

第17章 碳、硅、硼

本章要求：

- 1、掌握碳、硅、硼的单质、氢化物、卤化物和含氧化合物的性质。
- 2、通过硼及其化合物的结构和性质，了解硼的缺电子特征。
- 3、了解硅酸和硅酸盐的结构与特性。
- 4、认识碳、硅、硼之间的相似性和差异。

本章重点：各种重要化合物的性质和制备；碳、硅、硼之间的相似性和差异。

本章难点：硼的缺电子特征及乙硼烷的结构

第17章 碳、硅、硼

17 -- 1 通性

17 – 2 碳

17 – 3 硅

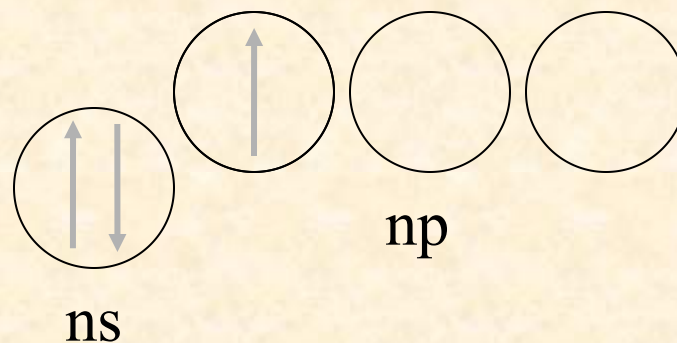
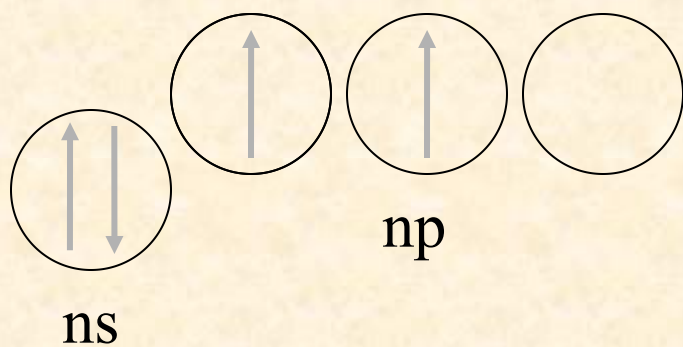
17 – 4 硼

17 – 5 碳化物、硅化物和硼化物

17-1 碳、硅、硼的通性

一、价电子层结构及氧化态

碳、硅的价电子层中有4个电子，硼有3个电子（缺电子原子），它们的电子分布如下：



从原子结构可知：碳、硅两元素能分别形成-4价氧化态和+2或+4价氧化态的化合物（ Be_2C ），其化合物大多数以共价键为主要特征。

碳通常以 sp^n 杂化成键，而硅通常以 sp^3 杂化成键。

硼元素的外层电子结构为 $2\text{s}^22\text{p}^1$ ，共有3个价电子，但价电子层上有4个轨道故称为缺电子原子，这是硼原子一个很重要的特征。硼通常以 sp^3 或 sp^2 杂化成键。

不论是正价还是负价，硼元素均无形成离子键的可能(极化作用大)。

硼由于是缺电子原子，有空的轨道，很容易形成配位键。

碳、硅、硼的各自原子间都具有成键能力，尤以碳原子间最为明显(原子间单键键能较大)

二、碳、硅、硼的基本性质

性质	碳	硅	硼
外电子层构型	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$2s^2 2p^1$
主要氧化态	+IV, +II (-IV, -II)	+IV, (+II)	+III
第一电离能/(kJ/mol)	1090	786	793
电负性	2.55	1.90	2.04
熔点/K	4000(石墨)	1680	2600
沸点/K	5100	2630	4200
硬度(莫氏)	10(金刚石)	7	9.5

17--2 碳

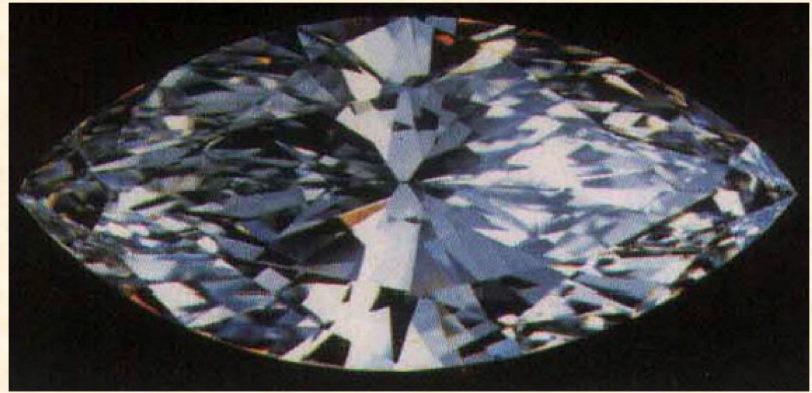
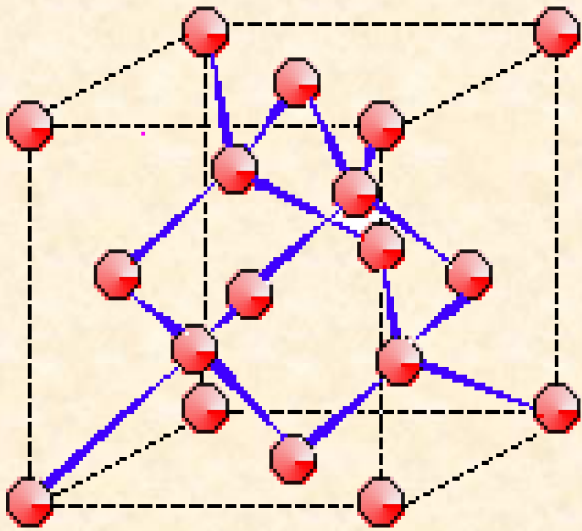
一、碳的单质

1、同素异形体

碳有多种同素异形体，主要是金刚石、石墨和球碳。

金刚石是典型的原子晶体结构，每个C原子经共价键（ sp^3 杂化）和其它4个C原子键合构成坚固的、连续的网状骨架结构。

金刚石是原子晶体，金刚石晶莹美丽，光彩夺目，是自然界最硬的矿石。在所有物质中，它的硬度最大。在所有单质中，它的熔点最高，达3823K。



金刚石C

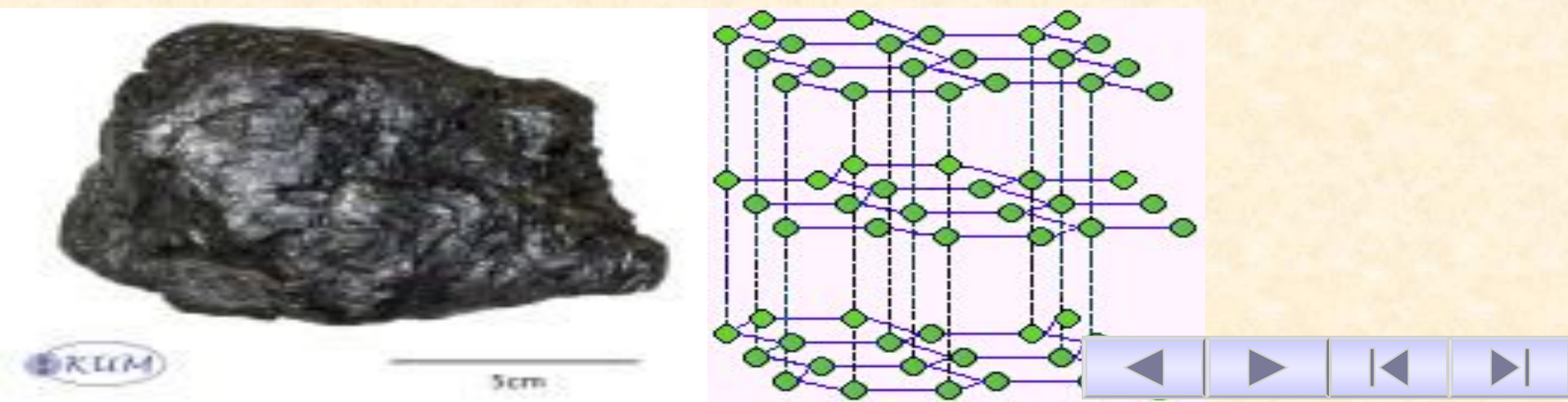
金刚石俗称钻石，可作装饰品。工业上用作钻头、刀具、精密轴承等。薄膜可制作手术刀、集成电路、散热芯片及各种敏感器件。

在石墨晶体中，碳原子以 sp^2 杂化与其它碳原子结合成六角形稠环的层状结构，碳原子上另一个未杂化的P电子轨道，相互形成离域的大 π 键。而这些电子是可以自由运动的。所以石墨可以导电。

层间的分子间作用力小，易滑动，有润滑性。

木炭和焦炭基本属于石墨类型，但是晶形不完整。

由于石墨能导电，有具有化学惰性，耐高温，易于成型和机械加工，所以石墨被大量用来制作电极、高温热电偶、坩埚、电刷、润滑剂和铅笔芯



石墨是层状结构，在石墨中具有共价键、离域 π 键和范德华力等三种不同的作用力。

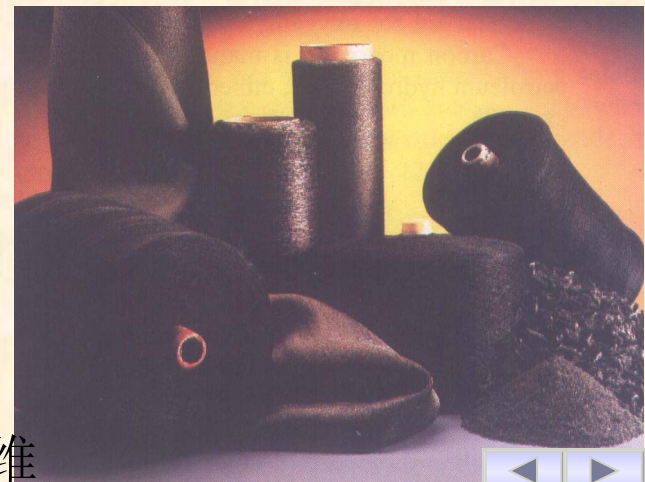
金刚石是碳的亚稳定态：

$\text{C}(\text{金刚石}) = \text{C}(\text{石墨})$ （转变无固定的温度）

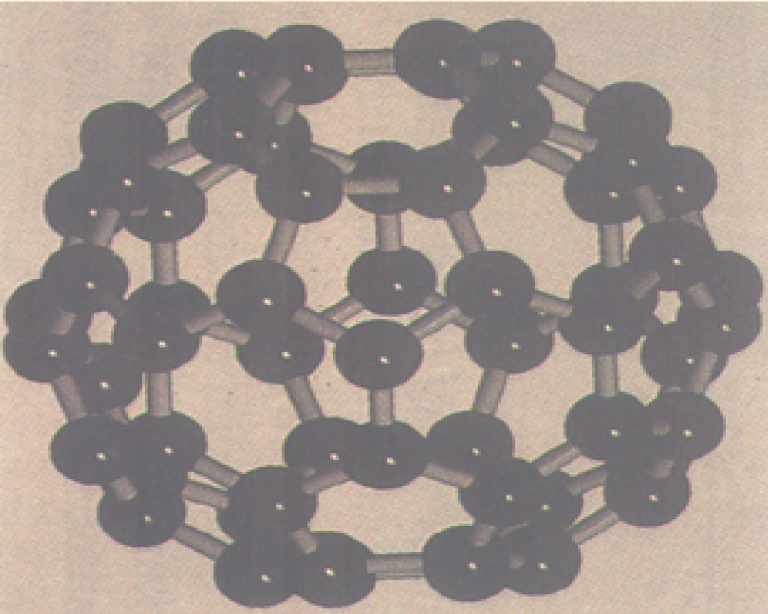
$$\Delta H = -1.9 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G^\theta = -2.9 \text{ kJ/mol}$$

无定形碳（活性炭）是具有石墨微晶形态的一种碳的类型。其具有很大的比表面，（高比表面积： $400 \sim 2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ）故吸附能力很强。

碳纤维是将一些含碳的有机纤维在隔绝氧气条件下进行高温分解而得到的一种黑色、纤细而柔软的产物。碳纤维的结构是将原纤维中碳原子的基本分子定向被保留下来。形成排列整齐的石墨结构。具有极高的强度，而质地又很轻。（每架波音-767飞机需用 1 t 碳纤维材料）。



富勒烯碳原子簇



足球烯，富勒烯， C_{60}
(sp^2 杂化)

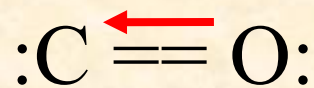
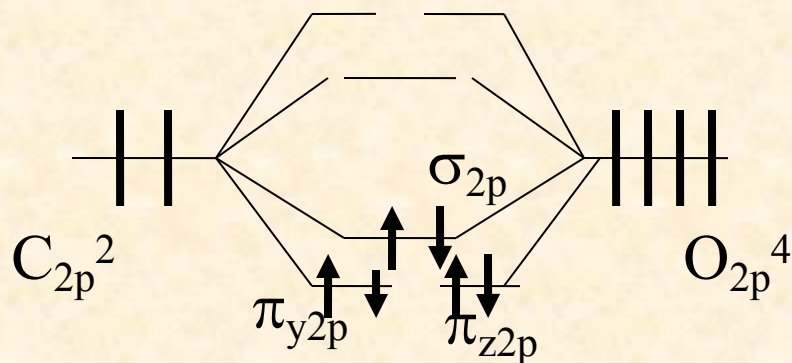
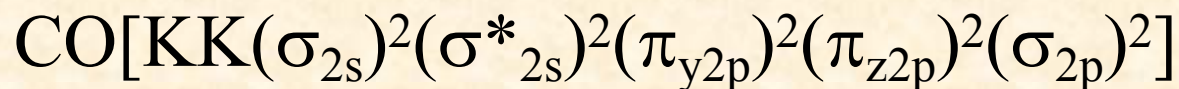
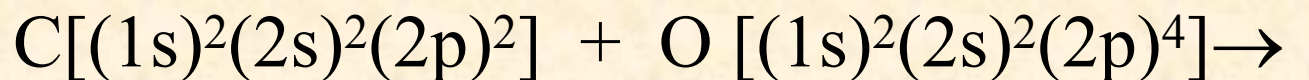
C_{60} 是1985年用激光轰击石墨作碳的气化实验时发现的。
 C_{60} 是由12个五边形和20个六边形组成的32面体。意味着固体 C_{60} 为半导体

用途：将碱金属掺入 C_{60} 晶体中，可制造超导材料。富勒烯碳原子簇可作高温润滑剂、耐热和防火材料。在酶抑制、抗病毒、DNA切割、光动力医疗法等有广泛应用前景。

二、碳的氧化物、含氧酸及其盐

1、一氧化碳 (CO)

CO是无色无臭的剧毒气体。它的分子中的电子排布为：



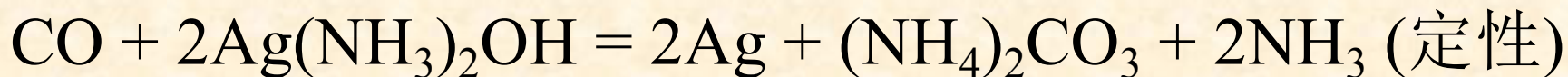
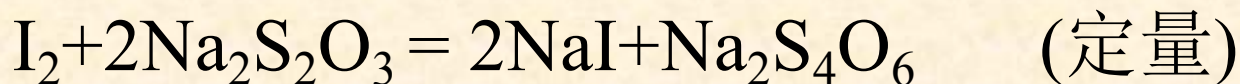
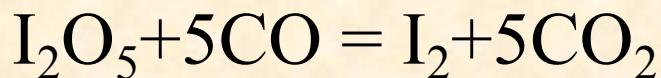
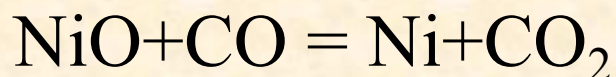
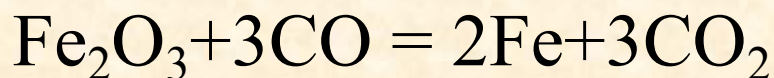
CO分子轨道

化学性质:

CO的化学性质主要表现在它的还原性和配合能力。

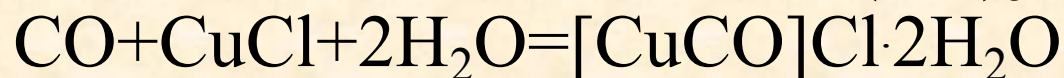
A、还原性

CO是一种较强的还原剂，冶金工业用以还原金属氧化物：

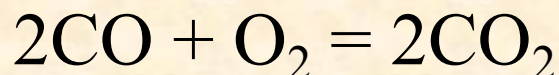


B、加合性（配合性）

CO作为配位体时，C是配位原子，即是由C提供孤对电子给予中心原子。Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Co₂(CO)₈

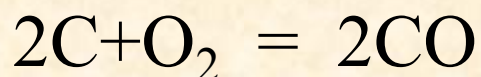


C、燃烧

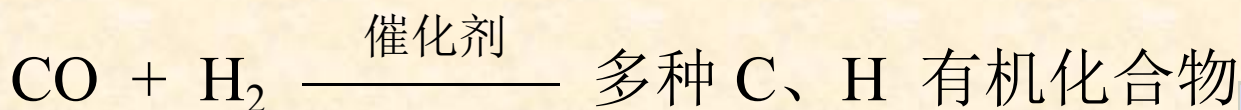
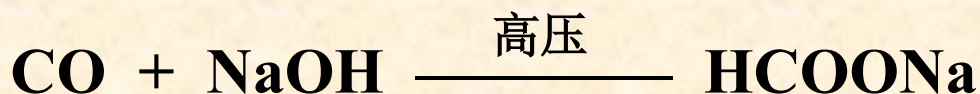
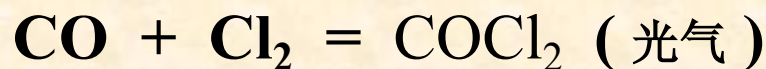


要将碳在空气中燃烧生成一氧化碳，必须同时满足下列两个条件：

(1) 空气不足。(2) 高温（超过1000K）



D、其它反应



2、二氧化碳 (CO₂)

固体二氧化碳称为干冰



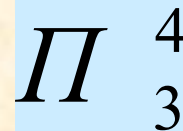
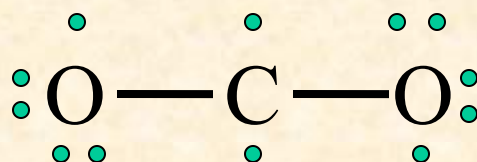
经典的分子结构: O=C=O

C=O双键键长124pm (在CH₃--C(=O)--CH₃中)

C≡O叁键键长113pm

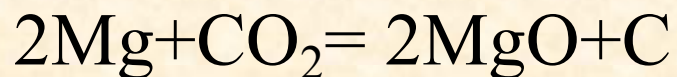
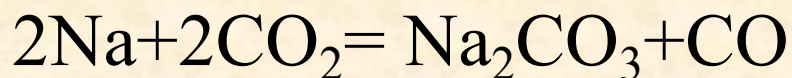
而CO₂中, 碳、氧之间键长116pm

C: sp杂化

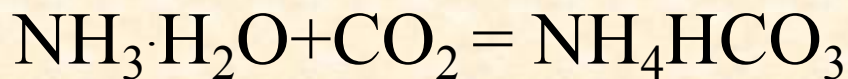
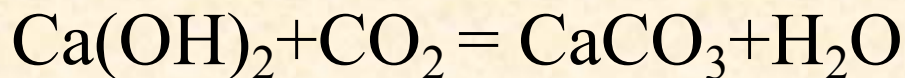
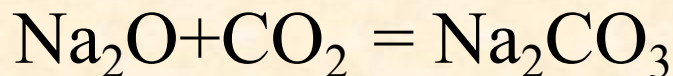


CO₂不具有 CO 表现的可燃性和还原性，加合性也不明显。CO₂ **无毒**，能用于制造各种碳酸饮料（饱和水溶液中溶解的 CO₂ 仅有 1% 转化为 H₂CO₃）

CO₂的化学性质不是很活泼，高温下才能与一些活泼金属作用：

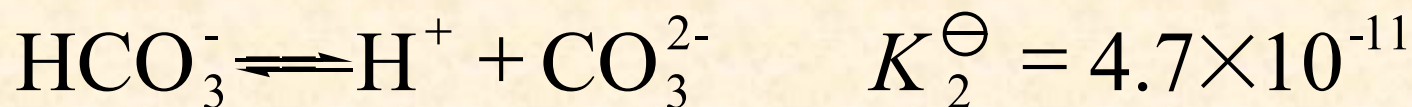


而CO₂具有弱酸性，能与强碱性的氧化物或氢氧化物作用，生成碳酸盐：

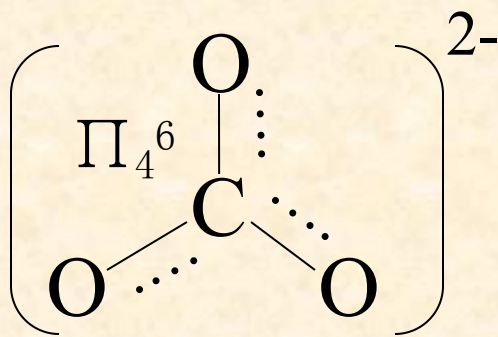


3、碳酸及碳酸盐

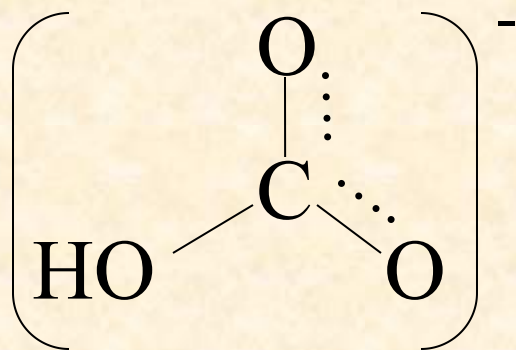
碳酸是二元弱酸，是 CO_2 与 H_2O 化合而成。 CO_2 溶于水，大部分 $\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，极小部分 H_2CO_3



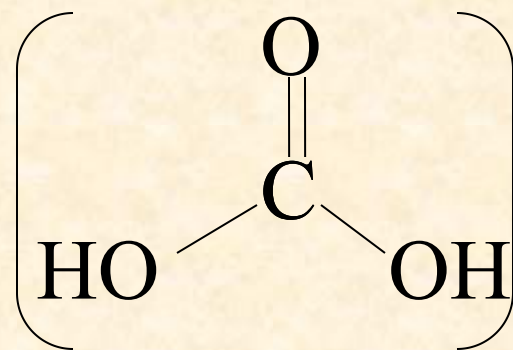
碳酸根的结构：



正盐



酸式盐



碳酸

碳酸能形成正盐和酸式盐。碳酸盐的主要性质是：

1、溶解度

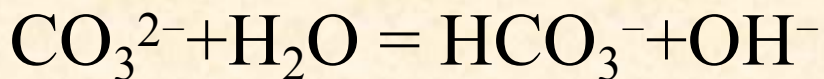
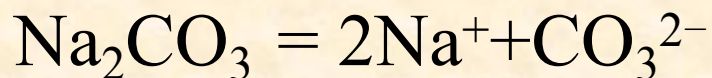
碱金属（除锂外）及铵的碳酸盐能溶于水。其它的碳酸盐难溶于水，所有的酸式碳酸盐都溶于水，对于易溶的碳酸盐其对应的酸式碳酸盐的溶解度却减少。原因是碳酸氢根之间存在氢键存在，形成二聚物或多聚物。

2、水解性

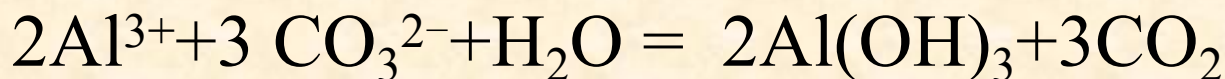
由于碳酸是弱酸，所以一切碳酸盐溶于水或与水接触时都能发生水解作用。

水解作用的大小及水解产生则取决于金属氢氧化物的碱性及溶解性。水解的情况一般如下：

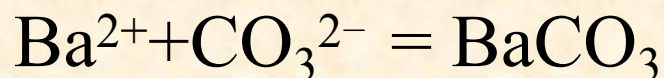
A、由可溶性强碱形成的碳酸盐，它们溶于水后得到碱性溶液：



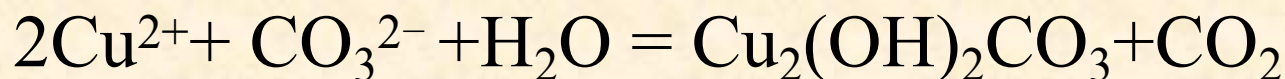
B、金属如Al, Fe, Cr，它们的离子半径小、电荷密度大，水解程度大，盐溶液酸性明显，加入碱性的 CO_3^{2-} 离子能促进水解，得到的是溶度积很小的氢氧化物：



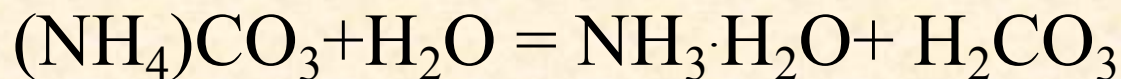
C、金属如Ca, Sr, Ba，离子半径大，几乎不水解，溶液呈中性或至多是微弱酸性，得到的是碳酸盐：



D、金属离子如 Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} ，它们的溶液酸性较弱，它们的氢氧化物和碳酸盐的溶度积相差不多，得到的是碱式盐：



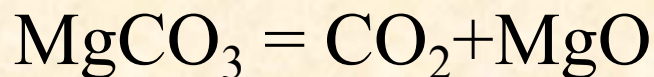
E、由可溶性弱碱形成的碳酸盐，其水解作用比 Na_2CO_3 还大，但溶液的碱性却低于 Na_2CO_3 ：



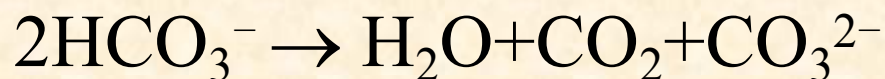
3、热稳定性



对于碳酸盐，加热时都能分解为金属氧化物及二氧化碳：



碳酸氢盐是不稳定的，加热时，无论是固体还是溶液中都发生如下的分解：



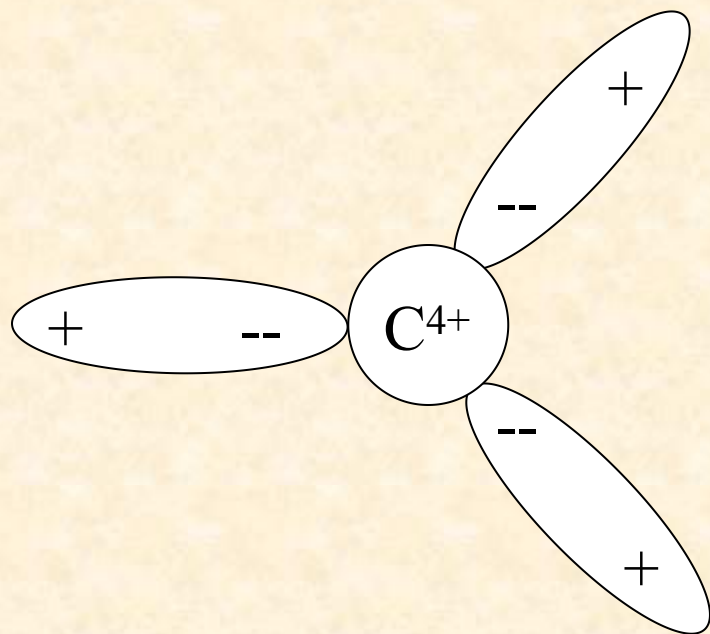
②同一族金属的碳酸盐稳定性从上到下增加。

	BeCO_3	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
分解 $T/^\circ\text{C}$	100	540	900	1290	1360

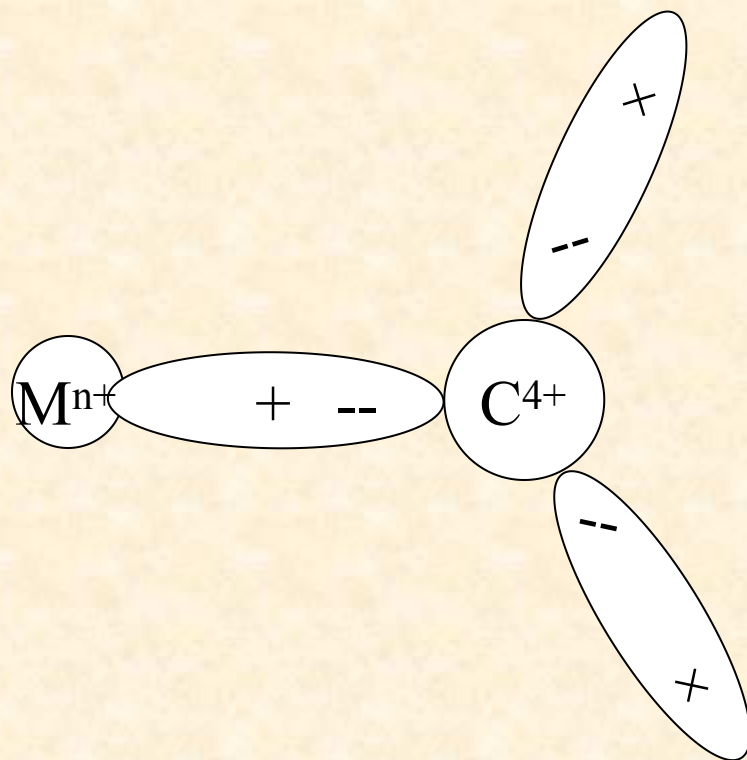
③过渡金属碳酸盐稳定性差。

碳酸盐的热稳定性与金属离子的极化力有关，极化力愈大，则碳酸盐愈易分解，即是分解的温度愈低。这与碳酸根的结构有关：





sp^2 杂化平面三角形



金属离子对 CO_3^{2-} 稳定性的影响

在 CO_3^{2-} 中，当不存在金属离子时，三个氧原子受C原子的极化作用相同，C与三个氧原子的结合力相同。当存在金属离子时，金属离子对氧原子的极化作用与C相反，由于它们正好处于氧原子的两边，这样减弱了与金属离子靠近的氧原子与C之间的结合力，使碳酸盐易加热分解为 CO_2 和金属氧化物。

4、 碳化物

碳同电负性比它小的元素所形成的二元化合物，称为**碳化物**。碳化物分为原子型、离子型和金属型三种。

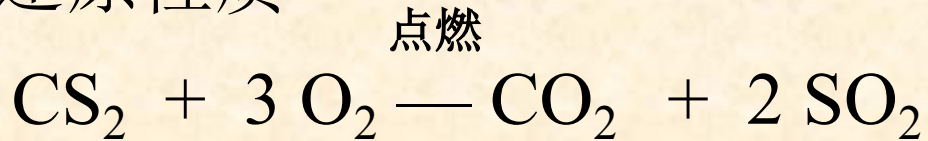
原子型的主要有碳化硅（ SiC ）和碳化硼（ B_4C ），它们都具有硬度大、熔点高等特点。

周期表中的第一、二主族的元素可以在高温下与碳形成离子型的碳化物，纯净的离子型碳化物都是无色的、不导电的固体。且遇水容易分解成碱和碳氢化合物。

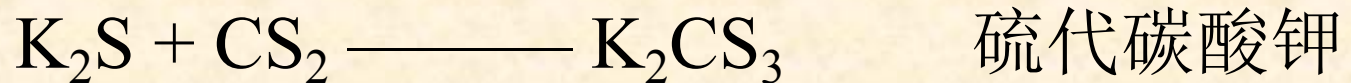
金属型（间充型）碳化物主要是过渡金属的碳化物，而碳原子填充到过渡金属晶格的空隙中。具有导电性强，熔点高，硬度大，导热性高，化学性质稳定等特点。

5、二硫化碳 CS_2 无色液体，重要的非水溶剂。

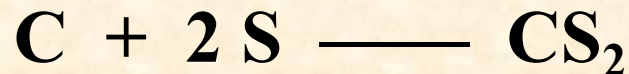
还原性质



CS_2 是酸性硫化物，可以与 K_2S 反应



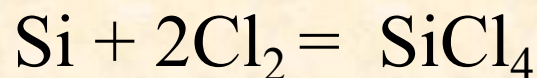
制备 硫蒸气通过红热木炭



17-3 硅

一、单质硅的性质

硅有晶形和无定形两种同素异性体，硅在空气中能在表面形成极薄的氧化膜保护层（在一些含氧酸中也能形成），所以在常温下硅的化学性质并不活泼，但在高温下能与很多的非金属单质直接化合，生成硅的氧化物、氮化物和卤化物。无定形硅容易溶解于浓、热的碱液：



二、硅的氢化物（硅烷）

硅与氢所生成的一系列氢化物，通称为硅烷，其硅烷中以 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 为重要。

硅烷是无色的气体或挥发性液体，反应活性强。

由于键能中 $\text{Si}-\text{Si} < \text{C}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{H} < \text{C}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{O} > \text{C}-\text{O}$ 。所以造成与烷烃的差别：

- 1、硅烷的种类少 在 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 系列中 n 是少于8 的。
- 2、热稳定性低 热稳定性随着硅链的长度增加而降低，容易分解。
$$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2 \quad (773\text{K})$$
- 3、还原性强 硅烷容易自燃，具有较强的还原性：
$$\text{SiH}_4 + 8\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 8\text{Ag} + \text{SiO}_2 + 8\text{HNO}_3$$
$$8\text{Fe}^{3+} + \text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 8\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+$$
- 4、水解作用
$$\text{SiH}_4 + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3^{2-} + 4\text{H}_2$$

稳定性：硅烷<烷

还原性：硅烷>>烷

水解性：硅烷水解（碱介质）， 烷烃不水解

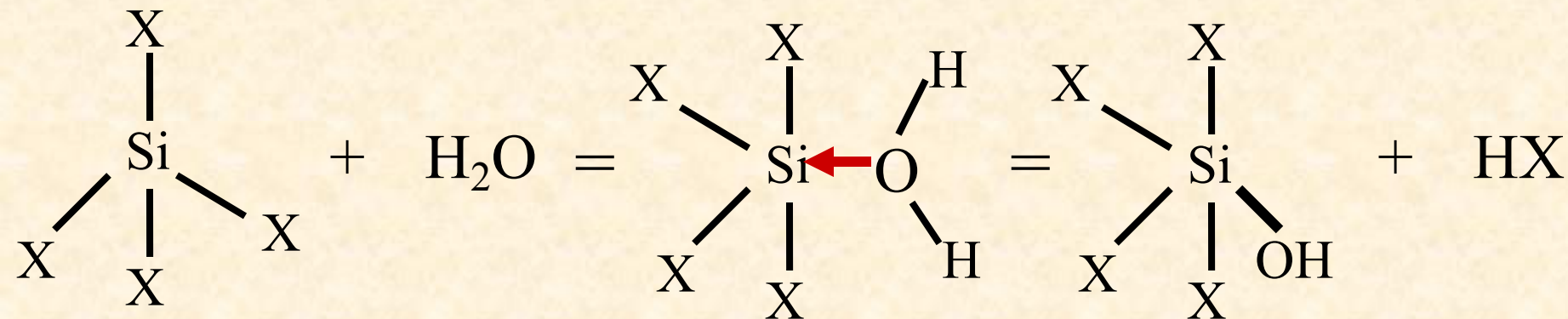
分析C和Si的氢化物性质上差异的原因。

在C和Si的氢化物中，C-H键的键能>Si-H键的键能，所以碳的氢化物比相同类型的Si的氢化物稳定，碳的原子半径比硅小，自成链的能力比硅大，又因为硅对氧的亲合能力远远大于碳，所以当它与空气中氧作用时，碳的氢化物要在较高的温度下才能燃烧，而硅烷在室温下就能起火，甚至水分子中的氧也能被硅烷夺去，使硅烷具有较强的还原性。

三、硅的卤化物

硅与所有卤素都能直接化合生成易挥发的四卤化硅 SiX_4 ，它们都是熔点、沸点较低的共价化合物。

SiX_4 均能发生水解，因Si具有3d轨道，硅原子周围允许有较多的配位基团：



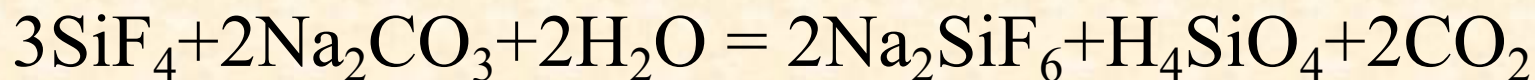
水解的最终产物是 Si(OH)_4 ，但些化合物从未能分离出来，得到的是 SiO_2 (水合物).



SiF_4 仅发生部分水解，因为水解时所产生的HF能与未水解 SiF_4 的发生作用：



SiF_4 很易与碱作用生成不溶于水的氟硅酸盐：

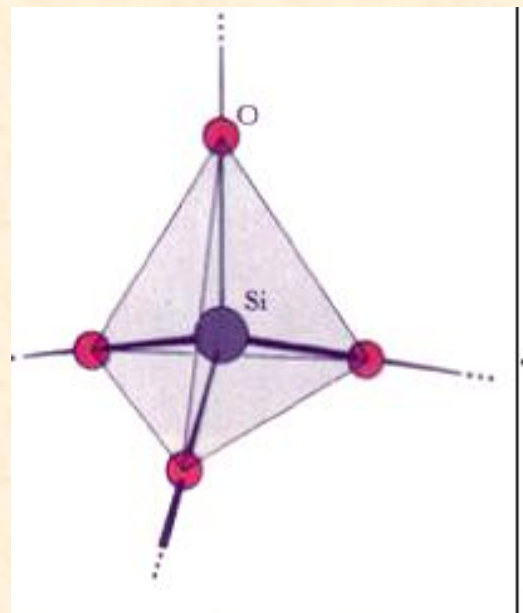
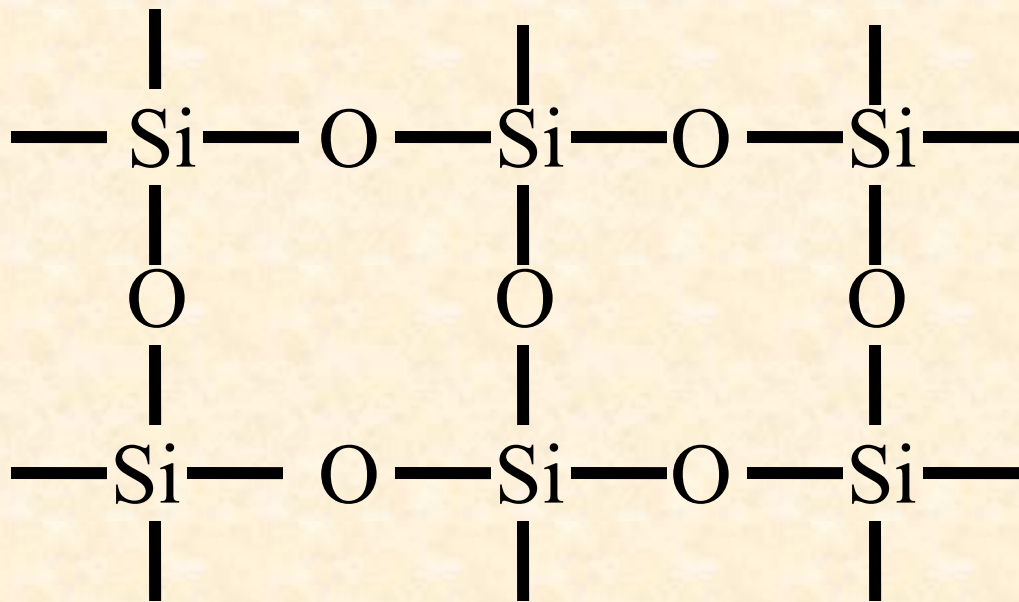


四、硅的含氧化合物

1、二氧化硅（ SiO_2 ）

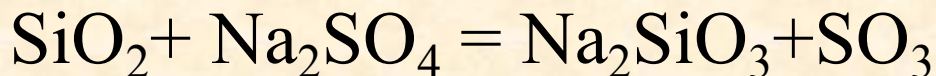
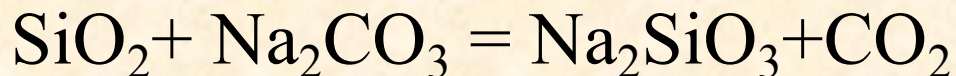
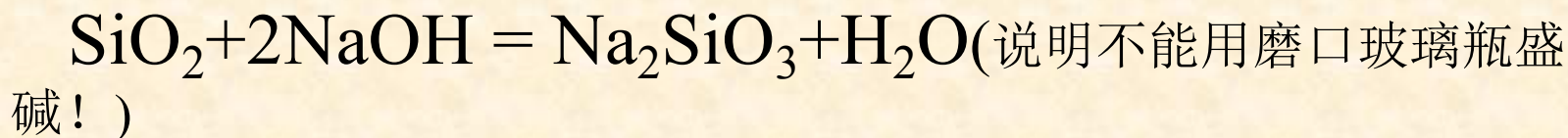
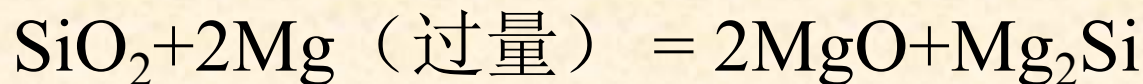
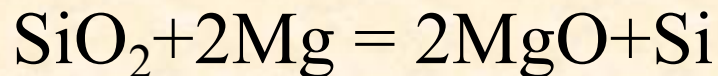
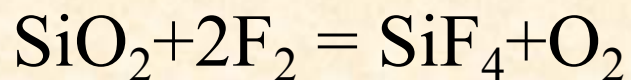
二氧化硅分晶形和无定形两大类。晶态的二氧化硅具有硬度大、熔点高和化学性质不活泼等特点。这是由二氧化硅的晶体结构所决定的，它是原子晶体。

二氧化硅的结构如下：



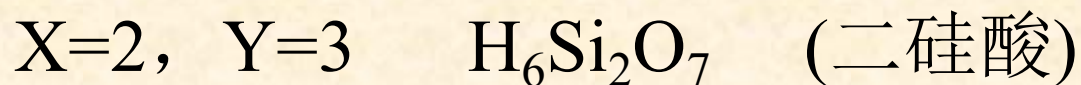
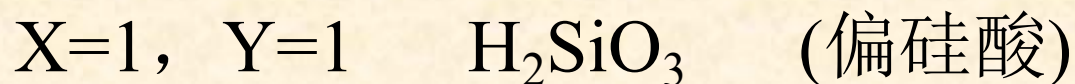
二氧化硅是由无数个硅氧四面体相连成无限的三维骨架结构，每个硅氧四面体 SiO_4 中4个O原子都参与共用。即每个O原子都为相邻的两个 SiO_4 所共有，对每个 SiO_4 单元而言，其中1个O原子只能算作 $1/2$ 个归属于它，因此 SiO_2 并不表示1个分子而只能算作为二氧化硅的化学式。

二氧化硅的化学性质稳定，室温时只能与氟及氟化氢反应，高温时能与活泼金属镁、铝等反应。亦能和热的浓氢氧化钠溶液或熔融的碳酸钠反应：



2、硅酸

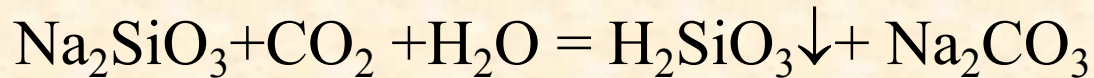
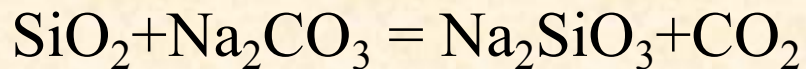
硅酸是同 SiO_2 相对应的水化物，由于 SiO_2 不溶于水，所以只能用可溶性的硅酸盐与酸反应制得硅酸，它的组成随着形成条件的不同而改变，用通式 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，如：



通常是用偏硅酸来表示为硅酸。它是二元弱酸，从溶液中制得的 H_2SiO_3 并不沉淀出来，而是形成硅酸溶胶。

3、硅酸盐

硅酸盐的种类很多，而硅酸钠是比较简单而且常见的一种可溶性的硅酸盐，它由石英砂与苛性钠或碳酸钠反应制得：



硅酸钠的粘稠水溶液称为“水玻璃”，实际上是多硅酸钠溶液，其组成可写成：

$a\text{Na}_2\text{O} \cdot b\text{SiO}_2 \cdot c\text{H}_2\text{O}$ ， Na_2O 和 SiO_2 的摩尔比称为模数，模数在3以上的称为中性硅酸钠，模数在3以下的称为碱性硅酸钠。

沸石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，在其结构中存在能使一定大小的气体和液体分子通过的孔穴，故具有能把不同大小和不同形状分子分开的能力，称为“分子筛”。

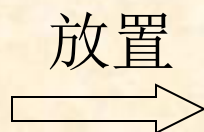
硅酸是二元弱酸:

$K_1 = 2 \times 10^{-10}$ $K_2 = 1 \times 10^{-12}$ 它的盐容易水解呈碱性。

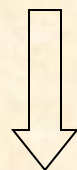
刚生成的硅酸主要以 H_4SiO_4 单分子形式存在, 放置就逐渐缩合成多硅酸溶胶, 在溶胶中加酸或电解质, 便可沉淀出白色透明有弹性的硅酸凝胶, 烘干并活化, 便可制得硅胶, 主要用于作干燥剂和吸附剂。。

硅胶的制备简图

H_4SiO_4 单
分子形式



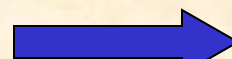
硅酸溶液



缩合

硅酸溶胶

加酸



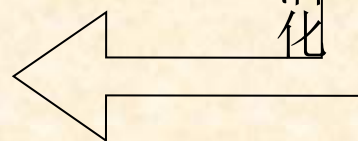
电解质

硅酸凝胶

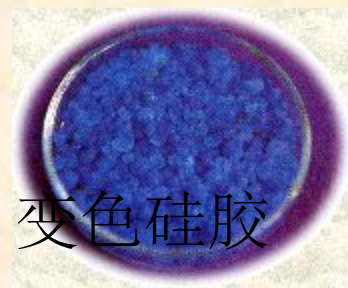
白色透明软而
富有弹性固体

烘干
活化

硅 胶

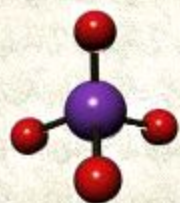


CoCl_2
浸泡-
烘干



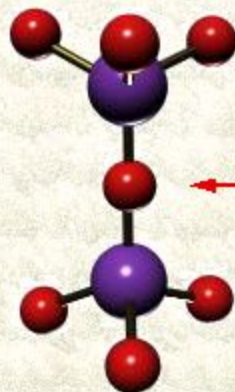
变色硅胶

硅酸盐的结构很复杂，但基本结构单元是相同的，均为硅氧四面体 SiO_4^{2-} ，通过它的角顶氧原子可以连接成链状，环状，层状或三维网格结构等。下面是各种硅酸盐的结构图形。



单个

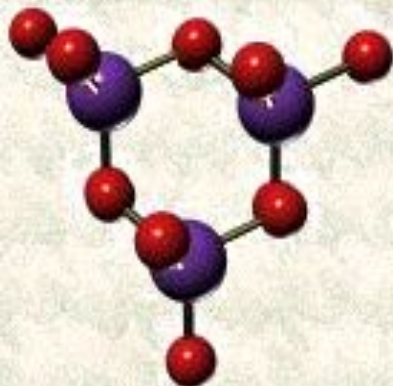
正硅酸盐
硅氧比为**1:4**
例如：
橄榄石(Mg_2SiO_4)
锆英石(ZrSiO_4)



两个

硅氧比为**2:7**

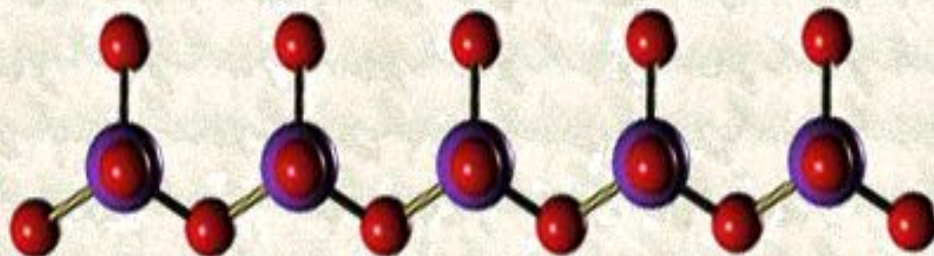
例如：
钽铌石($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)
锌黄长石($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$)



三个

硅氧比为**1:3**
例如：
蓝锥石($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$)
绿柱石($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)

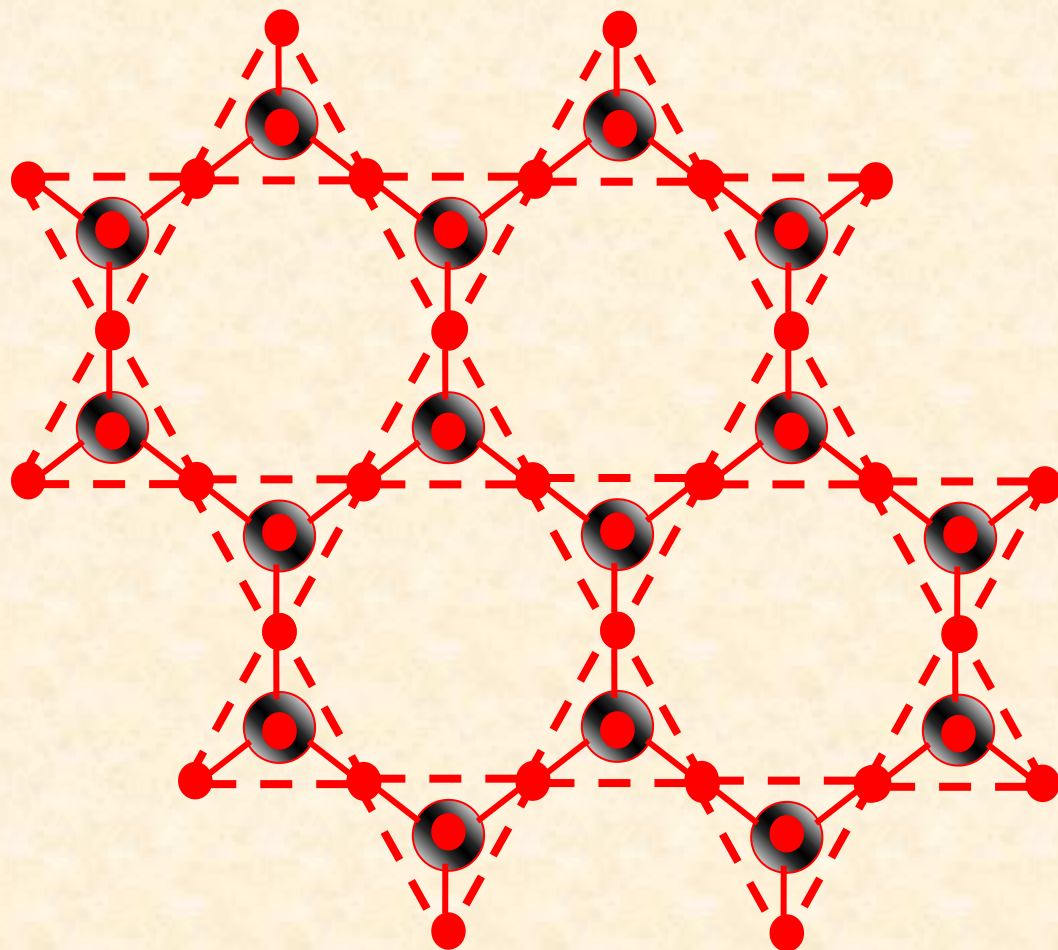
硅氧比为**1:3**
例如：
透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$



天然硅酸盐的结构图

SiO_4^{4-} 共三个顶点相联，可形成片状（层状）结构，层与层之间通过阳离子约束，得片层状硅酸盐。

如云母 $\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$



17-4 硼

一、硼原子的成键特征

1、主要以共价键成键：

∴ B原子半径小，所以电离能 I_1 、 I_2 、 I_3 大

B sp^2 杂化： BX_3 、 $B(OH)_3$ 。 sp^3 杂化： BF_4^- 、 BH_4^- 、 $B(OH)_4^-$

2、B缺电子 → 缺电子化合物，Lewis酸：

硼的价电子构型是 $2s^2 2p^1$ ，共有3个价电子，而价轨道数4 $2s 2p_x 2p_y 2p_z$ ，即是轨道数多于电子数，所以是缺电子元素。由于有空的轨道，所以可以接受孤对电子对而成Lewis酸，所形成的化合物多数是缺电子化合物：成键电子对数<价层轨道数，如 BF_3 ， H_3BO_3 。

3、形成多中心缺电子键，多中心键就是指较多的原子靠较少的电子结合起来的一种离域的共价键形成多面体：

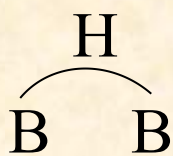
硼晶体中有B-B-B，硼烷中有B-B-B，或B-H-B(3c-2e bond)

4、B是亲F、亲O元素：

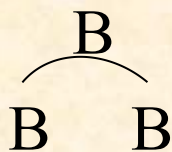
键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	B-O 561~690;	Si-O 452;
	B-F 613;	Si-F 565

在硼单质或硼化合物中，共存在有5种类型的成键方式：

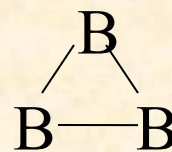
B—H σ 硼氢键、 B—B σ 硼硼键



氢桥键



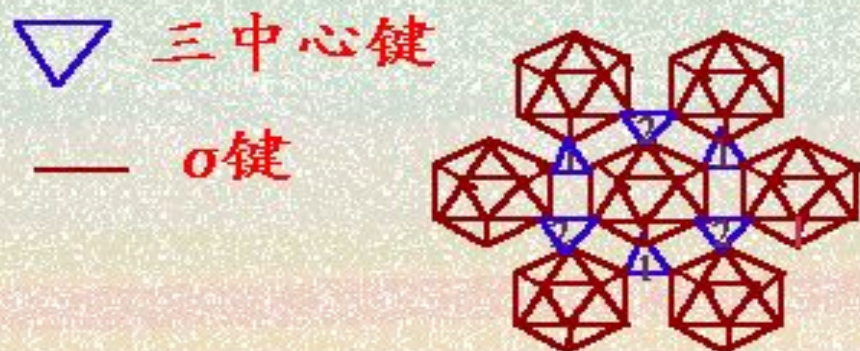
开式硼
桥键



闭合硼
桥键

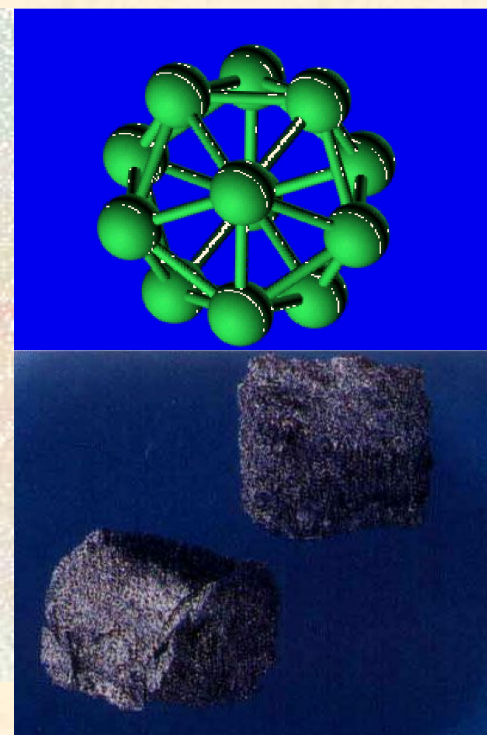
二、单质硼的性质

硼有晶态硼（黑色）和无定形硼（棕色粉末）两类，晶态硼有复杂的内部结构，其基本结构单元是由12个硼原子组成的正二十面体。基本结构单元间以三中心二电子键和 σ 键相互连接而成硼晶体。属于原子晶体，所以具有硬度大、熔点和沸点很高的特点。



(a) 俯视图

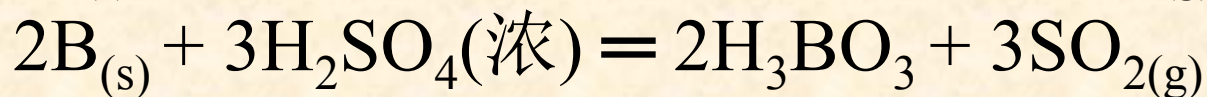
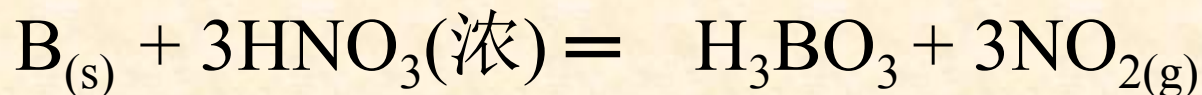
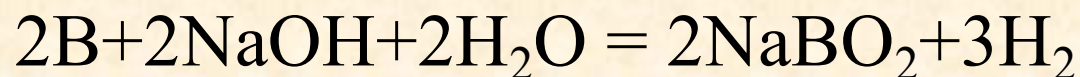
(图中标号为1的三中心键低于标号为2的三中心键)



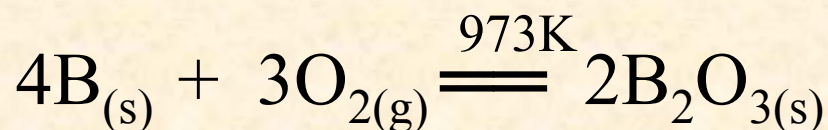
硼B

晶态硼的化学性质并不活泼，无定形硼则比较活泼，可直接与氧、硫、氮及卤素反应，并分别生成硼的氧化物、硫化物、氮化物和卤化物。

硼能够与氧化性的酸反应，亦溶于热的浓碱中



高温下与 O_2 、 N_2 、 S 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等反应，显还原性：



$$\Delta_r H_{298} = -2547 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298} = -2368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、硼的氢化物

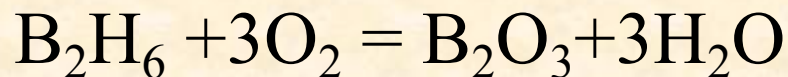
硼与氢能形成一系列有挥发性的分子型的氢化物，总称为硼氢化物或硼烷。主要有两类： B_nH_{n+4} 和 B_nH_{n+6} ，前一类较稳定，后一类大多数不稳定，有些在室温即分解。在室温下，除了 B_2H_6 、 B_4H_{10} 呈气态外，其余的随着B原子数增多，均呈液态或固态。

硼烷毒性大，空气中允许的最高浓度 10^{-6} (ppm)
致死量： $COCl_2$ 光气1mg，HCN氰化氢 10mg， B_2H_6 0.1mg。

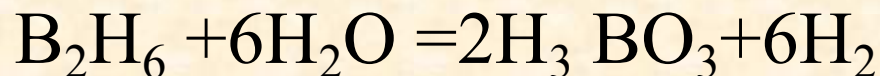
硼烷中目前最简单的是 B_2H_6 ，是缺电子化合物，即是分子的价轨道数（14）多于分子的价电子数（12）。

1、硼烷的化学性质：主要有：

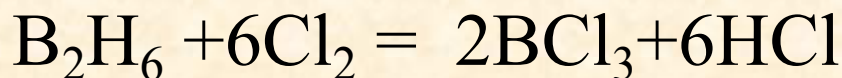
A、易自燃，并放出大量的热，可用为高能燃料：



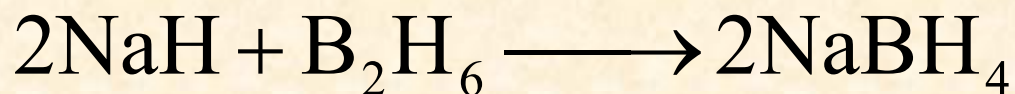
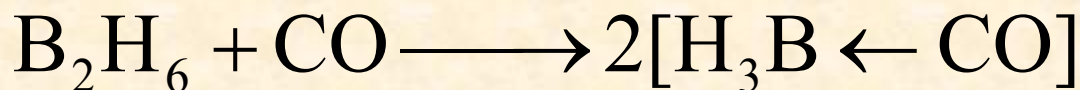
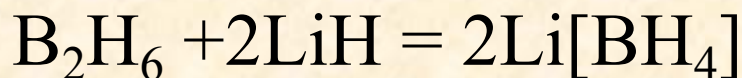
B、易水解，生成硼酸及氢气：



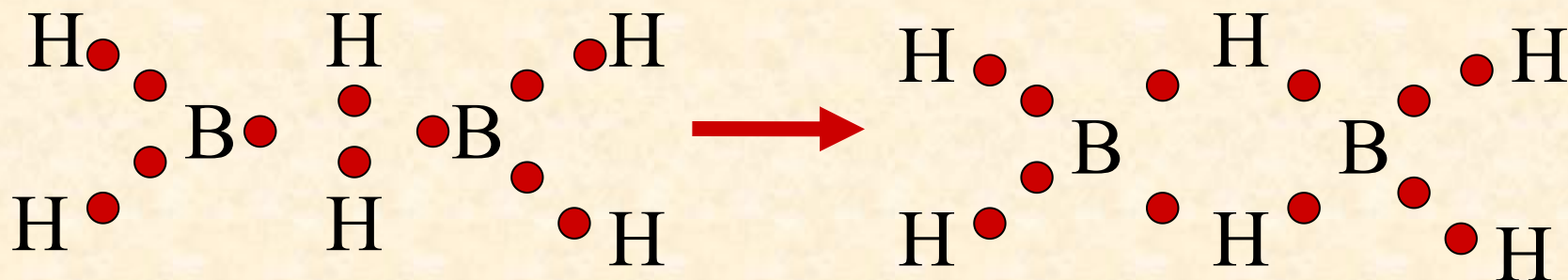
C、强还原性：



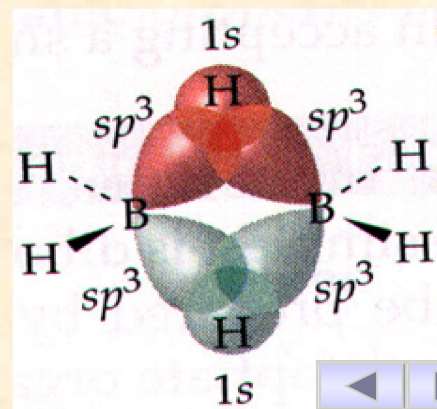
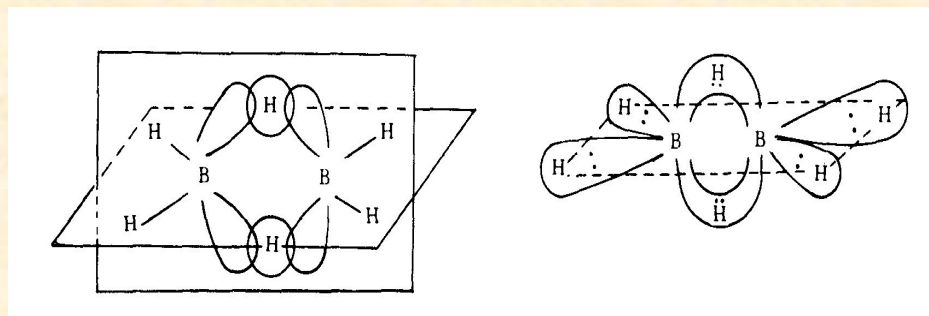
D、能与具有孤对电子对的分子或离子起配合作用：



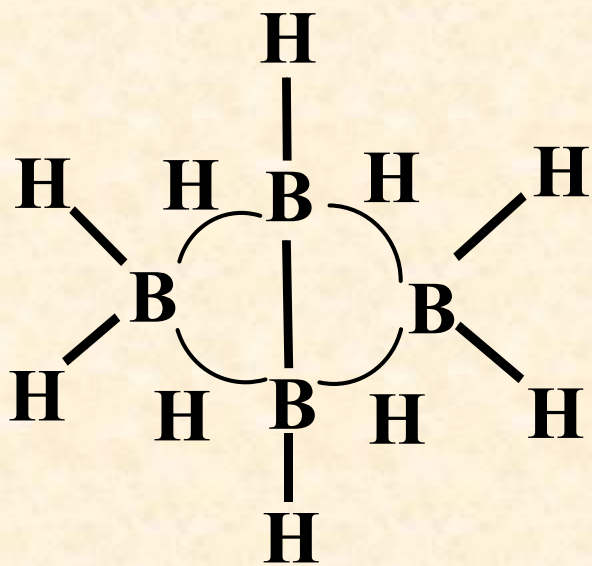
2、 B_2H_6 的分子结构： B_2H_6 分子中存在两类键



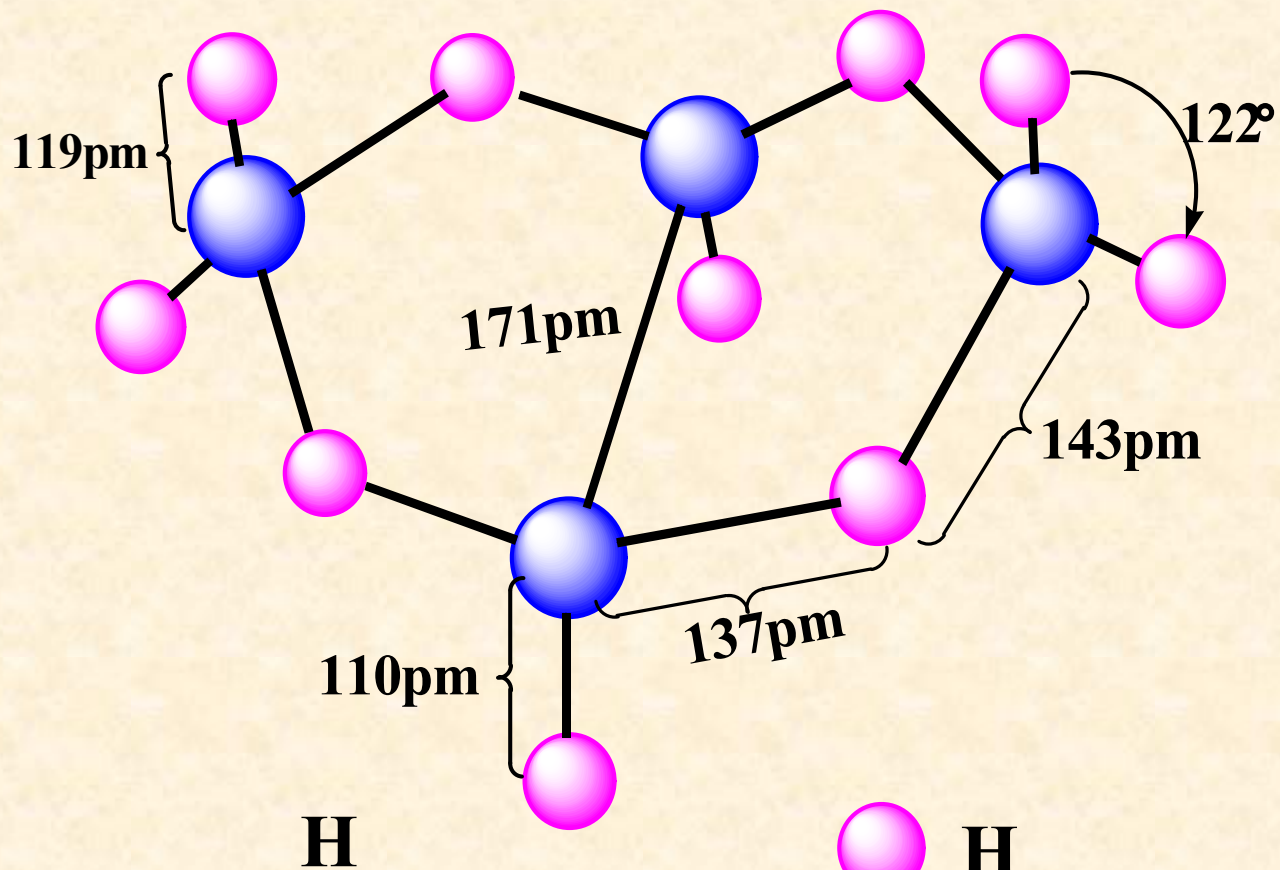
一类是处于两侧的4个H原子与2个B原子间形成的四个共价键，即B--H键。另一类键是由两个中间的H原子各自与两侧B原子构成，即B--H--B键，这种不寻常的键仅含有2个电子，但却连接了3个原子，称为三中心二电子键。这种键是缺电子原子间的一种特殊共价结合形式。



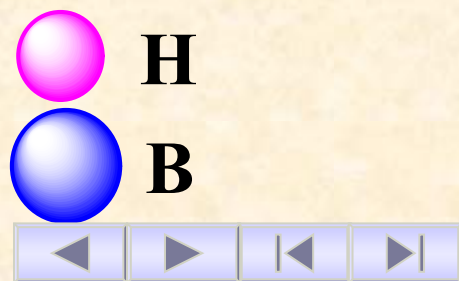
B_4H_{10} 分子结构



(a)



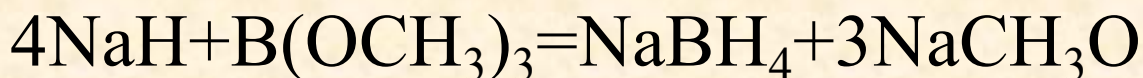
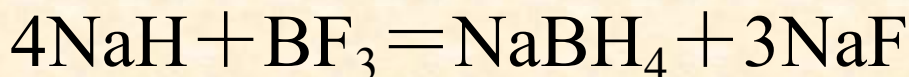
(b)



3、硼氢配合物

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⁻离子结合形成的 BH_4^- 盐称为硼氢配合物。

制 备



性 质

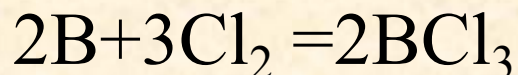
强还原性

在硼氢化物中，H的氧化数为-1， 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 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 LiBH_4 具有很高的燃烧热，可作为火箭燃料。

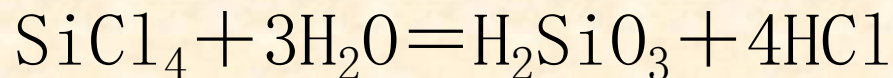
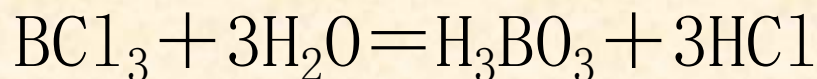
4、卤化物和氟硼酸

A、卤化物

由硼直接同卤素反应可得卤化硼：



与卤化硅相似，卤化硼极易水解生成硼酸



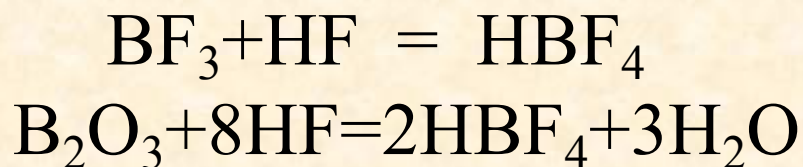
想一想：卤化硼和卤化硅都容易水解而碳的卤化物不水解？

A、中心原子都有可利用的空轨道：B是缺电子原子，在 BX_3 分子中，B原子还有空的P轨道；卤化硅中硅有可利用的3d空轨道。因此它们都容易接受水的进攻而发生水解。

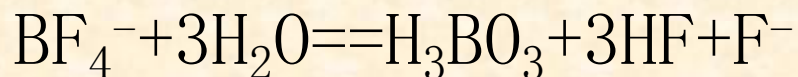
B、中心原子可利用的空轨道受到水进攻后，削弱了B—Cl或Si—Cl键的强度，因而Cl—逐一被—OH取代，最终的水解产物是它们的含氧酸。

B、氟硼酸

制 备：除用 BF_3 水解外，还可用于下列方法制备氟硼酸：



性 质：与 H_2SiF_6 类似，氟硼酸也是 HBF_4 是强酸，在氟硼酸盐溶液中， BF_4^- 离子可发生部分水解：



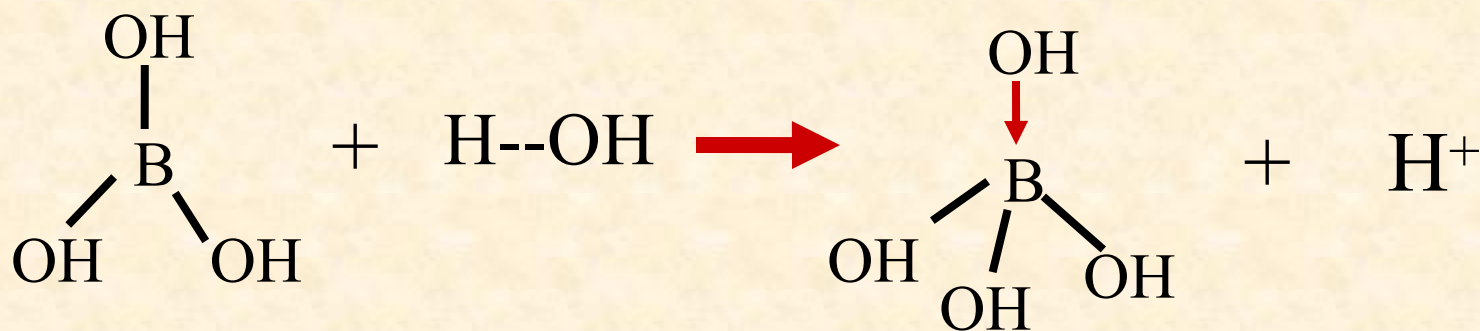
因此碱金属的氟硼酸盐溶液呈酸性。

5、硼的含氧化合物

硼酸(H_3BO_3)是一元酸，其电离过程为：

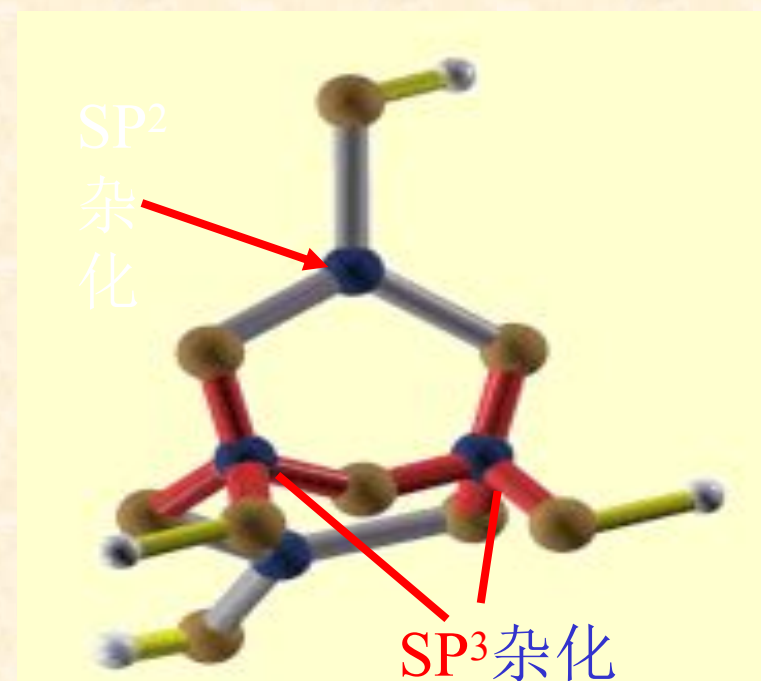


硼酸分子在水中电离时，并不象通常酸那样给出质子，而是由于B原子有空轨道，致使水分子中的O原子的孤对电子能配位上去：



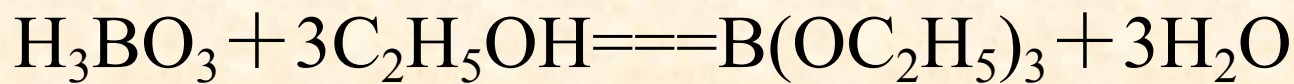
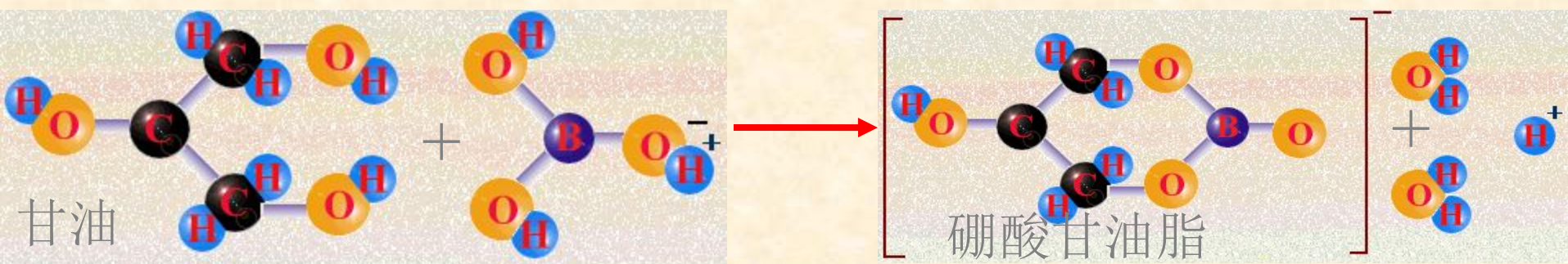
硼酸作为路易斯酸接受 OH^- (含电子对)离子。电离后生成的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 离子其价层轨道已满，无法再接受电子对，故硼酸是一元酸。

与硅酸相似，硼酸也容易缩合成链状或环状多硼酸 $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。在多硼酸中有两种基本结构单元，一种是平面三角形的 BO_3 结构，另一种是硼原子以 sp^3 杂化的 BO_4 四面体结构。

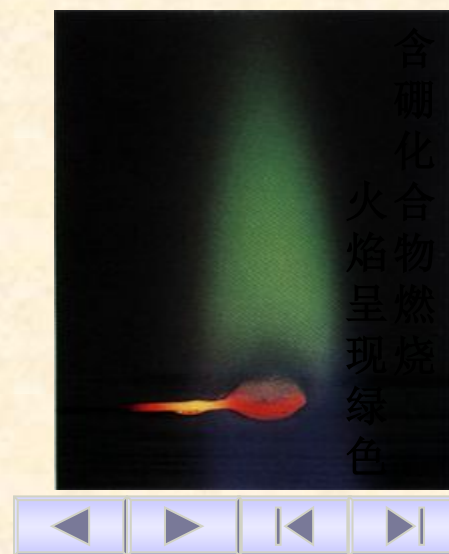


四硼酸根离子结构

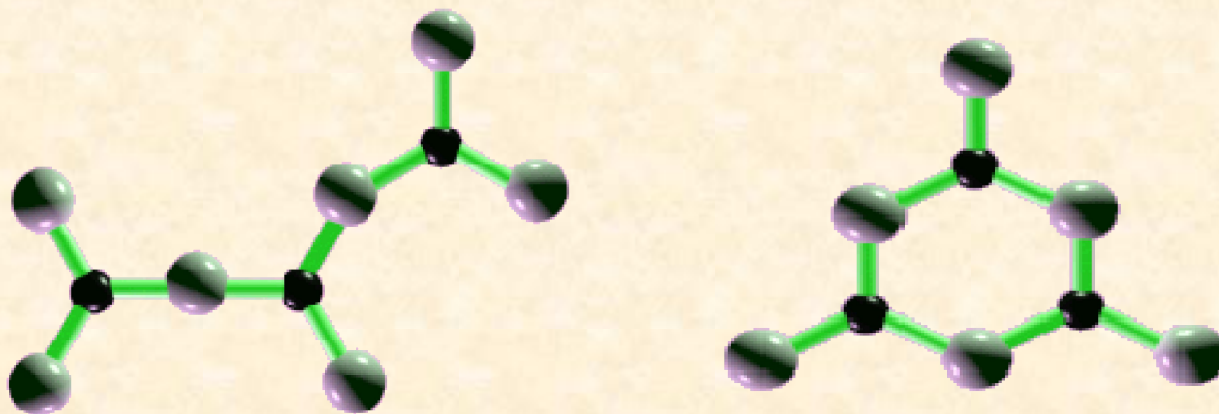
H_3BO_3 的酸性极弱，不能直接用 NaOH 滴定。多基化合物（如甘露醇、甘油等）与 H_3BO_3 反应生成稳定的配合物并使显示强酸性，从而使滴定法可用于测定硼含量：



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。

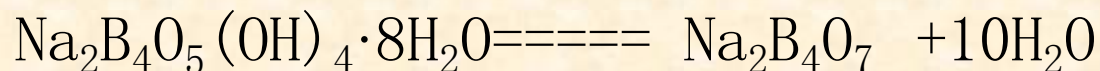


偏硼酸是多硼酸， HBO_2 是它的最简式，偏硼酸根的组成为 $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ ，其结构仍是 BO_3 ，它通过角顶原子相互连结成链状或环状结构：



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

硼砂为白色晶体，在干燥空气中容易风化，加热失水：

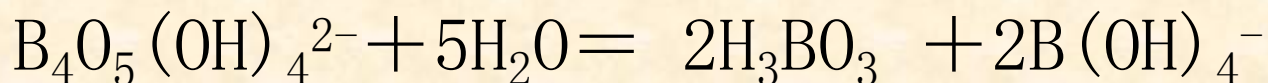


与 B_2O_3 一样，硼砂可溶解某些金属氧化物，形成具有特征颜色，用于鉴定金属离子：

硼砂珠试验



硼砂易水解：



水解产物 H_3BO_3 可以抗碱； $B(OH)_4^-$ 可以抗酸。0.01M硼砂溶液，其 $PH=9.18$ 。所以硼砂溶液是一种常用的缓冲溶液，它也常用于作基准物标定溶液的酸浓度。