

第九章

非过渡 金属元素

无机化学

第九章 非过渡金属元素

✿ 9.1 碱金属和碱土金属

✿ 9.2 铝分族金属

✿ 9.3 锆分族金属

✿ 9.4 铋分族金属

✿ 9.5 铜族金属

✿ 9.6 锌族金属

无机化学

9.3 锺分族金属

★ 9.3.1 锺分族金属基本性质

★ 9.3.2 锺分族金属单质

★ 9.3.3 锺分族化合物

9.3.1 锗分族金属基本性质

无机化学

主 编 章伟光

副主编

万霞

万霞

锗分族金属指IVA族的Ge、Sn、Pb元素，位于元素周期表的p区，价电子构型是 ns^2np^2 。锗分族金属活泼性属中等偏弱，从Ge到Pb逐渐增强。锗、锡、铅都能生成两类氧化物和氢氧化物。

9.3.2 锗分族金属单质

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 存在与冶炼



锗石



硫银锗矿

光
英
万



锡石



方铅矿



白铅矿

科学出版社

2. 单质性质

(1) 单质的物理性质



单质的熔沸点和硬度

名称	Ge	Sn	Pb
熔点/K	1210	505.0	600.7
沸点/K	3103	2533	2013
硬度(莫氏)	6.25	1.5-1.8	1.5
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.38	(a)7.285	11.3437

(2) 单质的化学性质

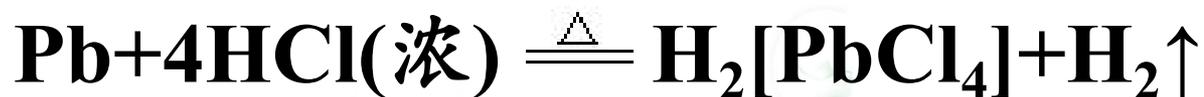
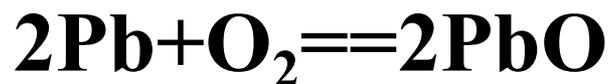
21世纪高等院校教材

无机化学

	Ge	Sn	Pb
空气	不反应	不反应	表面产生一层氧化铅或碱式碳酸铅膜
水	不反应	不反应	有氧存在时缓慢生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$
HCl	不反应	与稀酸反应慢,与浓酸反应生成 SnCl_2	有反应,但因生成微溶的 PbCl_2 覆盖在Pb表面,反应中止

	Ge	Sn	Pb
H_2SO_4	与稀酸不反应,与浓酸反应生成 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$	与稀酸难反应,与热的浓硫酸反应得 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	与稀硫酸反应,因生成难溶的 PbSO_4 覆盖层,反应中止.但易溶于热的浓硫酸,生成 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$
HNO_3	与浓酸反应得白色 $\text{xGeO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$ 沉淀	与浓酸生成白色 $\text{xSnO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$ 沉淀(β 锡酸)与冷稀 HNO_3 反应,生成 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$	与稀 HNO_3 反应得 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.因 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 不溶于浓 HNO_3 ,Pb 不与浓 HNO_3 反应
NaOH	生成 Na_2GeO_3 , 放出 H_2	反应慢,生成亚锡酸盐,放出 H_2	反应慢,生成亚铅酸盐,放出 H_2

相关反应如下:



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

问题

9-32: Pb的金属活泼性排在H之前,为什么不能溶于稀HCl和稀H₂SO₄以及浓HNO₃中,却能溶于弱酸醋酸中?如果改为浓HCl和浓H₂SO₄以及稀HNO₃,结果又如何

?

9-33: 为什么Sn与HCl作用生成SnCl₂,而Sn和Cl₂作用,即使Sn过量也生成SnCl₄?

[已知: $E^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.138\text{V}$,

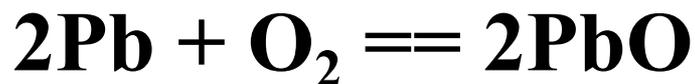
$E^\theta(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}) = 0.0065\text{V}$, $E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$,

$E^\theta(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151\text{V}$]

?



解:Pb在稀HCl和稀H₂SO₄以及浓HNO₃中不溶是因为生成的产物PbCl₂,PbSO₄,Pb(NO₃)₂难溶于酸中,包覆在Pb表面,阻止了反应的进行.而能溶于醋酸中是因为Pb(CH₃COO)₂易溶于水.



而在浓HCl,浓H₂SO₄和稀HNO₃中铅均会溶解.因为在浓HCl中生成H₂[PbCl₄]配酸,可溶于酸中.浓H₂SO₄中形成可溶的Pb(HSO₄)₂,反应可继续进行.产物Pb(NO₃)₂可溶于稀硝酸而不能溶于浓硝酸.



解:因 $E^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) > E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$,而 $E^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) < E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn})$,所以Sn与HCl作用只能得到 SnCl_2 .

因 $E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 值均大于 $E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn})$ 和 $E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$,即均可反应,但一般是电动势越大,反应向右进行趋势越强,即生成 SnCl_2 的趋势更强.而产物 SnCl_2 又可继续与 Cl_2 反应最终生成 SnCl_4 .虽然反应: $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}$ 理论上可自发向右进行,但因是非均相反应,速度很慢,所以即使Sn过量,其主要产物仍是 Sn^{4+} .



9.3.3 锗分族化合物

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 氧化物和氢氧化物

(1) 氧化物

表9-7 锗, 锡, 铅 氧化物性质比较

	MO_2	颜色与状态	MO	颜色与状态
酸性增强 ↑	GeO_2	白色固体	GeO	黑色固体
	弱酸性		两性	
	SnO_2	白色固体	SnO	黑色固体
	两性偏酸性	两性略偏碱性		
	PbO_2	棕黑色固体	PbO	黄或黄红色固体
	两性略偏酸性		两性偏碱性	

← 酸性增强

1) 氧化亚锡、氧化锡

氧化亚锡 SnO 是一种具有高度光泽的结晶物,主要用作还原剂。

氧化锡 SnO_2 ,难溶于水、醇、稀酸和碱液,能溶于浓硫酸或浓盐酸,与强碱共熔可生成锡酸盐。 SnO_2 的非整比化合物是n型半导体材料,用于制造半导体气敏元件。

2) 铅的氧化物

A. 一氧化铅



黄丹

PbO(红)

PbO俗称“密陀僧”，它有两种变体：

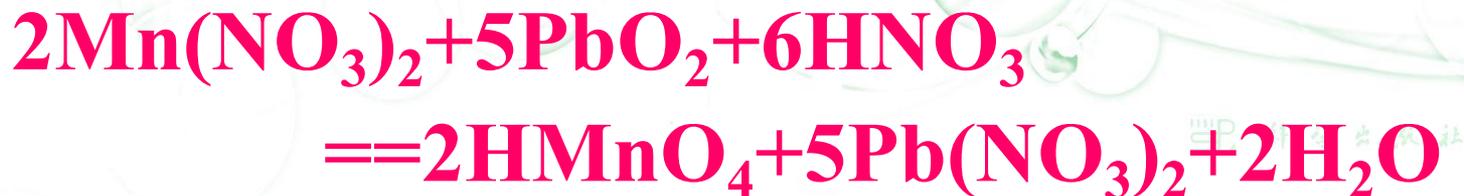
黄色(正交晶体)水中煮沸变为红色(四方晶体，常温下稳定)。为两性偏碱，较难溶于碱。

B. 二氧化铅

PbO₂



PbO₂是两性偏酸，是**最强氧化剂**，典型反应有：



无机化学

主 编 章伟光

强氧化性



PbO_2 制备必须在碱性介质中进行.可在碱性介质中由 Pb^{2+} 盐与 NaClO 反应得到或用熔融的 KClO_3 氧化 PbO 制得.



问题

9-34: PbO_2 为最强氧化剂, 请写出其与 Mn^{2+} 的反应. 为什么该反应必须在酸性介质中进行? 而介质, 是用 HNO_3 好还是用 HCl ? 说明理由. 如果 Mn^{2+} 过量, 会有什么现象? 为什么?

[已知: $E^\theta(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})=1.46 \text{ V}$; $E^\theta(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.51 \text{ V}$; $E^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})=1.23 \text{ V}$; $E^\theta(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)=1.68 \text{ V}$]

9-35: 为什么 PbF_4 可稳定存在, 而 PbBr_4 和 PbI_4 却尚未制得?



解： Pb^{4+} 具有强氧化性，而 X^- 具有还原性，且 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{F}^-$ ，除 F^- 还原性弱不能与 Pb^{4+} 反应外，其它的 X^- 均与 Pb^{4+} 发生氧化还原反应，所以 PbF_4 可稳定存在而 PbBr_4 和 PbI_4 尚未制得。



C. 四氧化三铅



Pb_3O_4 俗名“铅丹”或“红丹”，其真实结构为 $\text{Pb}_2[\text{PbO}_4]$ 而非 $2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$ ，可用下列反应证明其中含有两种价态的Pb：



(2) 氢氧化物

1) 通性变化规律

锗、锡、铅的氢氧化物是用盐溶液加碱制得的，其酸碱性变化规律如下：

酸性增加		
Ge(OH) ₂ 白色 两性	Sn(OH) ₂ 白色 两性略偏碱	Pb(OH) ₂ 白色 两性偏碱
Ge(OH) ₄ 棕色 弱酸性	Sn(OH) ₄ 白色 两性偏酸	Pb(OH) ₄ 棕色 两性略偏酸
碱性增加		

酸性增加 (Left vertical arrow)
碱性增加 (Right vertical arrow)

2) $M(OH)_2$ 均显两性



3) α -锡酸和 β -锡酸

SnO_2 的水合物称为锡酸，有 α -锡酸和 β -锡酸两种变体。它们的组成都不固定，常用 H_2SnO_3 表示。 α -锡酸为无定型粉末，能溶于酸和碱，性质活泼。 β -锡酸是白色粉末，不溶于酸，碱。在室温将 α -锡酸放置可以转化为 β -锡酸。同样，将 β -锡酸放在浓盐酸中，长时间煮沸也可以变成 α -锡酸。

2. 卤化物

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

主 审 申俊英 副主编 吴志伟 吴云

(1) 二卤化物

1) 二氯化锡

a. 水解性:因强烈水解,配制 SnCl_2 溶液时,先将其固体溶解在少量浓盐酸中制得浓溶液,使用时再加水稀释至所需浓度.为防止 Sn^{2+} 氧化,常在新配制的 SnCl_2 溶液中加少量金属Sn。



b. 还原性:是生产上和化学实验中常用的还原剂,典型反应有:



当SnCl₂过量时,亚汞进一步被还原为金属汞:

21世纪高等院校教材



这个反应很灵敏,常用来检验Hg²⁺离子或Sn²⁺离子的存在.

主编 章贻
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2) 二卤化铅

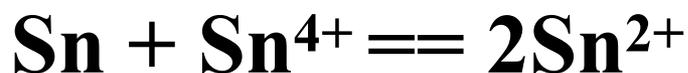
PbCl₂(白色)和PbI₂(黄色)难溶于冷水,易溶于热水,也能溶解于盐酸中.



问题

9-36:如何除去 SnCl_2 溶液中含有的少量 Sn^{4+} ?又如何除去 SnCl_4 溶液中含有的少量 Sn^{2+} ?

解: 加入单质 Sn 可去除少量 Sn^{4+} .因



在含有少量 Sn^{2+} 的 SnCl_4 溶液中加入 H_2O_2 和 H^+ ,因



过量的 H_2O_2 可通过加热煮沸去除.

总结锗分族元素不同氧化态的化合物的稳定性规律如下：

稳定性减弱, 氧化性增强



Ge(IV) Sn(IV) Pb(IV)

Ge(II) Sn(II) Pb(II)



稳定性减弱, 还原性增强

问题

21世纪高等院校教材

9-37: 把下列氯化物分别置于纯水中,

- (1) 能生成盐酸和碱式盐沉淀的是___,
- (2) 能生成盐酸和相应的含氧酸的是___,
- (3) 能生成盐酸和氧化物的水合物的是___.

$\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{MgCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{SnCl}_2, \text{SbCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{ZnCl}_2, \text{SCl}_4, \text{PCl}_5, \text{BaCl}_2.$

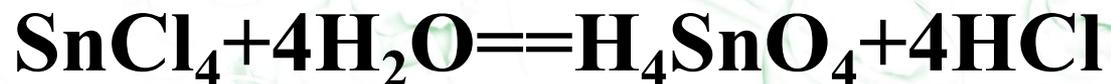
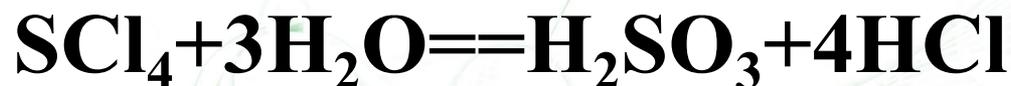
写出相应的方程式

?

科学出版社



解: (1) $\text{SnCl}_2, \text{SbCl}_3$; (2) $\text{SCl}_4, \text{PCl}_5$; (3) SnCl_4



3. 硫化物

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

(1) 锡的硫化物

- 1) SnS: 棕褐色固体, 具有碱性和还原性. 稀酸中不溶, 溶于浓盐酸, Na₂S中不溶, 但溶于Na₂S_x.
- 2) SnS₂: 黄色固体, 显酸性, 可溶于碱(如Na₂S)中. 氧化性较弱.

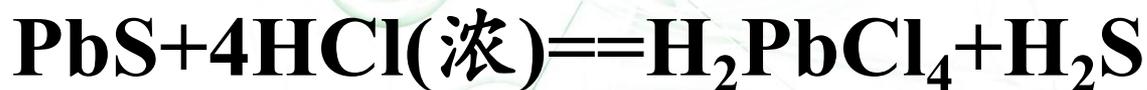
相关反应如下:





(2) 铅的硫化物

PbS为黑色固体,稀酸中不溶,溶于浓盐酸和硝酸.具有碱性,还原性弱,不溶于 Na_2S 和 Na_2S_x .



问题

9-38:有同学在做SnS的溶解实验时,发现SnS可被 Na_2S 所溶解(理论上是不溶的),请问此现象正常吗?请解释原因。 ?

9-39:为什么没有 PbS_2 存在? ?

9-40:如何鉴别和分离 Sn^{2+} 和 Pb^{2+} ? ?

9-41:出土的铅制文物表面一般为灰黑色,请解释原因,并指出可使表面恢复原来面貌的处理方法。 ?



解: 此现象属不正常, 正常情况下SnS是不溶于 Na_2S 的. 发生此现象是由于 Na_2S 放置一段时间后会与空气中的氧氧化产生单质S, 而S与 Na_2S 结合生成 Na_2S_x , 是 Na_2S 中含有的 Na_2S_x 使得SnS溶解.



解:因 Pb^{4+} 有强的氧化性,而 S^{2-} 有还原性,两者相遇会发生氧化还原反应生成 Pb^{2+} 和 S ,所以 PbS_2 不存在.

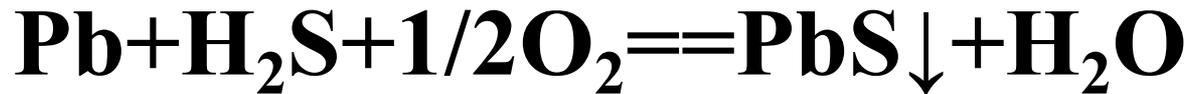


解:鉴别:向 HgCl_2 溶液中加入未知液,先出现白色沉淀(Hg_2Cl_2),过量后转为黑色沉淀(Hg)的是 Sn^{2+} 溶液.如果过量下只出现白色沉淀(PbCl_2)的为 Pb^{2+} 溶液,或者加热白色沉淀能溶解的是 Pb^{2+} .(注意不能用 Na_2S ,因 SnS 棕褐色与黑色 PbS 难以区分)

分离:向混合液中加入过量的 Na_2S ,过滤沉淀后向其中加入 Na_2S_2 ,因 SnS 溶于 Na_2S_2 中生成 Na_2SnS_3 而溶解,而 PbS 沉淀不溶解,使两者得到分离.



解：因有反应



表面生成的PbS使文物表面变为灰黑色.处理方法是使用稀的H₂O₂溶液轻轻擦拭表面,使PbS转化为PbSO₄,再用干净的水去除残留的PbSO₄和H₂O₂后,最后涂上一层保护膜,置于干燥环境中放置.



4. 铅(II)的含氧酸盐

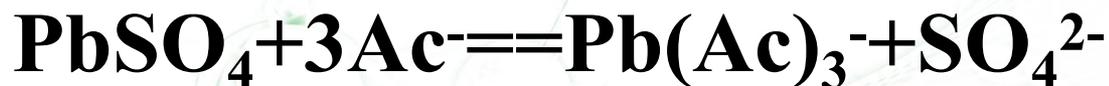
21世纪高等院校教材

1) 可溶盐: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

2) 难溶盐:

主 编 章伟光

① PbSO_4 : 白色固体, 可溶于浓硫酸(生成可溶的 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$) 和饱和 NH_4Ac 溶液.



② PbCO_3 : 白色固体, 易溶于酸.

③ PbCrO_4 : 黄色固体, 既溶于硝酸也溶于碱.



问题

21世纪高等院校教材

无机化学

9-42: 如何分离 PbCrO_4 和 PbSO_4 ?

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解:向混合物中加入饱和醋酸钠溶液,并加热煮沸,则 PbSO_4 溶解在 NaAc 中,而 PbCrO_4 不溶解从而得到分离.或者加入硝酸, PbCrO_4 溶解而 PbSO_4 不溶解可得到分离.

9-43:如何分离下列各对离子

(1) Al^{3+} 和 Mg^{2+} (2) Al^{3+} 和 Pb^{2+}

解: (1)加过量 NaOH , Al^{3+} 因形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 溶解, 而 Mg^{2+} 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出从而得到分离.

(2)加入过量 H_2SO_4 , Pb^{2+} 生成 PbSO_4 析出, 而 Al^{3+} 不沉淀可得到分离.