单质

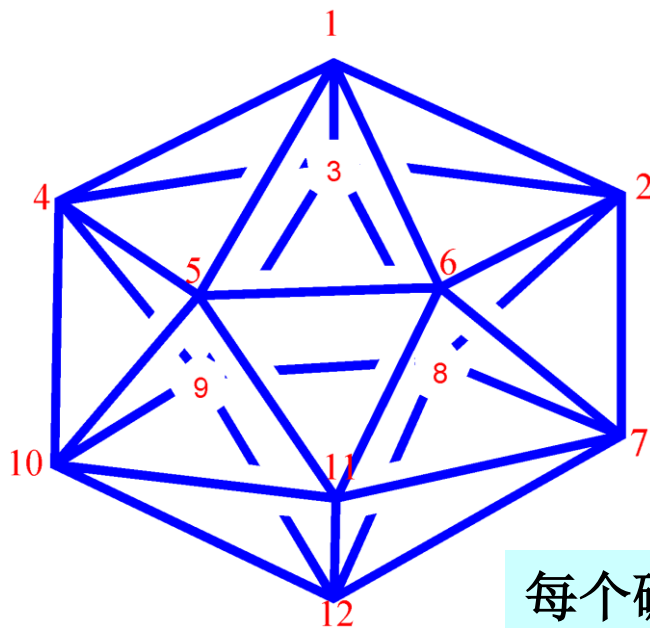
❖ 无定形硼为棕色粉末，晶体硼为黑色. 熔、沸点高 (m.p.  $2300^{\circ}\text{C}$ , b.p.  $2550^{\circ}\text{C}$ )

❖ 结构：单质硼有多种复杂的晶体结构，其中最普通的一种是  $\alpha$ -菱形硼。

① 基本结构单元 **B<sub>12</sub>**

顶角硼——**正20面体**

**等边三角形**——组合成  
六方晶系的  $\alpha$ -菱形  
硼。

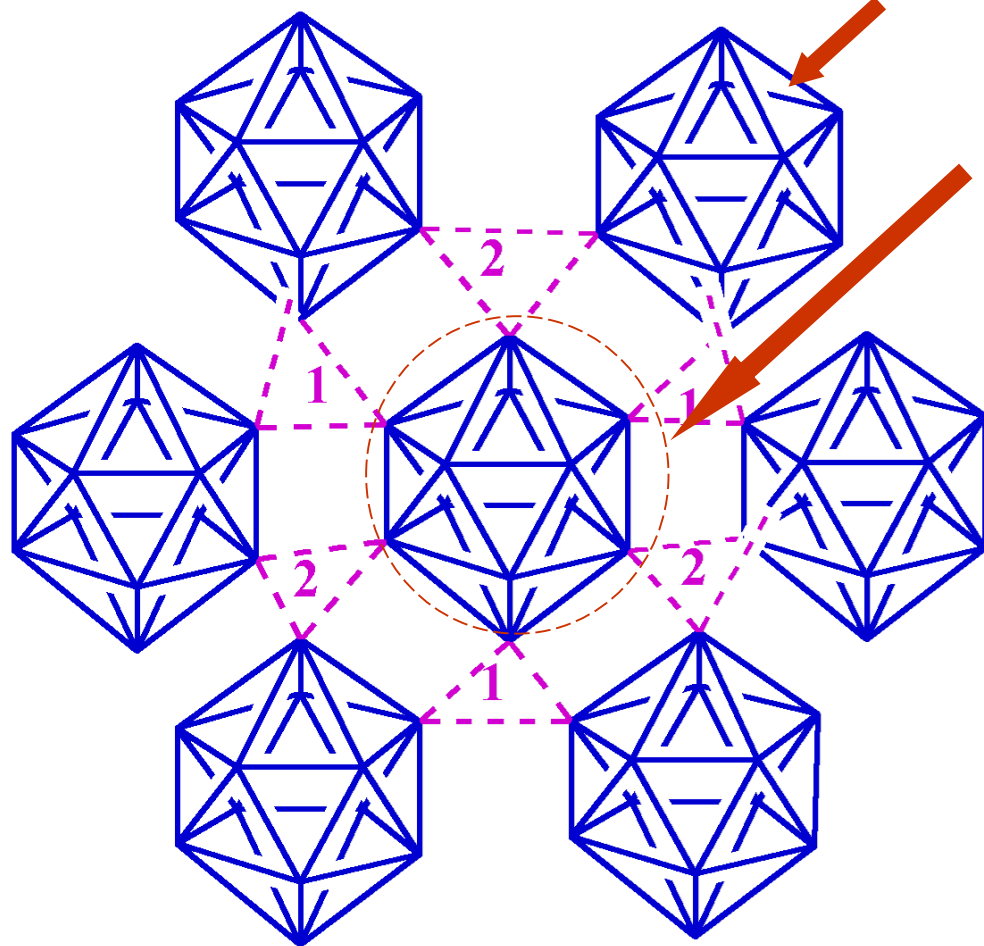


每个硼原子与邻近的**5**个硼原子等距离

②

12B基本结构单元

单层中12B基本结构单元间以**三中心二电子键**(封闭式硼键**1、2**)

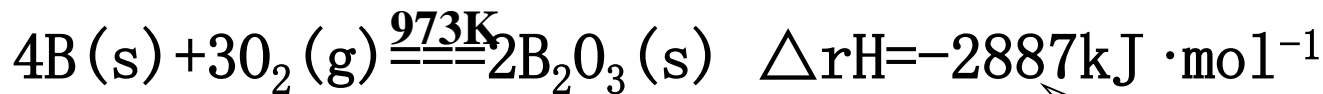


俯视图

片层上下B-B $\sigma$   
键相互连接

硼晶体

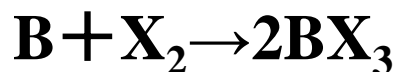
## 燃烧反应



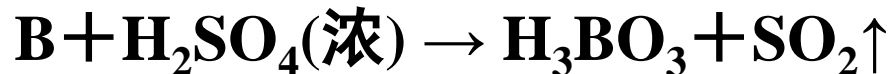
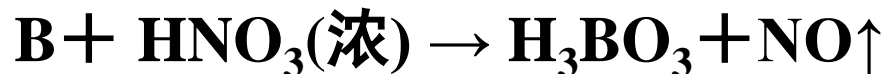
硼可用于炼钢  
业中作去氧剂

## 与非金属反应

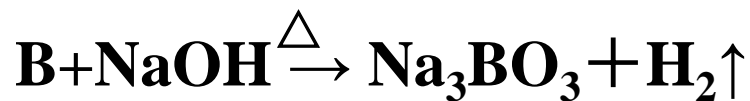
常温下较惰性，仅与 $\text{F}_2$ 反应



## 与氧化性酸反应



## 与强碱反应

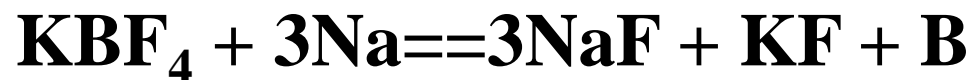
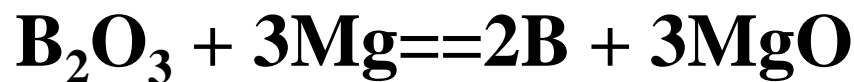


## 与金属反应

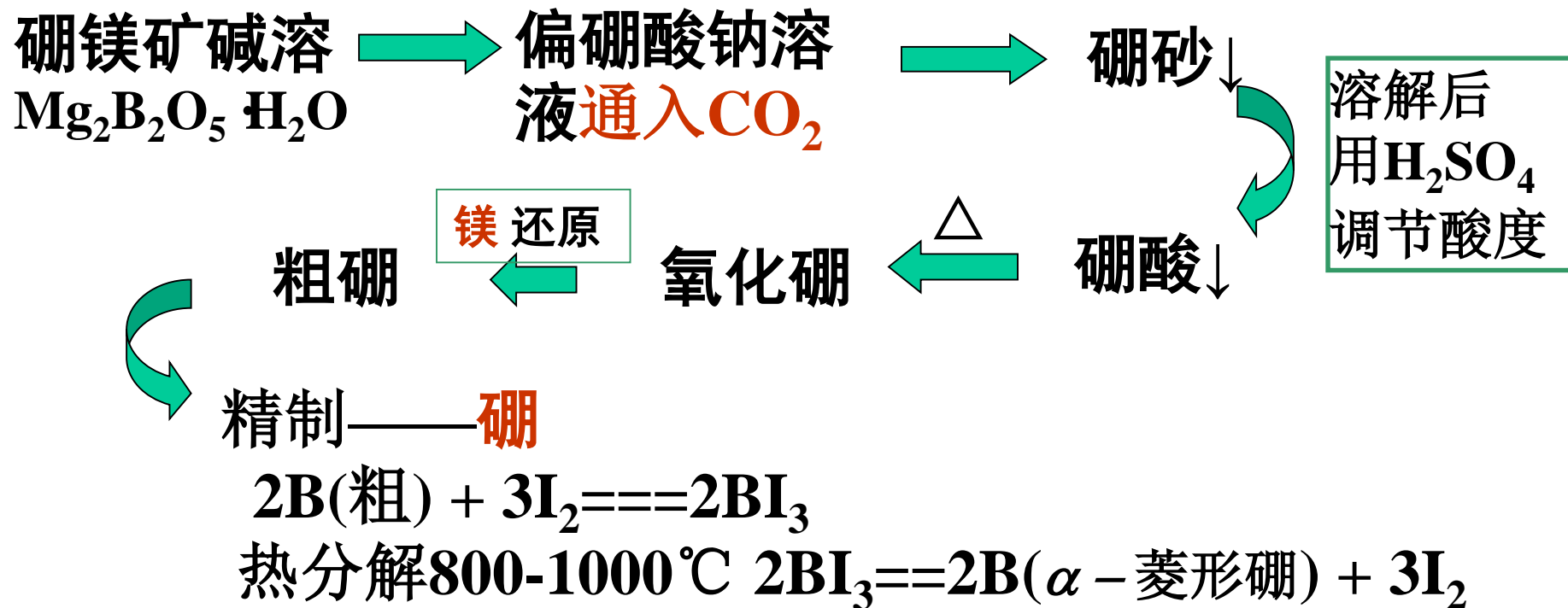
高温下,硼几乎与所有的金属反应生成硼化物。具有硬度大,耐高温,抗腐蚀等特点。金属硼化物一般不符合原子价规律,如 $\text{MgB}_2$ 、 $\text{Cr}_4\text{B}$ 、 $\text{LaB}_6$ 、 $\text{Nb}_3\text{B}_4$ 等。

# 制备

## 1. 金属还原



2. 工业上：从硼镁矿  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  单质硼  $\rightarrow$  精制硼





$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B} \quad \Delta G = -784.6\text{kJ}$   
为什么不用铝来还原制备**纯B**（**镁还原**）？

---

➤  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 难溶于酸p511；

$\Delta_r G^\theta_{298} < 0$ ，热力学自发倾向很大。为提高反应速率，需高温。

但高温灼热过的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 不溶于酸、碱，难与 $\text{B}_{(s)}$ 分离； $\text{MgO}$ 可用酸溶解，与 $\text{B}_{(s)}$ 分离。所以用 $\text{Mg}$ ，不用 $\text{Al}$ 。

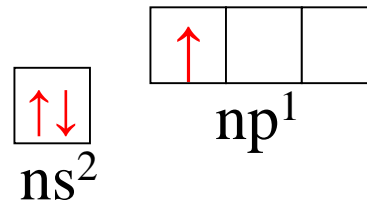
➤ 有黑色的  $\text{AlB}_{12}$  杂质生成。

**用途：**无定形硼可用于生产硼钢。

优良的抗冲击性——制造喷气发动机

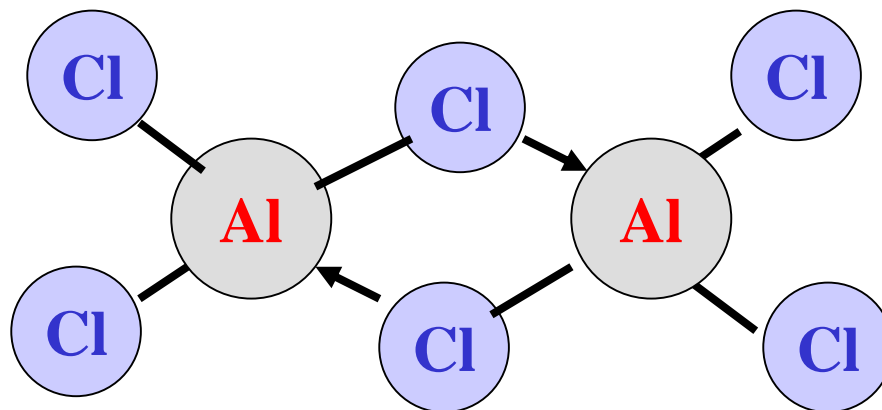
硼吸收中子的能力——核反应堆的控制棒

# 铝族元素



## 成键特征

### 共价特点



$\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 中的氯桥键

### 缺电子特点

最高氧化数+3  
铊+1稳定

少数表现  
离子性

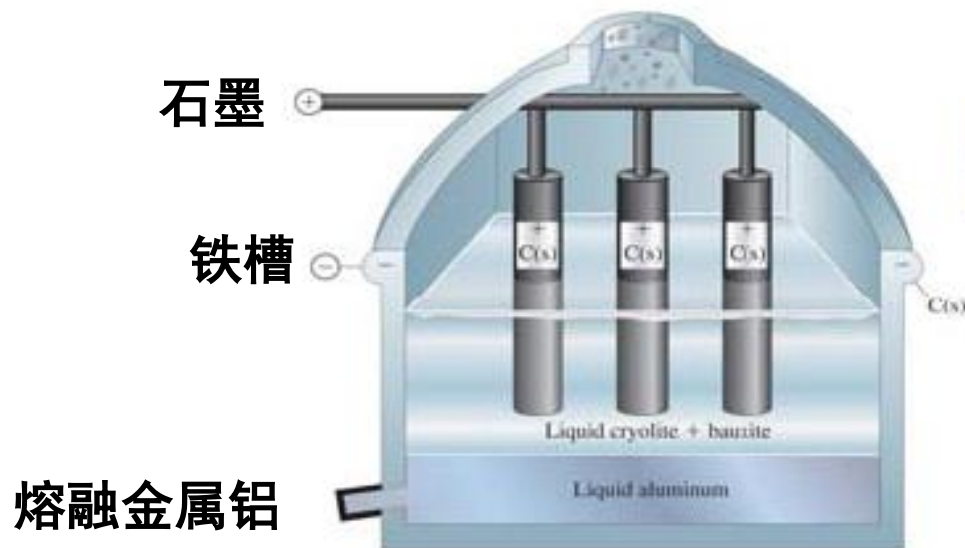
与硼类似,铝族元素的原子为**缺电子原子**。在**铝和镓的化合物中**同样表现出**缺电子特点**。而随原子半径的增大, **铟铊逐渐过渡为金属性质**。

铝的金属性比镓强,是优良的导电体,镓和铟是制半导体的重要材料。

# 铝

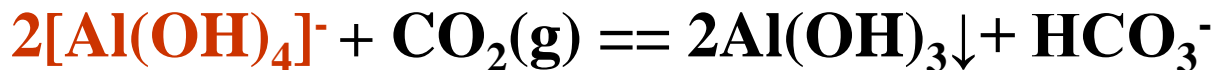
地壳中最丰富，第二金属，铝是两性金属，有钝化性

冶炼——  
电解法制备p513



电解金属铝示意图

铝矾土矿→**碱溶**除 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂质→纯制 $\text{Al}_2\text{O}_3$ →熔融电解



离子有很高的水合能--**不能从水溶液中提取**  
**干态**钠还原--经济、操作上不利

## 化学性质

强还原性—两性活泼金属，有钝化性

### 钝化

空气中形成了**致密氧化膜**而变为**钝态**；在冷浓硝酸和冷浓硫酸中也会钝化。**Ga**和**In**也有钝化作用

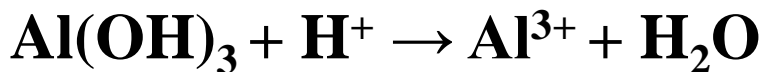
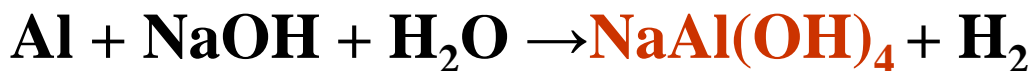
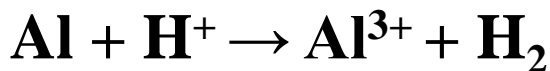
### 与非金属反应

**Ga、In、Tl**均能发生此类反应 p512  
还原性 **B < Al > Ga > In > Tl**



### Al的两性

单质、氧化物、氢氧化物都能与酸、碱反应

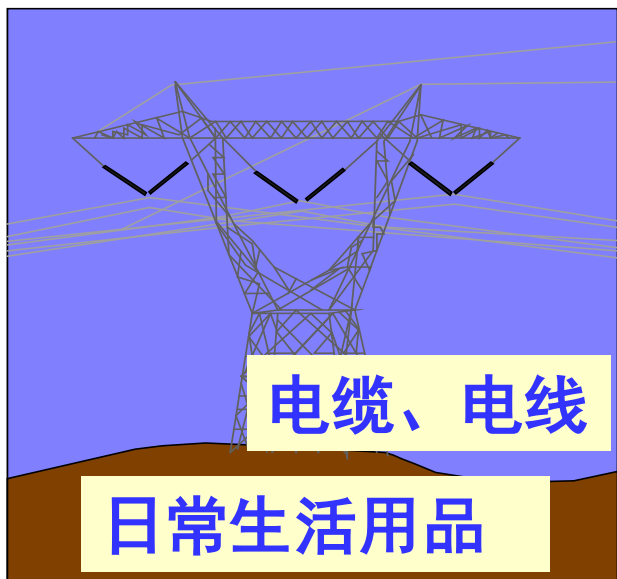


**镓类似铝**。铝比镓更易溶于酸，表现出它的碱性比镓强。



# 用途

铝是银白色、有光泽的轻金属，具有良好的导电性和延展性，广泛用来作**导线、结构材料和器皿**。铝合金**质轻又韧**，用于**飞机制造**。

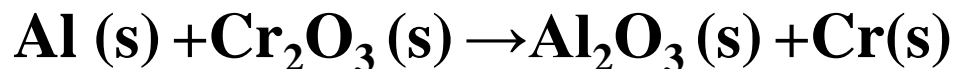


## 金属镓、铟、铊



镓昂贵毒性大镓、铟多用于电子工业。如半导体材料**GaAs**用作**光电管**

铝常被用于还原金属氧化物制备金属——**铝热法**



## 16.2.2 硼族的化合物

### 硼的氢化物--硼烷

- ❖ B和H不能直接化合，但可以通过间接的方法获得一系列的共价硼氢化物。
- ❖ 这类氢化物的物理性质与烷烃相似，故称硼烷。多数硼烷组成是 $B_nH_{n+4}$ 、 $B_nH_{n+6}$ ，少数为 $B_nH_{n+8}$ 、 $B_nH_{n+10}$ 。但最简单的硼烷是 $B_2H_6$ 。
- ❖ 由于硼烷及其衍生物的特殊结构、性质，使硼烷及其有关的碳硼烷化学成为目前化学重要发展领域之一。

#### 命名

$B_2H_6$ ——乙硼烷（ $B_2 \sim B_{10}$  天干：乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸； $B_{11}$ 以上：十一……）

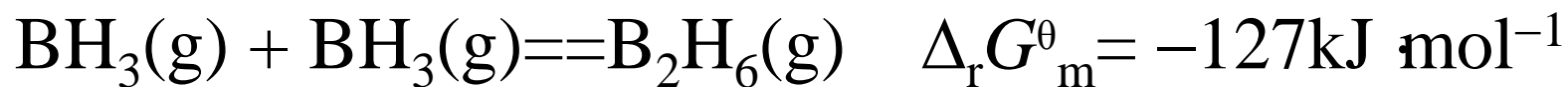
若B数目同，H数目不同： $B_5H_9$ (戊硼烷-9)  $B_5H_{11}$ (戊硼烷-11)



BF<sub>3</sub>存在而 BH<sub>3</sub>不存在？或最简单的硼烷为什么是B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>？

---

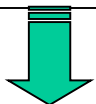
❖ BH<sub>3</sub>之所以不存在是由于B的价轨道没有被充分利用，且配位数未达到饱和，又不能形成稳定的sp<sup>2</sup>杂化态的离域π键，所以



❖ 而BF<sub>3</sub>之所以存在，是因为离域π键Π<sub>4</sub><sup>6</sup>的存在。

# 制备

制备  $\text{B}_2\text{H}_6$



乙硼烷在不同条件下(加热、加氢气)得---其他硼烷

## 化学性质 $\text{B}_2\text{H}_6$

硼烷多数有毒、有气味、不稳定

1. 剧毒 空气中允许的最高浓度 (  $10^{-6}$ , ppm )

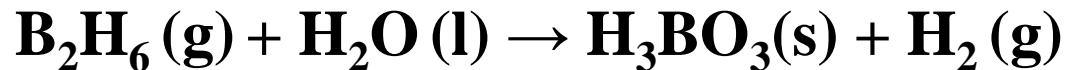
$\text{COCl}_2$ (光气) 1ppm    $\text{HCN}$ (氰化氢) 10 ppm    $\text{B}_2\text{H}_6$  0.1ppm

2. 空气中易燃  $\text{B}_2\text{H}_6$ 会出现自燃



高能—理想的火箭燃料，毒性、贮存被放弃

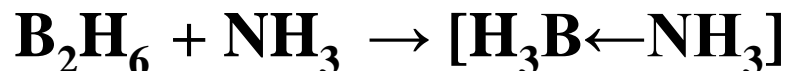
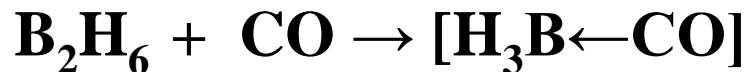
### 3. 易水解



$$\Delta_r H_m = -509 \text{ kJ mol}^{-1}$$

强烈放热，可作水下火箭燃料

### 4. 加合性（缺电子化合物）



### 5. 合成硼氢化锂

$\text{B}_2\text{H}_6$ 与LiH反应，能生成比 $\text{B}_2\text{H}_6$ 的还原性更强的硼氢化锂



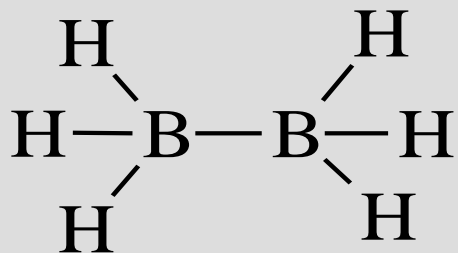
其它硼烷的性质      多数有毒、有气味、不稳定

# 硼烷分子结构

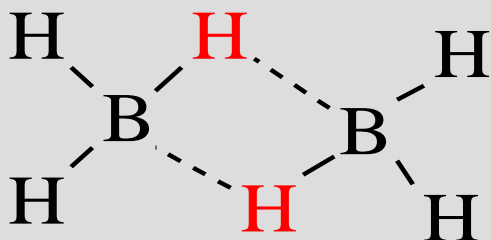
如：乙硼烷 $B_2H_6$

价电子数： $3 \times 2 + 1 \times 6 = 12$

结构特点：缺电子化合物

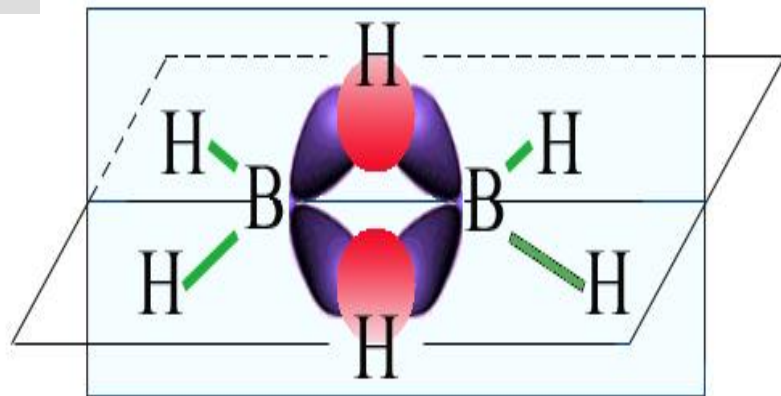


没电子键？

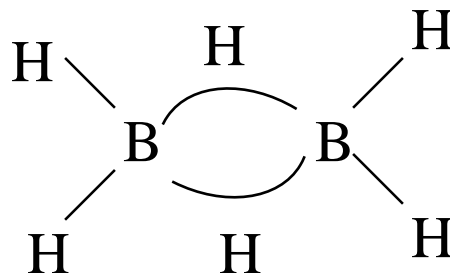


氢键？

根据实验，推测出如下结构：  
在乙硼烷中的**不同H原子在不同的平面上**，且H原子与硼原子形成了**2个B-H-B三中心二电子键**——“**氢桥键**”



记作



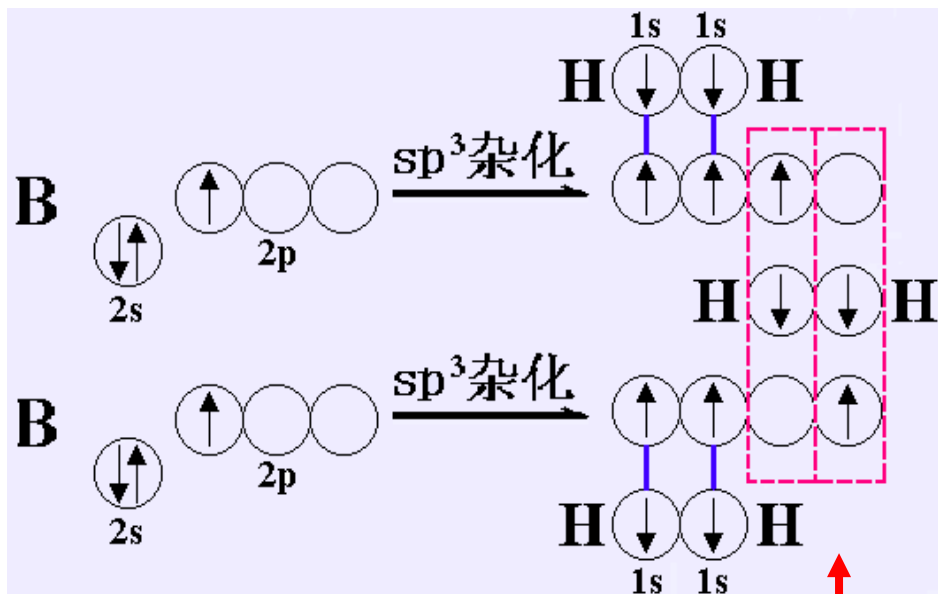
# 氢键和氢桥键有什么不同？

	氢键	氢桥键
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(～分子间力近)	较大(<正常共价键)
H 连接的原子	电负性大，半径小的原子， 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

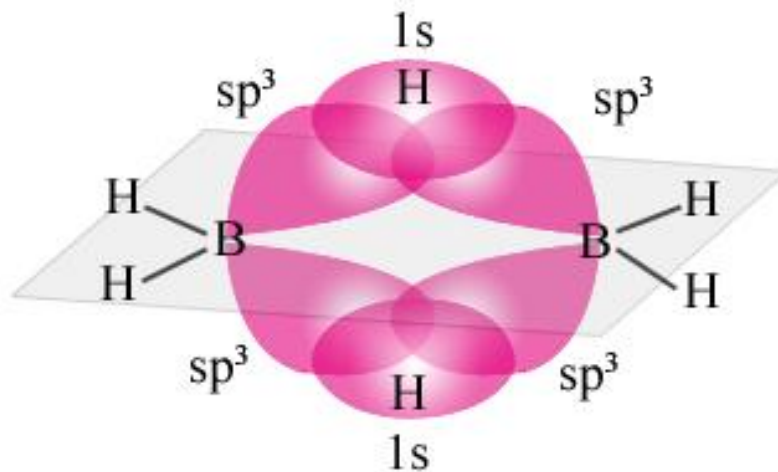
## 乙硼烷的成键

四个**B-H**  
**2c-2e**键在同一  
水平面上；

两个**3c-2e**  
键位于水平面上  
下与水平面垂直。



两个**3c-2e**键





# 在各种硼烷中呈现五种成键情况

1. 2c-2e B-H键



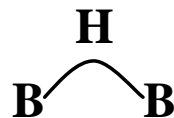
正常 $\sigma$ 键

2. 2c-2e B-B键



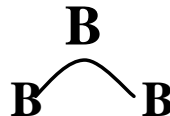
正常 $\sigma$ 键

3. 3c-2e 氢桥键



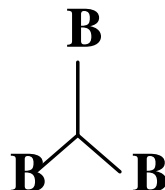
缺电子键

4. 3c-2e 硼桥键(开放式)



缺电子键

5. 3c-2e 封闭式硼键

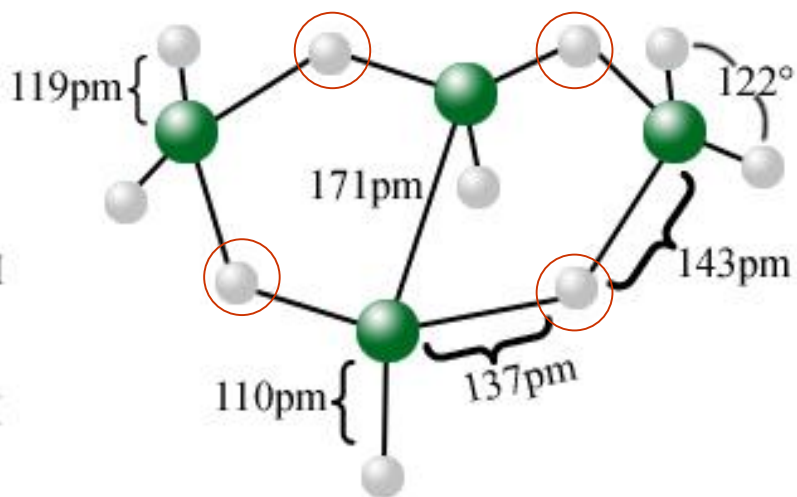


缺电子键



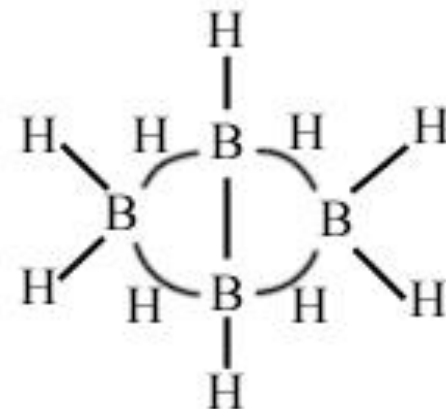
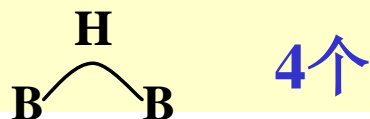
1957-59, Lipscomb.W.N提出了解决硼氢化物的“**三中心键理论**”，获得了巨大的成功，荣获1976年Nobel化学奖。

# $B_4H_{10}$ 分子结构

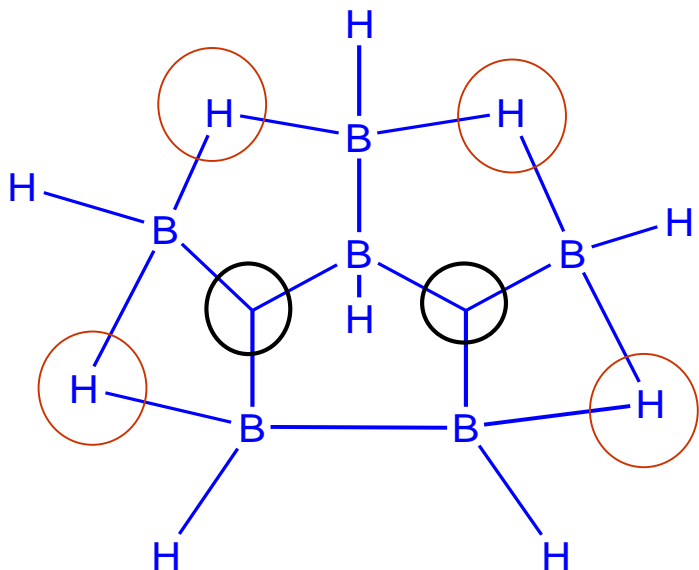


**B—H键 4个**

**B—B键 1个**



## $B_6H_{10}$



► 硼烷的结构虽然复杂，但可以归纳为**闭式、巢式和网式**。

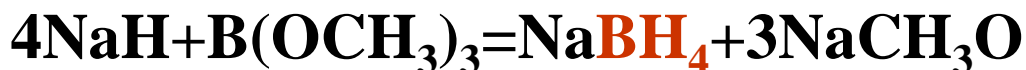
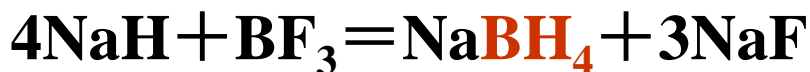
其中巢式和网式分别相当于闭式削去**部分顶角**；如何判断？

► 化学性质：**闭式最稳定**，巢式较稳定，网式最不稳定。

## 硼氢配合物

$\text{BH}_3$ 是不存在的，因为B的空d轨道容易接受电子对，它与H $\cdot$ 离子结合形成的 $\text{BH}_4^-$ 盐称为**硼氢配合物**

### 制 备



### 性质—— 强还原性

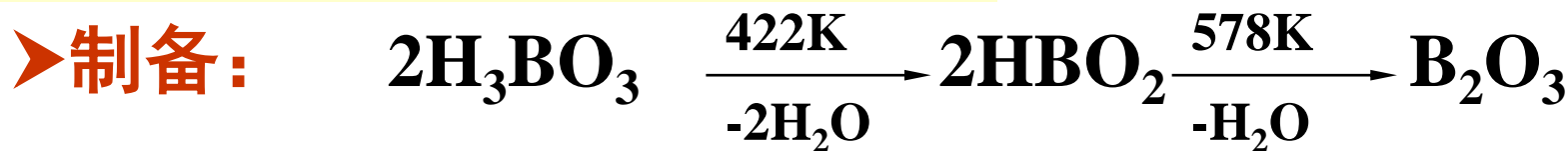
在硼氢化物中，**H的氧化数为-1**， $\text{BH}_4^-$ 离子半径大，所以它是比硼烷还原性更强的还原剂，特别是在有机反应中具有选择性（如 $\text{NaBH}_4$ 只还原醛、酮和酰氯类），且用量少，操作简单，对温度无特殊要求，副反应少等优点。

另外 $\text{LiBH}_4$ 具有很高的燃烧热，可作为火箭燃料（因剧毒和贮存不便而放弃）。

## 16.2.3 硼和铝的含氧化合物

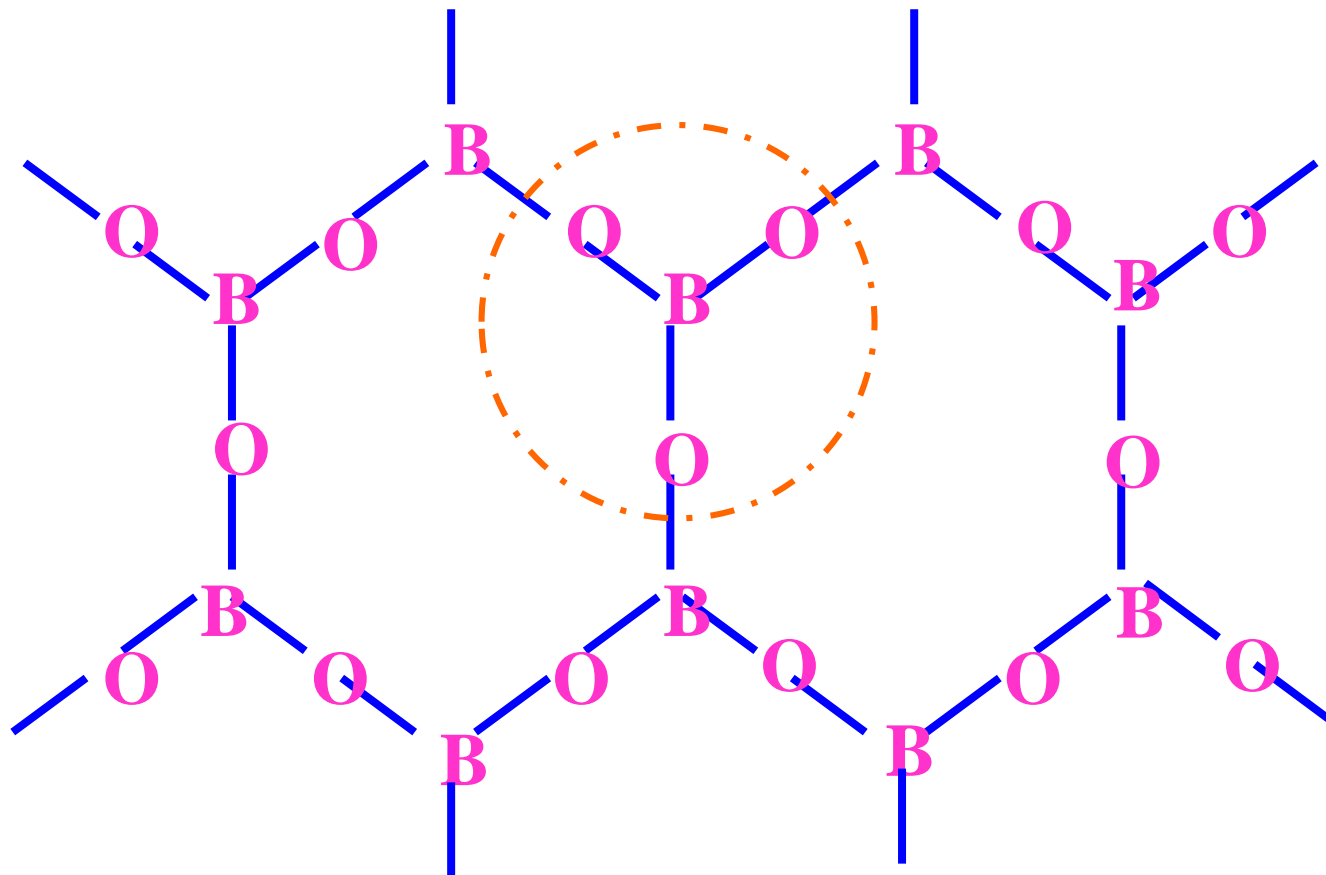
### 一、硼的含氧化合物

#### 1. $B_2O_3$ ——硼最重要的化合物



➤结构:

结晶 $B_2O_3$   
具有片层  
结构



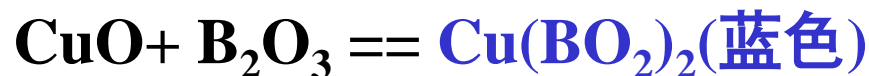
# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>性质

## 易溶于水

$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{BO}_3$  所以它是吸水剂

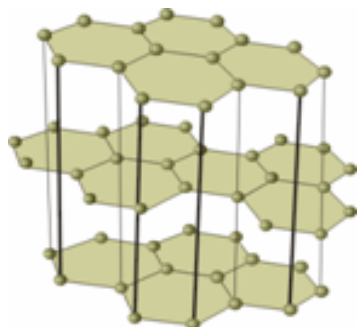
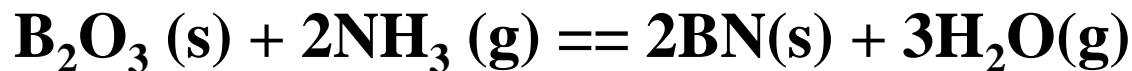
## 硼珠试验

熔融B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能溶解许多金属氧化物，生成具有特征颜色的偏硼酸盐玻璃。



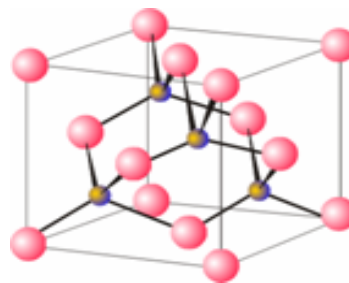
## 与NH<sub>3</sub>反应

在500℃生成(BN)<sub>n</sub>，与石墨结构相似。——p416



六方氮化硼

BN是白色难溶(白石墨)的耐高温物质，但BN没有自由电子，所以是良好的绝缘体。



立方氮化硼

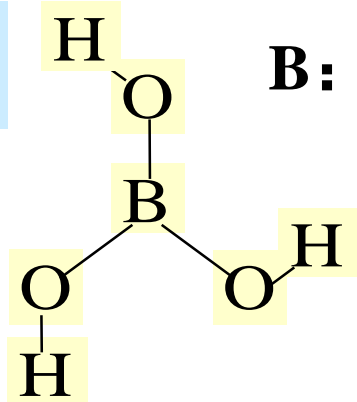
在高温高压下六方转化为立方BN，硬度超过金刚石  
磨料, 坩埚材料

## 2. 硼酸

### ❖ 制备

强酸+硼酸盐各种形式——  
**结晶出硼酸**少见的固体酸


### ❖ 结构



B:  $sp^2$ 杂化



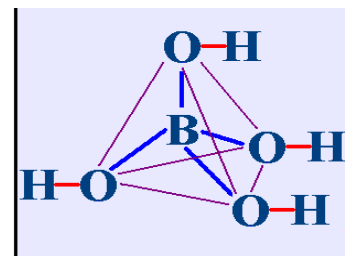
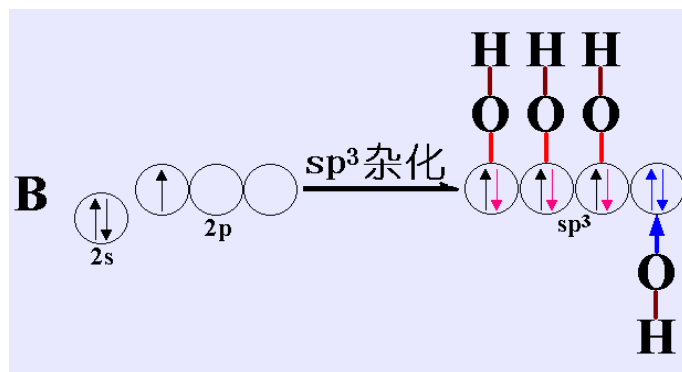
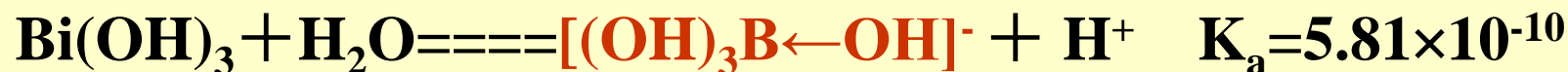
呈片状晶体结构，OH间以**氢键**连接。在冷水中溶解度小，在热水中溶解度增大--**为什么?**。

- 
1. 可通过水溶液中重结晶的方法提纯
  2. 说明它含有氢键。

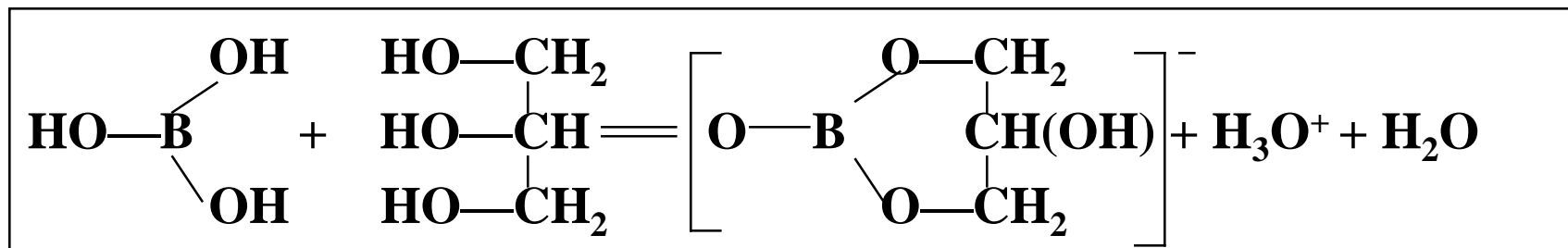
## 性质

### ① 酸性

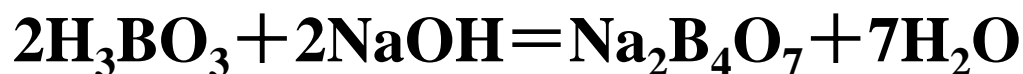
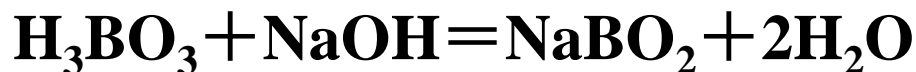
硼酸是一元弱酸，其酸性并不是本身电离出  $\text{H}^+$ ，而是靠B从水中夺取  $\text{OH}^-$ ，使水电离出  $\text{H}^+$



如果在溶液中加入多元醇 (如甘油或甘露醇)，可使酸性增强，可用滴定法测定硼含量。

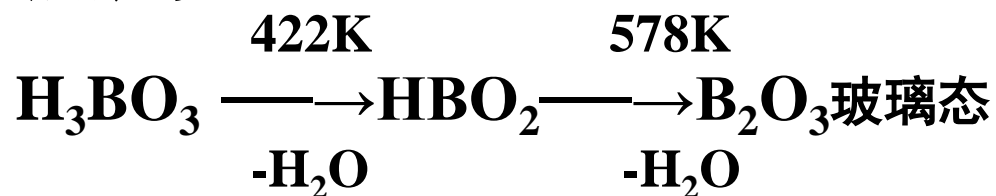


硼酸与强碱反应生成偏硼酸盐，碱性较弱时生成四硼酸盐

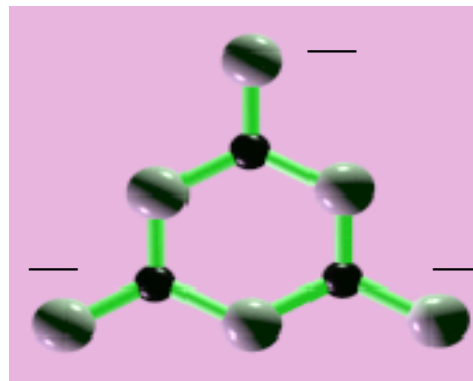
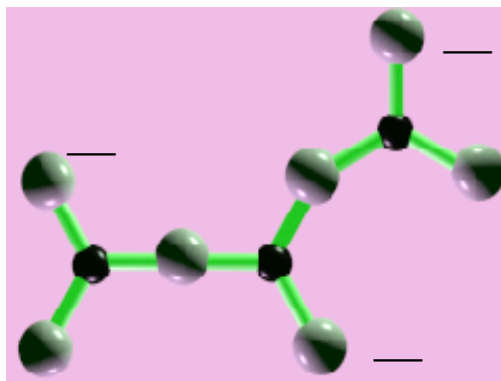


## ② 热稳定性

加热脱水：

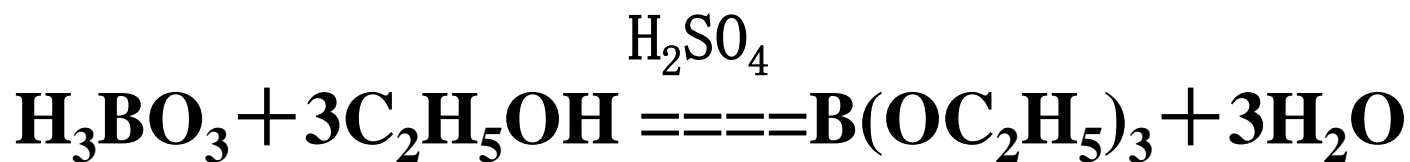


偏硼酸是多硼酸， $\text{HBO}_2$ 是它的最简式，偏硼酸根的组成为 $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ ，其结构仍是 $\text{BO}_3$ ，它通过角顶原子相互连结成链状或环状结构。





### ③与醇作用硼酸酯



硼酸酯具有挥发性，与乙醇一起燃烧时产生绿色的火焰，据此可以鉴别硼化合物。



### ④ 缩合反应

与硅酸相似，硼酸也容易缩合成链状或环状多硼酸

$x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，分子中存在有两种基本结构单元，平面三角形的 $\text{BO}_3$ 和四面体的 $\text{BO}_4$ ，如四硼酸根的结构，它的化学式应是 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 。

### 3. 硼酸盐

多数金属的硼酸盐是不溶于水的，最常用的可溶性硼酸盐是四硼酸钠，俗称硼砂，化学式为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

基本结构单元： $\text{BO}_3$ 和 $\text{BO}_4$  p518

#### 硼砂

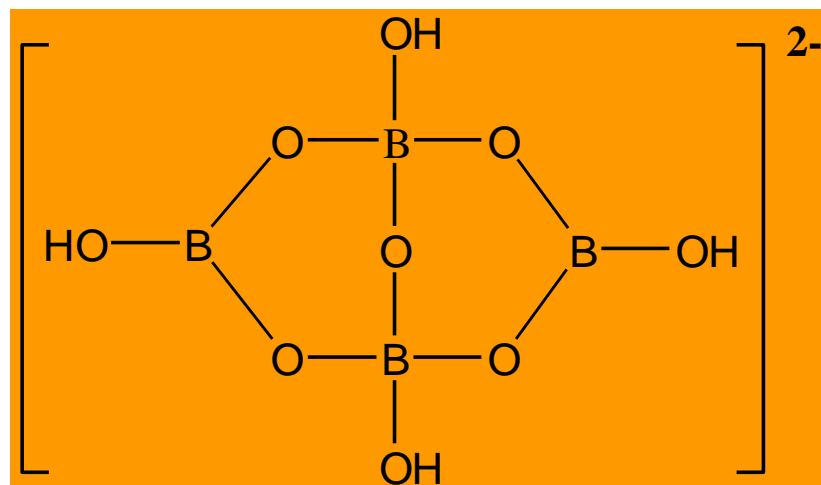
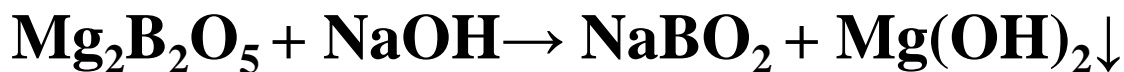
化学式 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

习惯 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 表示

无色透明晶体，空气中易风化

#### 硼砂的制备

用浓碱分解硼镁矿，再通 $\text{CO}_2$ 酸化，结晶得到：

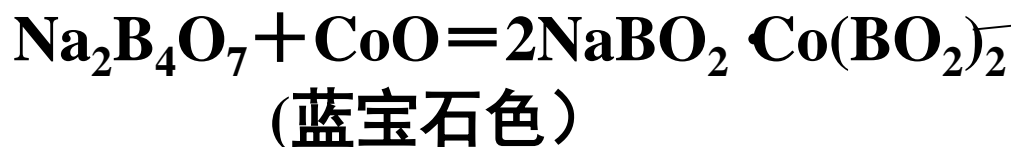


## 硼砂的性质

①硼砂为白色晶体，在干燥空气中容易风化，加热失水：

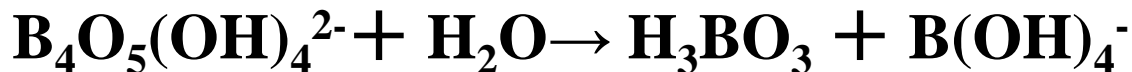


### ②硼砂珠试验



与 $\text{B}_2\text{O}_3$ 一样可溶解某些金属氧化物，形成特征颜色，用于鉴定金属离子

### ③水解



水解产物 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 可以抗碱； $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 可以抗酸。0.01M的硼砂溶液，其 $\text{pH}=9.18$ 。硼砂溶液是一种常用的缓冲溶液，也常用于作基准物标定溶液的酸浓度

## 过硼酸钠

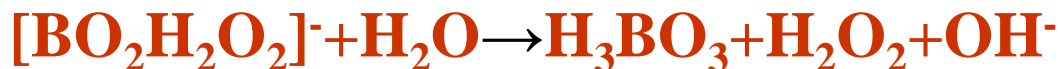
硼酸盐与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应或硼酸与金属过氧化物反应可得到过硼酸盐，常见的是过硼酸钠：



注意：

$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  也写成： $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，硼的氧化数并非+5，而是+3，其中有一个过氧键  $\text{O}-\text{O}$ 。

因此它具有强氧化性，水解时放出 $\text{H}_2\text{O}_2$ ：



用于漂白羊毛、丝、革、象牙等；洗衣粉中增白剂



## 二、铝的含氧化合物及其盐

### 1、氧化铝

#### 两种主要变体

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)

硬度大，密度大

熔点高，不溶于酸

化学性质稳定

可作高硬质材料

耐磨材料和耐火材料

由铝和氧气燃烧或高温灼烧 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 得到

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (活性氧化铝)

硬度小，质轻；

不溶于水，溶于酸和碱

在铝金属表面形成的氧化铝，是一层致密的保护层，但它溶于酸和碱，因此铝制品不能用于存放酸或碱性物质。

转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ——具有离子传导能力，用于作钠—硫蓄电池的电解质，这种电池蓄电量，具有广阔的应用前景。

刚玉中含微量  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr(III)} \text{ —— 红宝石} \\ \text{Fe(II)、Fe(III)、Ti(IV)} \\ \text{—— 蓝宝石} \end{array} \right.$



蓝宝石是除红色以外的刚玉族宝石，包括蓝色、黄色、绿色、无色、粉红色。

红宝石和蓝宝石都属于  
贵重宝石

## 2、氢氧化铝

### 制备

➤在铝酸盐溶液中通入 $\text{CO}_2$ , 得到晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$



(白色)

➤在铝(III)盐溶液中加入氨水或适量碱, 得到凝胶状含水量不定的水合氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 通常也写成 $\text{Al}(\text{OH})_3$

### 性质

➤难溶于水

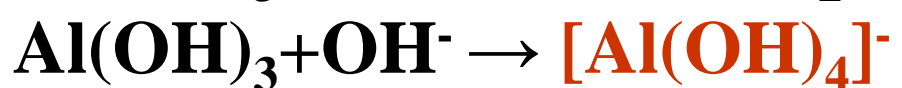
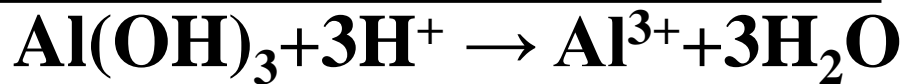
➤两性

溶于酸

溶于碱

经光谱实验证实:

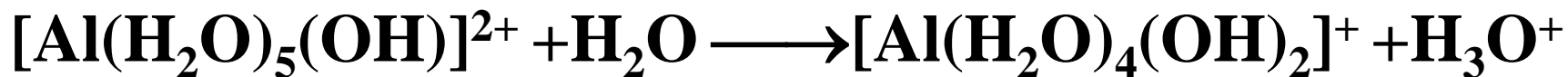
溶液中不存在 $\text{AlO}_2^-$  或  $\text{AlO}_3^{3-}$



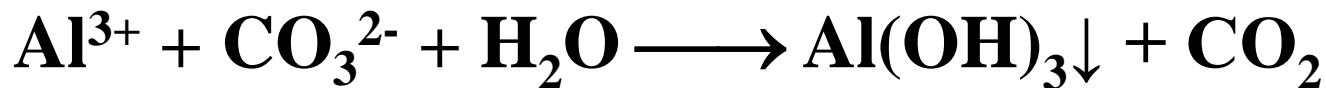
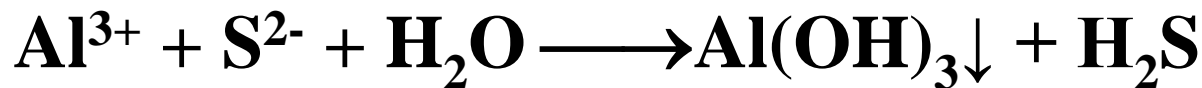
### 3. 铝盐

铝盐的突出性质就是水解性

强酸的铝盐在水中部分水解



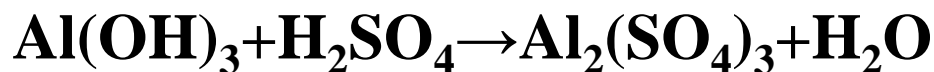
弱酸的铝盐在水中完全水解





## 4.硫酸铝和明矾

### 硫酸铝的制备



硫酸铝晶体为  
无色针状结晶  
( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )

### 明 矾



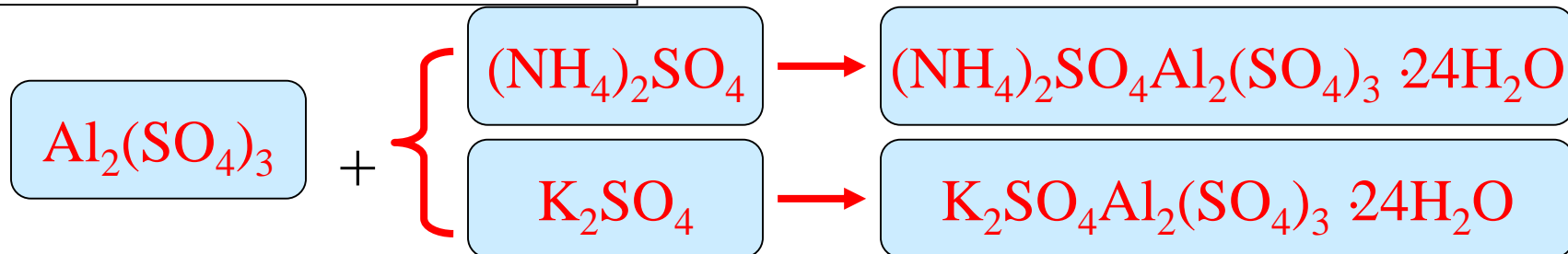
硫酸铝易与一些半径大的一价阳离子硫酸盐形成矾。

其通式为  $\text{M}_2\text{SO}_4$



( $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$ )

铝钾矾俗称明矾，是无色晶体。硫酸铝或明矾易溶于水， $\text{Al}^{3+}$ 在水中水解形成的碱式盐到  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的胶状沉淀均有吸附和凝聚作用，因此硫酸铝和明矾被用作净水剂或絮凝剂。



# 16.2.4 硼族元素的卤化物

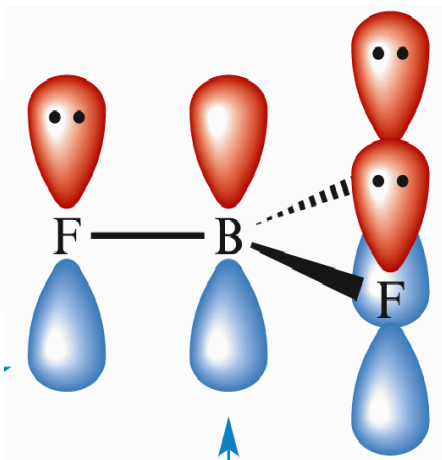
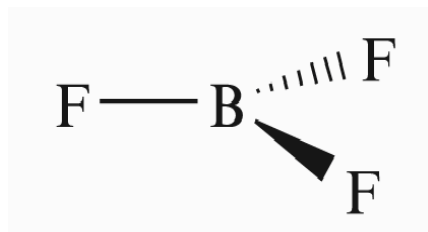
## 1、硼的卤化物

### ❖ 制备

由硼直接同卤素反应可得卤化硼：



### ❖ 结构



$\text{BX}_3$  能稳定存在——形成  $\text{P-P} \pi$  键，  
弥补其缺电子性。

$\text{BH}_3$  不能稳定存在——H 原子没有  
电子对。

键长/pm	B—F	B—Cl	B—Br
计算值	152	187	199
实测值	130	175	187

实测键长短于计算值——

$\Pi_4^6$  键 Cl、Br 弱，I 可忽略

但是：它容易受到路易斯碱的进攻而发生反应  
有机反应的重要催化剂

$\text{BX}_3$ 的主要性质是与路易斯碱  
(常可作为有机反应的催化剂)



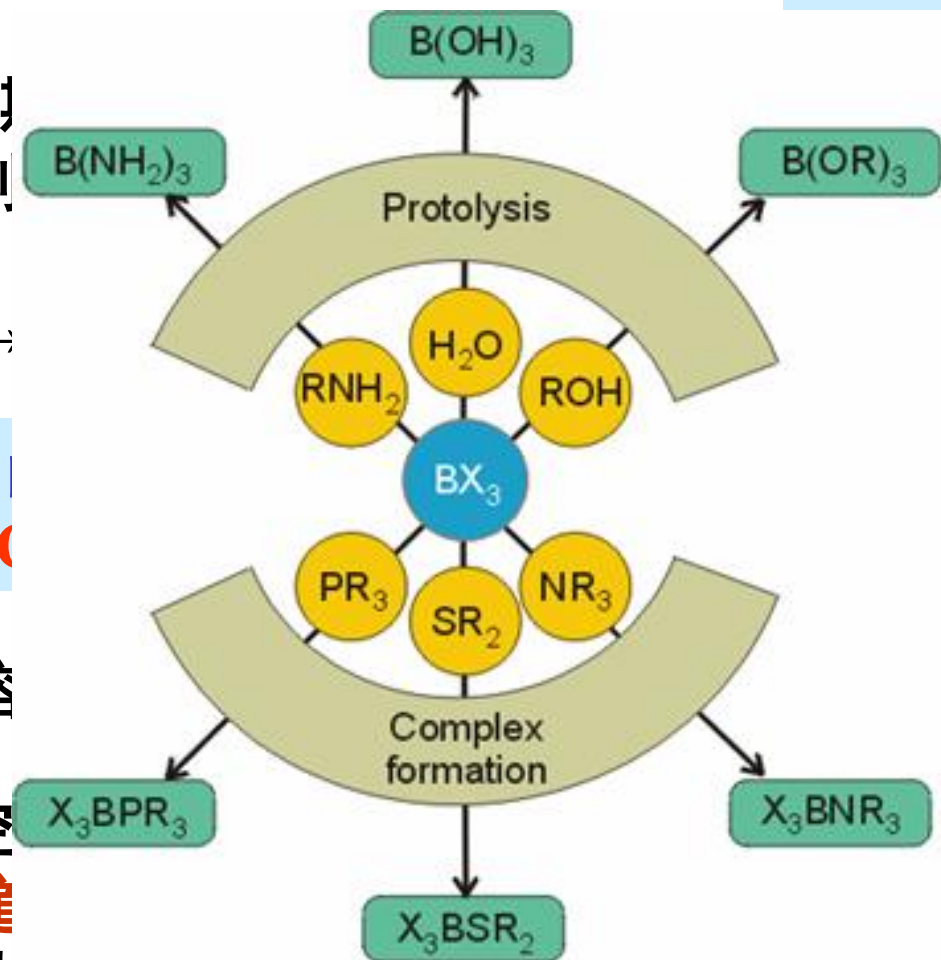
❖ 三卤化硼在潮湿的空气中冒烟水解

与  
 $\text{SiCl}_4$

?? : 卤化硼和卤化硅都容

1. 中心原子都有可利用的空  
子中, **B原子还有空的P轨道**  
因此它们都容易接受水的进攻而发生水解。

2. 中心原子可利用的空轨道受到水进攻后, 削弱了**B-Cl**或**Si-Cl**  
键的强度, 因而**Cl**逐一被**—OH**取代, 最终的水解产物是它们的含氧酸。



道。

# 氟硼酸——强酸(仅存在于溶液中)

BF<sub>3</sub>水解的特殊性



## 制备

BF<sub>3</sub>水解法



## 性质

与H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>类似，氟硼酸也是HBF<sub>4</sub>是强酸，在氟硼酸盐溶液中，BF<sub>4</sub><sup>-</sup>离子可发生部分水解



因此碱金属的氟硼酸盐溶液呈酸性



判断下列反应的产物并写出化学方程式：

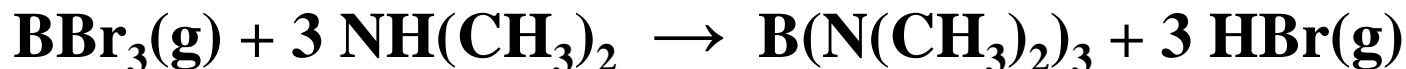
1.  $\text{BF}_3$  与过量  $\text{NaF}$  在酸性水溶液中的反应；
2.  $\text{BCl}_3$  与过量  $\text{NaCl}$  在酸性水溶液中的反应；
3.  $\text{BBr}_3$  与过量  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  在烃类溶剂中的反应。

1.  $\text{BF}_3$  是硬 *Lewis* 酸，对  $\text{F}^-$  (硬的中强碱) 具有较高的亲和力，反应形成配合物： $\text{BF}_3(\text{g}) + \text{F}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{BF}_4]^-(\text{aq})$

2. 发生水解，而不是与  $\text{Cl}^-$  配位：



3.  $\text{BBr}_3$  发生质子转移形成  $\text{B}-\text{N}$  键：

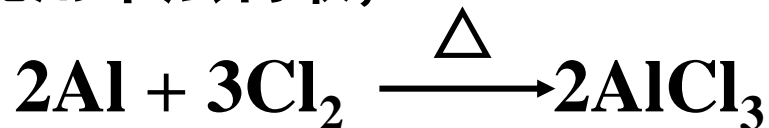


氯化物的熔点最高1564K—离子晶体，其它卤化物是以共价键为主—共价化合物

## 2. 铝的卤化物

### 无水三氯化铝的制备

只能用干法制取，？



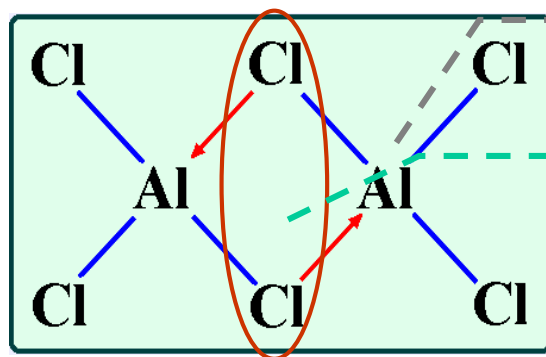
水溶液中析出来的氯化铝是 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，由于 $\text{Al}^{3+}$ 的极化能力很强，不能用加热的方法使它脱水。

### 性质

❖ 无水 $\text{AlCl}_3$ 在水中发生水解，在潮湿空气中因强烈水解而冒烟

❖ 无水 $\text{AlCl}_3$ 溶于有机溶剂

❖ 常温下纯 $\text{AlCl}_3$ 为无色晶体  
气态 $\text{AlCl}_3$ 为双聚分子



Al  $\text{sp}^3$ 杂化

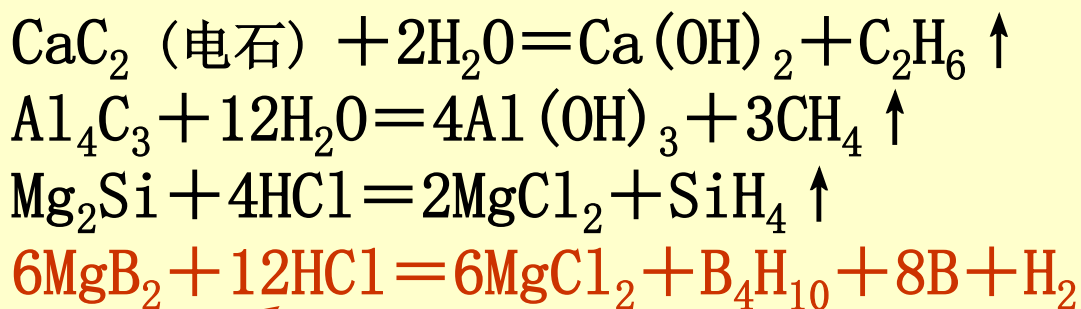
2个Cl原子位于平面两侧

### 3. 硼族卤化物比较

- ❖ **三卤化硼**都是共价化合物，其熔、沸点均较低，并有规律地随着F、Cl、Br、I的顺序而逐渐增高。在室温下， $\text{BF}_3$ 和 $\text{BCl}_3$ 是气体， $\text{BBr}_3$ 是液体， $\text{BI}_3$ 是固体。
- ❖ **铝的卤化物**中以 $\text{AlCl}_3$ 为最重要。在 $\text{AlCl}_3$ 分子中铝原子是缺电子原子，因此， $\text{AlCl}_3$ 是典型的路易斯酸，表现出强烈的加合作用倾向。三氯化铝在气态及非极性溶剂中以共价的双聚分子 $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 形式存在。氯桥
- ❖ 硼族元素三价化合物的稳定性，随Ga、In、Tl的次序减弱。硼、铝只有三价化合物稳定；Ga、In有三价和一价；Tl一价更稳定， **$\text{TlBr}_3$ 、 $\text{TlI}_3$** 不存在， $\text{Tl}^+$ 性质与 $\text{Ag}^+$ 类似，能与卤素离子形成沉淀（不溶于氨水）。
- ❖  **$\text{GaCl}_2$ 反磁性**—— $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$       $\text{InCl}_2$ —— $\text{In}[\text{InCl}_4]$

## 1、离子型化合物

活泼金属与C、Si、B形成离子型化合物，它们的主要性质是容易与水或酸反应生成相应的氢化物。



- 注意：**
- 1) 由于 $\text{Mg(OH)}_2$ 是难溶物，因此它的化合物要用酸溶解
  - 2) 金属硼化物一般不符合正常化合价要求。
  - 3) B是缺电子原子,它水解时产物不是 $\text{BH}_3$ ，而是 $\text{B}_2\text{H}_6$ 或高硼烷



## 2. 金属型化合物

A这类化合物实际上是一种合金，非金属原子填充在金属的晶格孔穴内，从而改变了金属的某些物理性质，如导电性增强，熔点高，硬度大，抗腐蚀等优点。

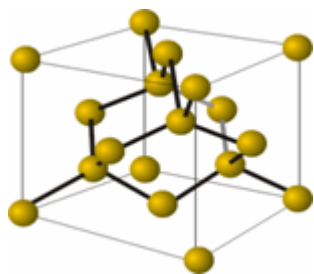
## 3. 共价型化合物

原子晶体，如SiC、BN、B<sub>4</sub>C等，其特点是硬度大，熔点高，化学惰性，用于作耐高温和耐磨材料。

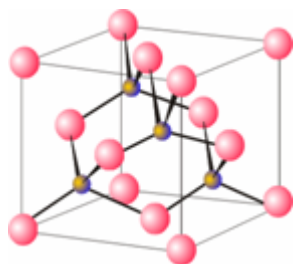
### ? 等电子物种

❖无机苯B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>类似苯C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>结构、性质相似，但比苯活泼

❖立方氮化硼与金刚石

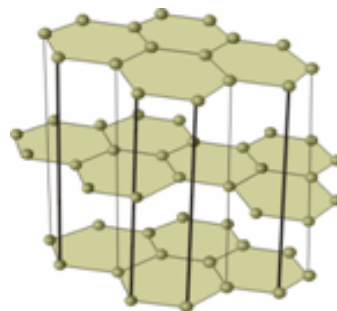


金刚石



立方氮化硼

❖石墨和六方氮化硼



结构差别：  
是石墨层层间C位置错开  
氮化硼层层投影一致



## 特种陶瓷——BN原子晶体，用途广泛。设计制备??

考虑：❖反应的热力学自发性 ( $\Delta_r G^\theta_{298}$ 和 $\Delta_r G^\theta_T$ )；  
❖反应速率(活化能大吗?)      ❖产物纯度(易分离吗?)  
❖原料、能耗、产备成本。

①  $2\text{B}_{(s)} + \text{N}_{2(g)} = 2\text{BN}_{(s)}$   $\Delta_r G^\theta_{298} < 0$ , 自发，但 $\text{B}_{(s)}$ 原子晶体， $\text{N}\equiv\text{N}$ 键能大，反应活化能大，反应速率小，且 $\text{B}_{(s)}$ 与 $\text{BN}_{(s)}$ 不易分离。不实用。

②  $\text{BCl}_3(g) + \text{NH}_3(g) = \text{BN}_{(s)} + 3\text{HCl}(g)$   $\Delta_r G^\theta_{298} = -117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
自发， $K = 3.56 \times 10^{20}$ ，反应物均为气态，反应速率大；产物易分离、提纯，是实用的好方法。

③  $\text{B}_2\text{O}_3(s) + 2\text{NH}_3(g) = 2\text{BN}(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$   $\Delta_r G^\theta_{298} = 74.78 \text{ kJ mol}^{-1}$   
298K，非自发，但 $\Delta_r S^\theta_{298} > 0$ ，是“熵驱动”的反应  
由吉-赫方程得 $T = \Delta_r H^\theta / \Delta_r S^\theta > 773 \text{ K}$ ，自发，通过增大 $p$  ( $\text{NH}_3$ )及排放 $\text{H}_2\text{O}(g)$ ，可使反应在~1073K进行。该反应原料( $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NH}_3$ )易得，工业可行。

# 铝和铍的相似性

1、标准电极电势相近,都是活泼金属:

$$\varphi^{\theta}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.706\text{V} \quad \varphi^{\theta}(\text{Be}^{2+}/\text{Be}) = -1.85\text{V}$$

2、都是亲氧元素, 金属表面易形成氧化物保护膜, 都能被浓  $\text{HNO}_3$  钝化。

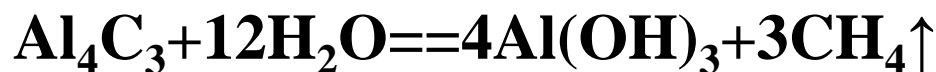
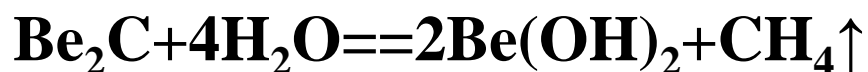
3、均为两性金属, 氢氧化物也呈两性。

4、氧化物  $\text{BeO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  都具有高熔点、高硬度。

5、 $\text{BeCl}_2$  和  $\text{AlCl}_3$  都是缺电子的共价型化合物, 通过桥键形成聚合分子。

6、铍盐、铝盐都易水解, 溶液显酸性。

7、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  像  $\text{Be}_2\text{C}$  一样, 水解时产生甲烷:



但两者在人体内的生理作用极不相同。人体能容纳适量的铝, 但不能有一点铍, 吸入少量的  $\text{BeO}$ , 就有致命的危险。



为什么说硼酸是一元弱酸，Al、Ga、In、Tl的酸碱性如何？

---

$\text{H}_3\text{BO}_3$ 是一元弱酸， $K_a=5.81 \times 10^{-10}$ ，它在溶液中所显的弱酸性是由于加合了来自 $\text{H}_2\text{O}$ 分子中 $\text{OH}^-$ ，而不是它本身给出质子，所以 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 是一个典型的路易斯酸。

铝酸的 $K_a=2.0 \times 10^{-11}$ ，是比 $\text{Ga}(\text{OH})_3$  ( $K_a=1.4 \times 10^{-7}$ ) 更弱的酸， $\text{In}(\text{OH})_3$ 仅能溶于强的浓碱中生成铟酸盐，而 $\text{TlOH}$ 则是强碱，其强度与 $\text{NaOH}$ 差不多。