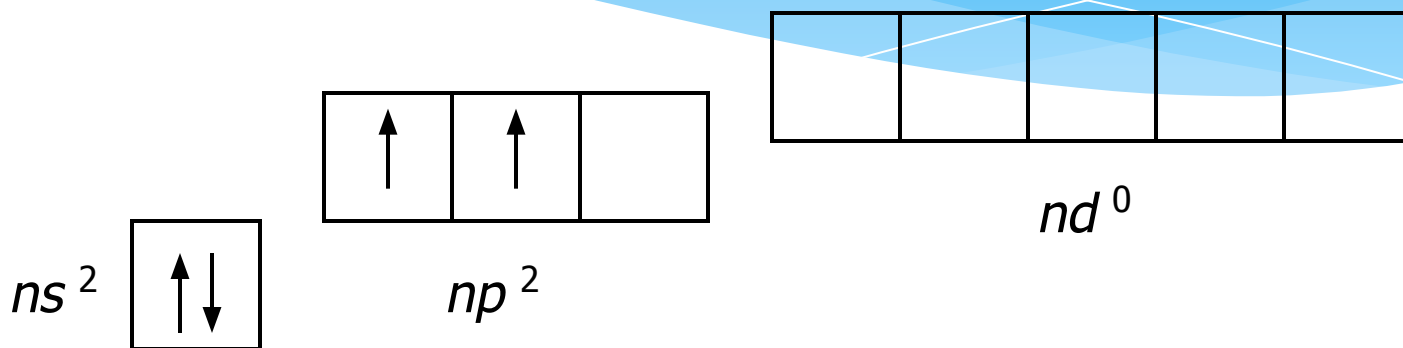
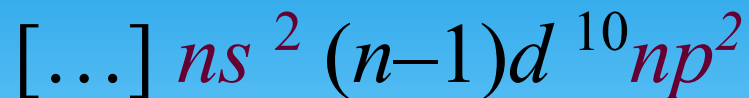


# Общая характеристика элементов IVA-группы. Углерод и кремний

Общая электронная формула:



Валентные возможности:

C: 2, 4;      Si, Ge, Sn, Pb: 2 ÷ 6

Степени окисления: -IV, 0, +II, +IV

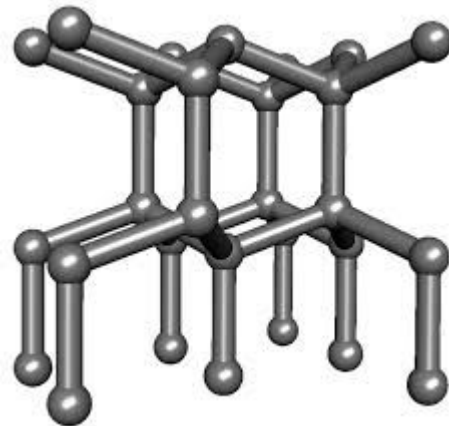
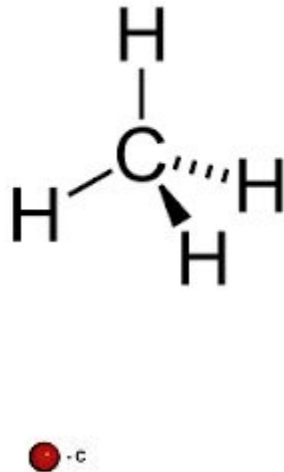
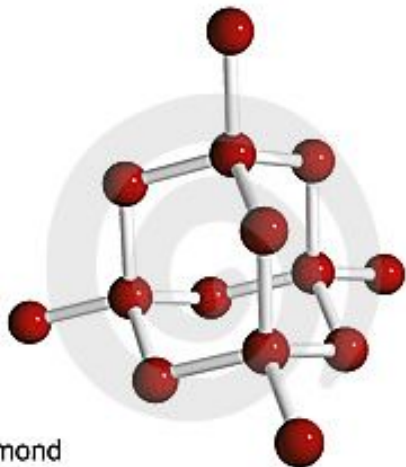
Устойчивые ст.ок.: C, Si, Ge, Sn: +IV

(Pb<sup>IV</sup> – сильн.окисл.). Уст. ст.ок.: Pb: +II

# Простые вещества. Углерод

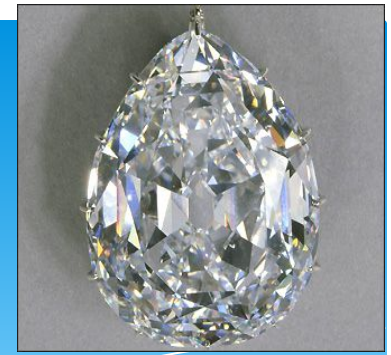
## Аллотропия и полиморфизм

- \* Углерод: алмаз ( $sp^3$ ), графит ( $sp^2$ ), карбин ( $sp$ ), фуллерены ( $sp^2 + sp^3$ ).

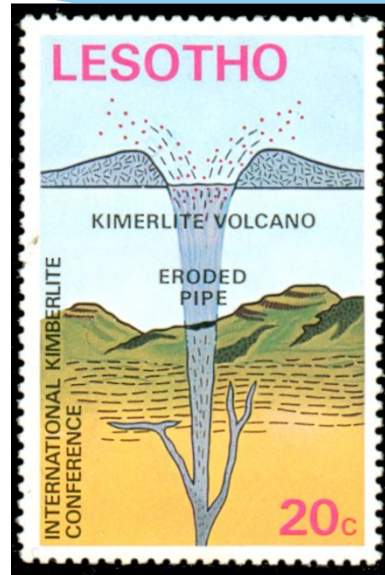


Фрагменты кристаллических решеток алмаза (слева) и лонсдейлита справа. Обе полиморфные модификации -  $sp^3$

# Алмаз



Кимберлитовые  
трубки

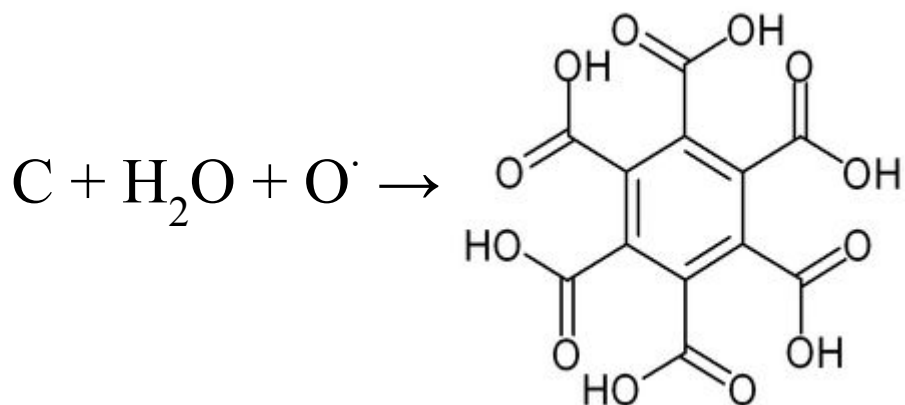
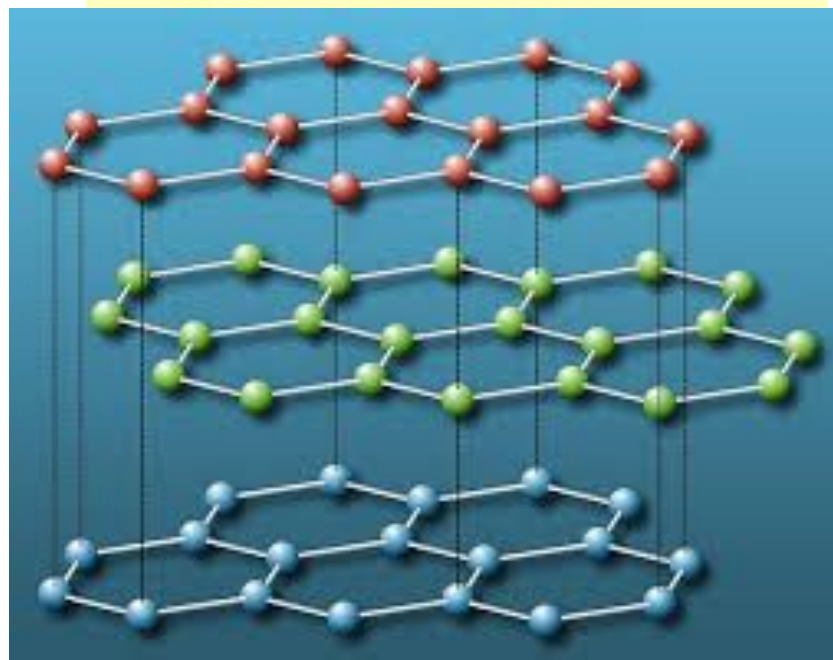
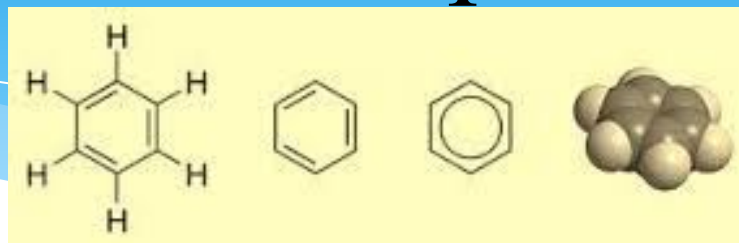


- \* Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность  $3,515 \text{ г/см}^3$ .
- \* Крист. решетка атомная ( $sp^3$ -гибридизация).
- \* Выше  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  переходит в графит.
- \* При прокаливании на воздухе сгорает.

# Простые вещества. Углерод

## Аллотропия и полиморфизм

\* Углерод: алмаз ( $sp^3$ ), графит ( $sp^2$ ), карбин ( $sp$ ), фуллерен.

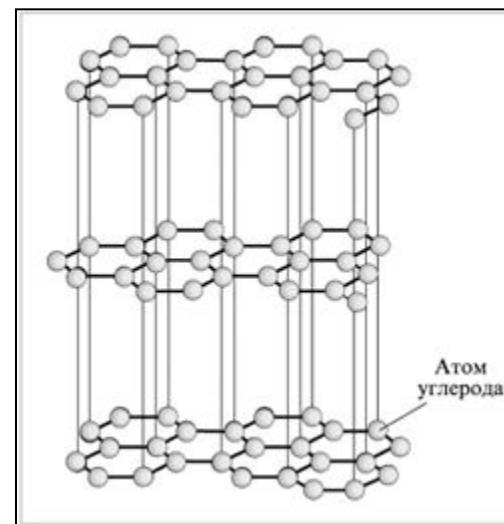


Структура графита (справа), и одна из реакций окисления графита (слева)

# Графит



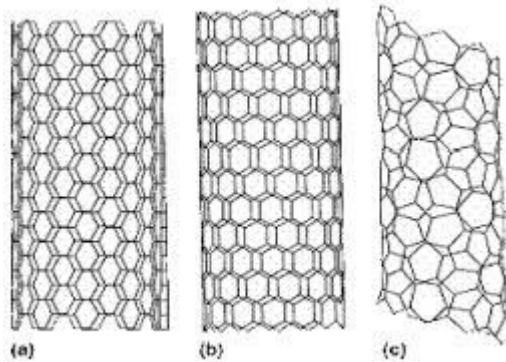
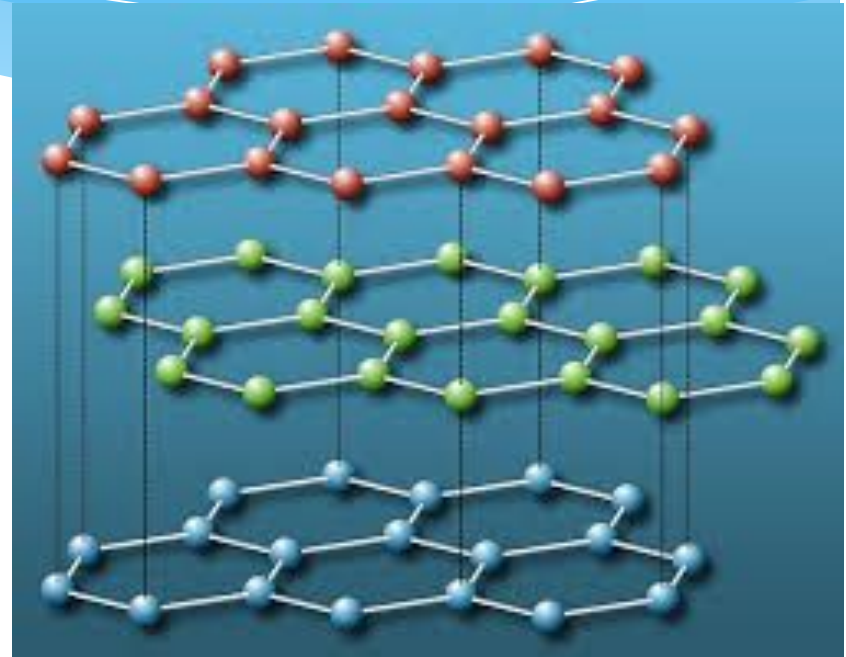
- \* Т. пл. 3800 °С, т. кип. 4000 °С, плотность 2,27 г/см<sup>3</sup>, электропроводен, устойчив.
- \* Типичный восст-ль (реагирует с водородом, кислородом, фтором, серой, металлами).
- \* Кристаллическая решетка слоистая ( $sp^2$ -гибридизация).



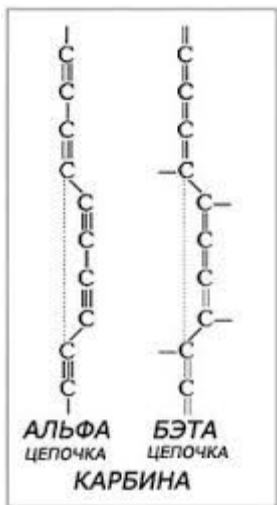
# Простые вещества. Углерод. Графен. Нанотрубки. Карбин

## Аллотропия и полиморфизм

\* Углерод: алмаз ( $sp^3$ ), графит ( $sp^2$ ), карбин ( $sp$ ), фуллерен.



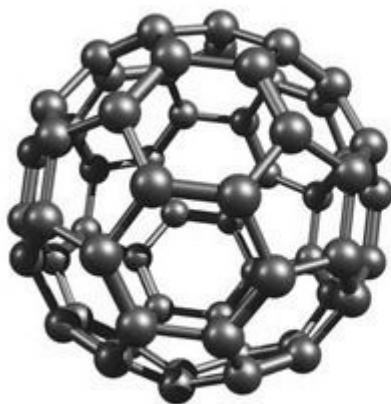
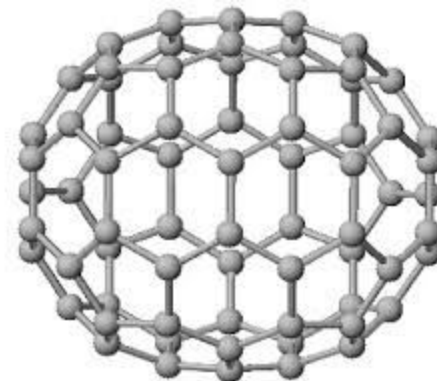
Структура графита (справа), и нанотрубок (в центре) и карбина (слева)



# Простые вещества. Углерод. Фуллерены

Аллотропия и  
полиморфизм

\* Углерод: алмаз ( $sp^3$ ), графит ( $sp^2$ ), карбин ( $sp$ ), фуллерен.



Структура фуллеренов:  
слева направо:



$C_{60}@U$  – пример соединений  
включения в фуллерены

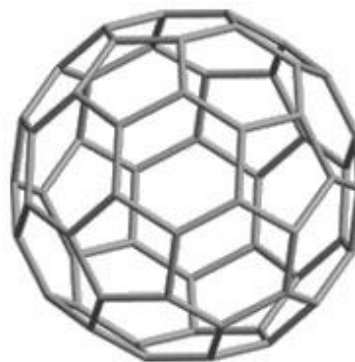


# Простые вещества. Углерод.

## Фуллерены

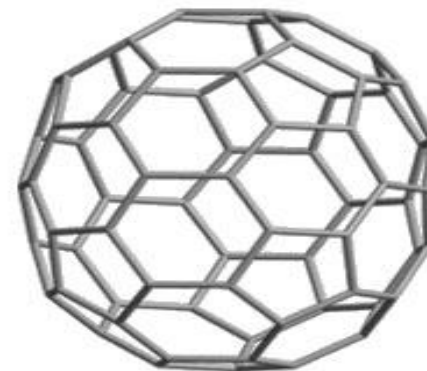
\* **Карбин:** линейные макромолекулы  $(C_2)_n$ , бесцветен и прозрачен, полупроводник; плотность  $3,27 \text{ г/см}^3$ ; выше  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  переходит в графит.

◆ **Фуллерен:**  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (полые сферы), темно-окрашенный порошок, полупроводник, т. пл.  $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , плотность  $1,7 \text{ г/см}^3$  ( $C_{60}$ ).



Фуллерен  $C_{60}$

Фуллерен  $C_{70}$



# Простые вещества. Алмазоподобные структуры: кремний, германий, серое олово.

Элемент	Температура плавления или разложения при $P = 1$ атм, °С	Ширина запрещенной зоны, комн, эВ	Твердость, алмаз = 10
C	-	5,46	10
Si	+1414	1,12	6,5
Ge	+937	0,72	6,0
Sn	+13	0,06	→6

# Оксиды элементов IVA-группы

+4

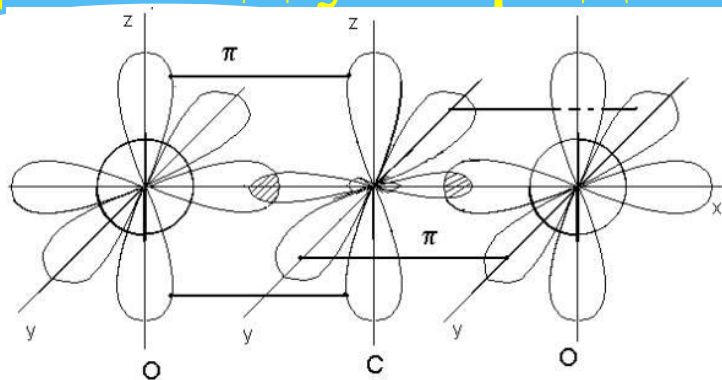
$\text{CO}_2(\text{г})$	уст.	} <b>Кислотные оксиды</b>
$\text{SiO}_2(\text{т})$	уст.	
$\text{GeO}_2(\text{т})$	уст.	
$\text{SnO}_2(\text{т})$	уст.	
$\text{PbO}_2(\text{т})$	с.ОКИСЛ.	

+2

$\text{CO}$	} <b>Восстан. св-ва</b>	} <b>Несолеобр. оксиды</b>
$\text{SiO}$		
$\text{GeO}$		} <b>Амфот. оксиды</b>
$\text{SnO (?)}$		
$\text{PbO}$ уст.		

# Высшие кислородные соединения.

## Диоксид углерода $\text{CO}_2$ (кислотный оксид)



*sp*-гибридизация

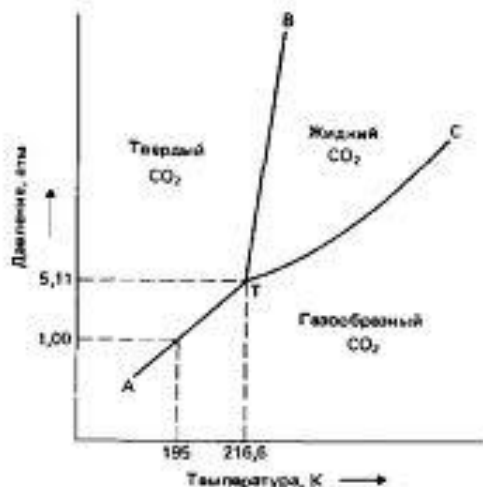
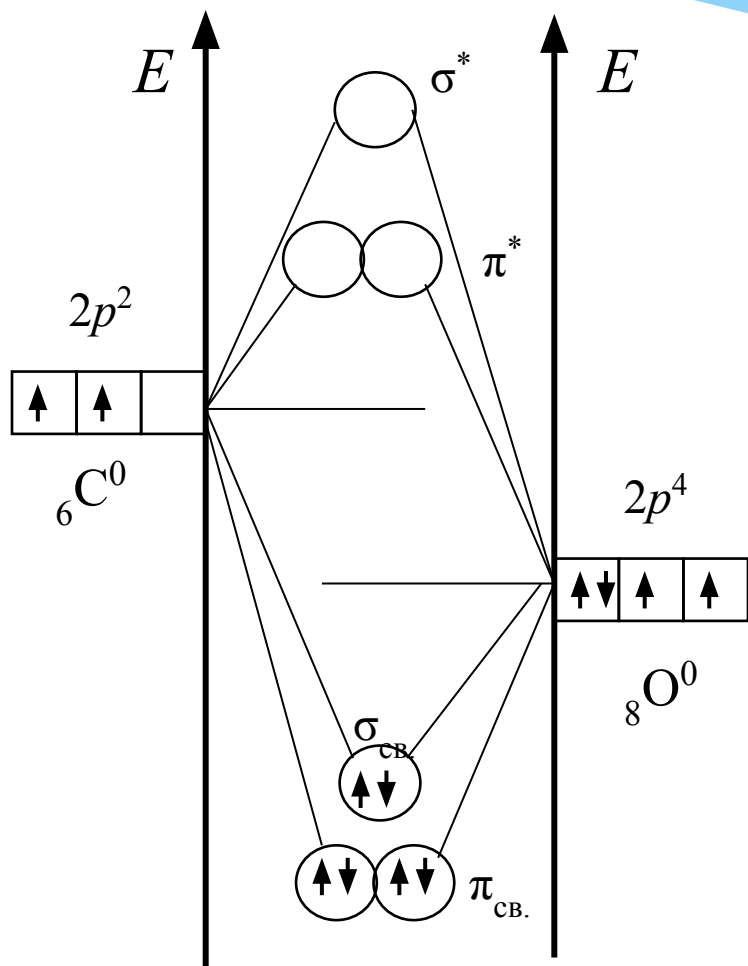


Рис. 6.6. Фазовая диаграмма диоксида углерода.

- \* Бесцветный газ, без запаха, тяжелее воздуха, умеренно растворим в воде (при комн. т-ре в 1 л воды – около 1,7 л  $\text{CO}_2$ ).
- \* В тв. сост. («сухой лёд») – молекулярная крист. решетка; т. возгонки  $-78^\circ\text{C}$ , т.пл.  $-57^\circ\text{C}$  ( $p = 5 \text{ атм}$ ).

# Монооксид углерода CO – несолеобразующий оксид

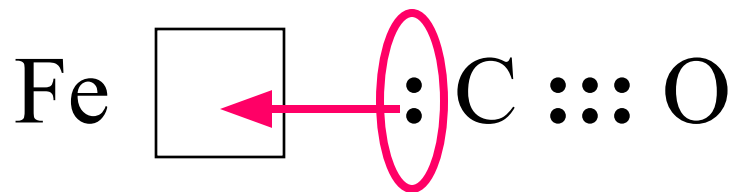


- \* Бесцветный газ, без запаха, легче воздуха, малорастворим в воде, т.кип.  $-191,5\text{ }^\circ\text{C}$ , ядовит («угарный газ»).
- \* Восстановительные свойства (t):  
$$4\text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$$
(пирометаллургия)

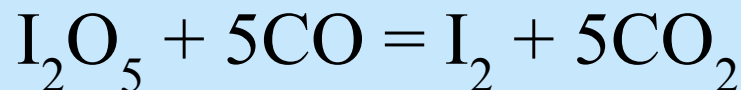
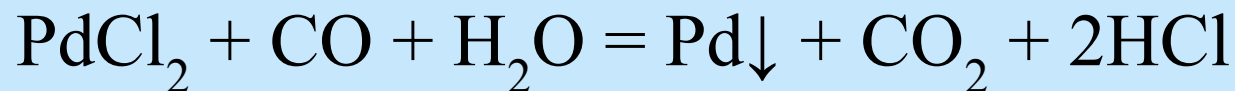
# Монооксид углерода CO

\* **Донорные свойства:**

CO образует прочные комплексы, например  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .



◆ **Обнаружение:**



# Некоторое отступление.

## Несколько слов о кристаллах...

### Трансляционная симметрия кристалла

Свойства симметрии идеальных кристаллов проявляются в следующем. В идеальном кристалле можно ввести три вектора трансляций  $a$ ,  $b$  и  $c$  так, что физические свойства кристалла в некоторой произвольно выбранной точке  $r$  точно воспроизводятся в любой другой точке  $r'$  удовлетворяющей условию

$$r = r' + T = r' + n_1 a + n_2 b + n_3 c, (*)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – произвольные целые числа. Совокупность точек  $r$ , определяемая выражением (\*), при различных  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  дает кристаллическую решетку, которая является геометрическим образом регулярного периодического расположения атомов в пространстве.

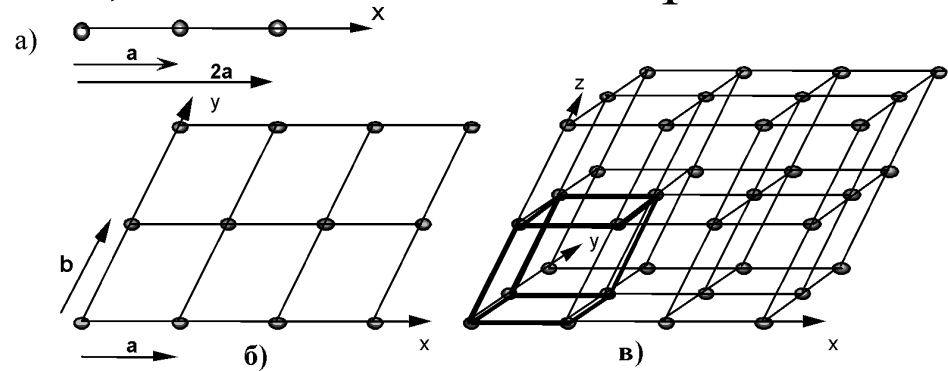
# Некоторое отступление.

## Несколько слов о кристаллах...

### Трансляционная симметрия кристалла

Параллелепипед, имеющий в качестве ребер векторы  $a$ ,  $b$  и  $c$ , называется элементарной ячейкой кристалла. Перемещение в пространстве ячейки как целого, описываемое вектором

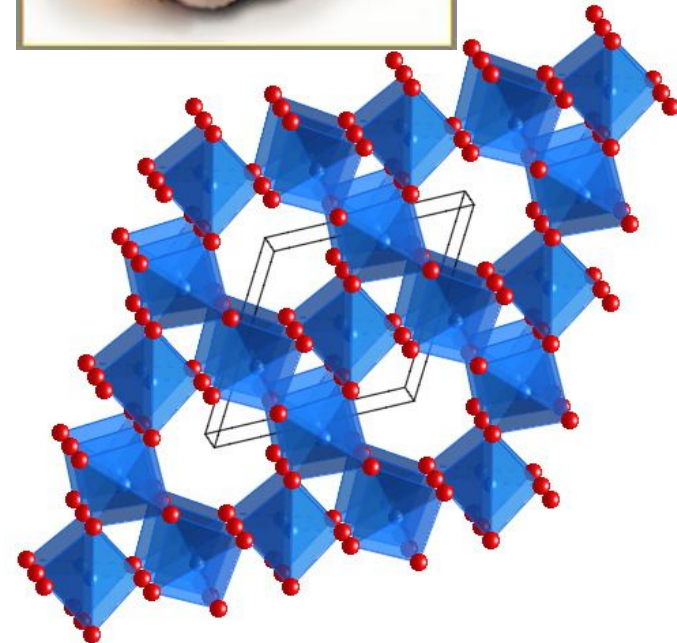
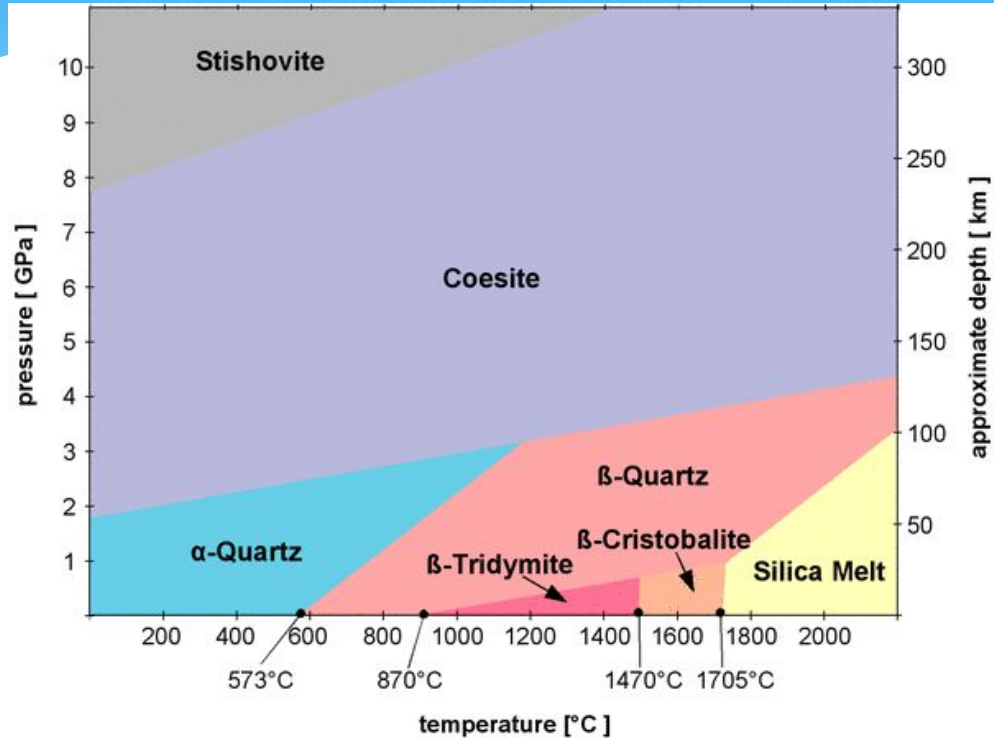
$$T = n_1 a + n_2 b + n_3 c,$$



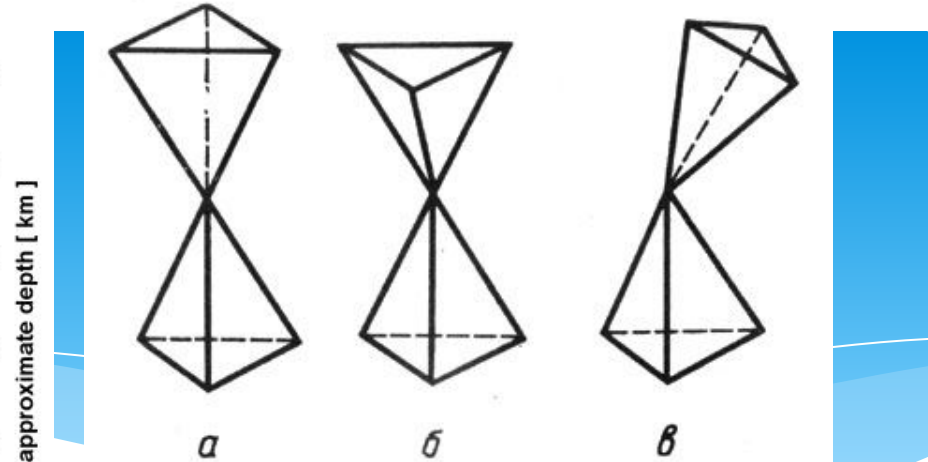
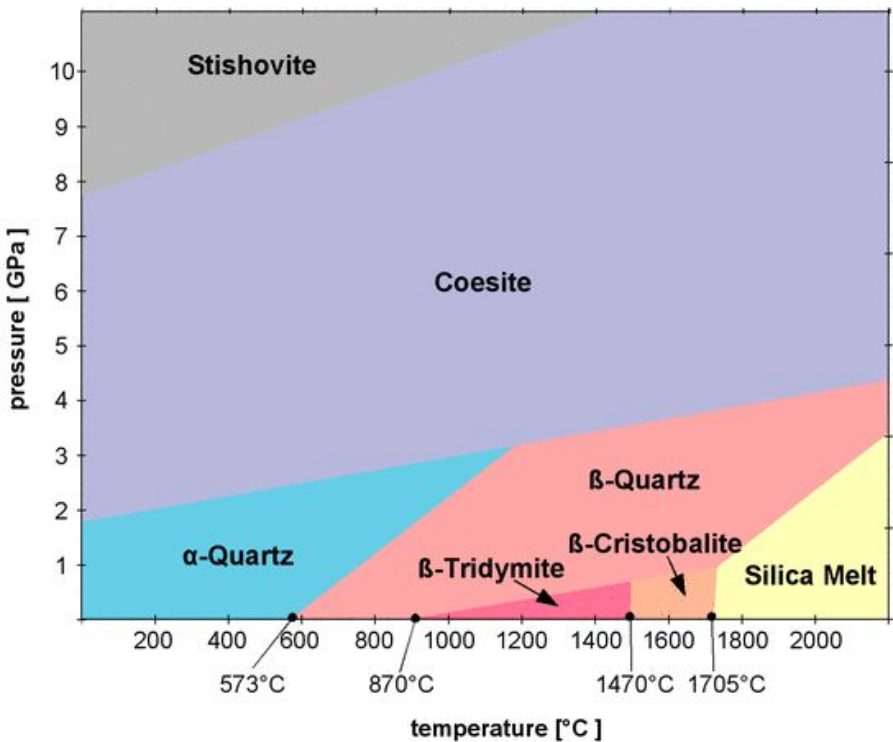
называется трансляцией. Вектор трансляции связывает любые две соответственные точки кристаллической решетки. Посредством операций трансляции элементарной ячейкой можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Такое свойство кристалла называется трансляционной симметрией.



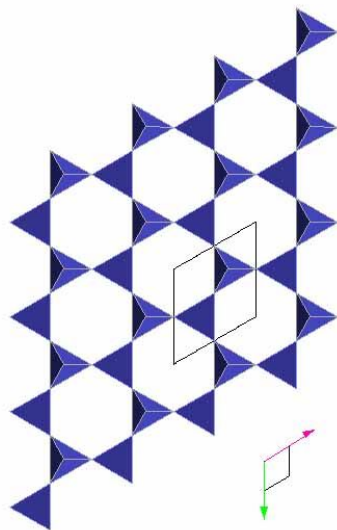
# Высшие кислородные соединения. Диоксид кремния и его полиморфизм



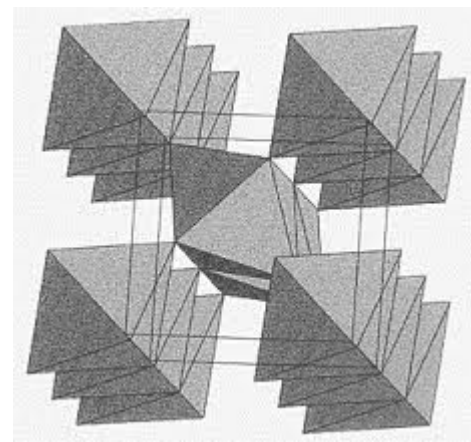
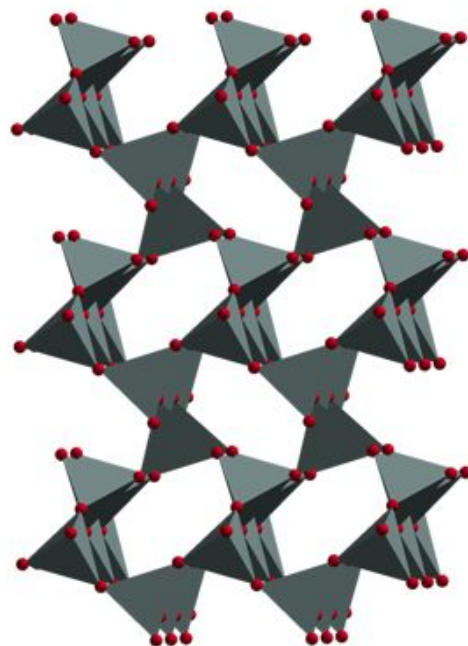
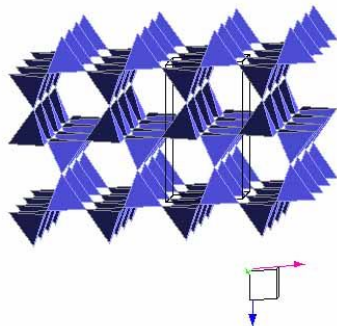
*P-T* диаграмма SiO<sub>2</sub> (выше), вид кристалла β - кварца (он же – горный хрусталь и его структура (справа)



Сочленения тетраэдров в кристобалите (*a*), тридимите (*b*) и кварце (*v*)



**Tridymite**

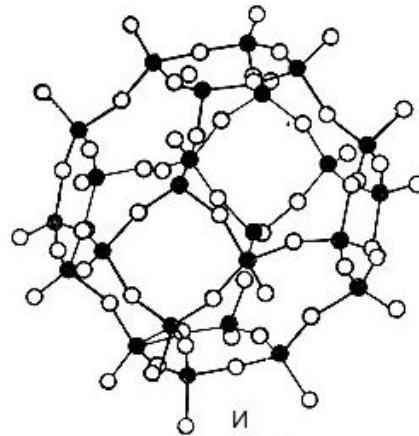
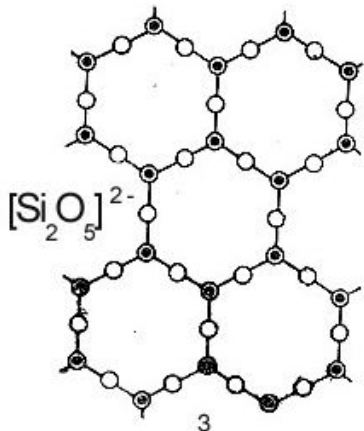
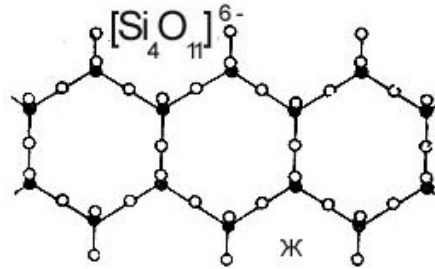
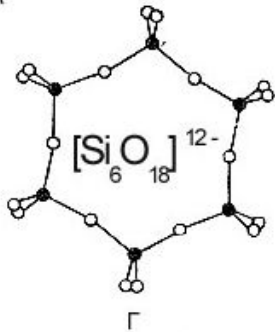
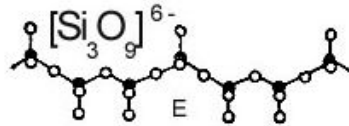
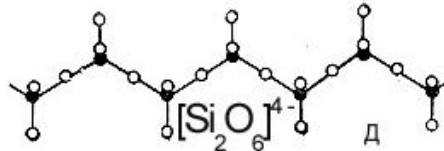
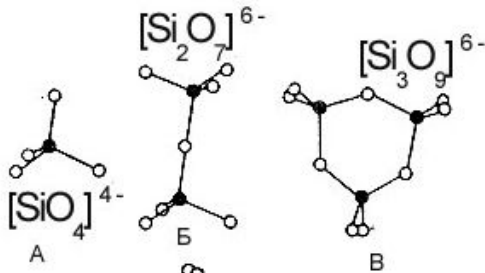
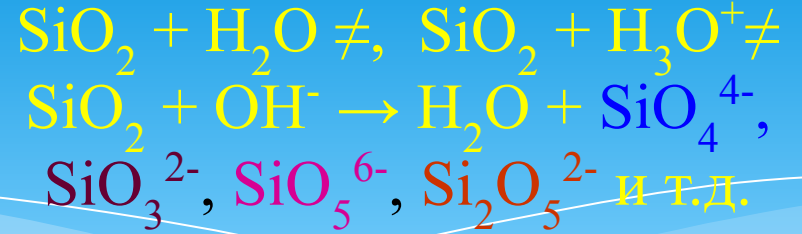


тридимит

кристобалит

**СТИШОВИТ**

# Силикаты – соли кремневых кислот



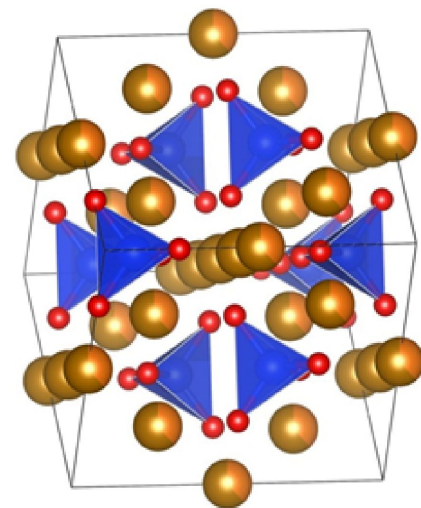
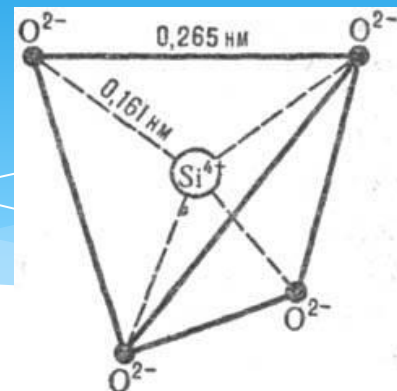
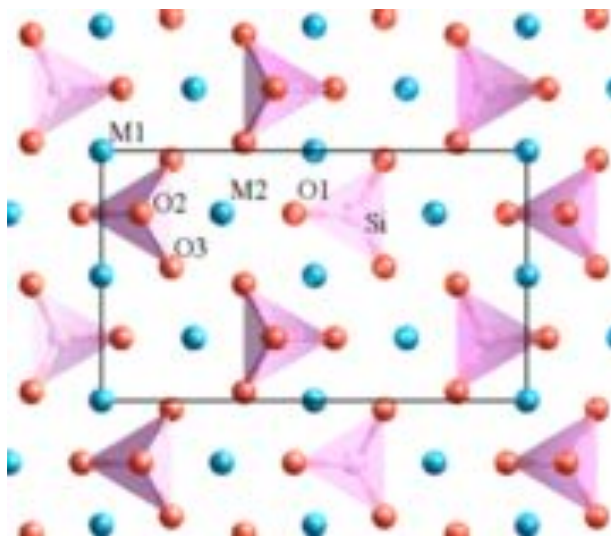
Различные типы силикатов:  
 А-Г – островные силикаты, Д, Е – силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ,  
 Ж – поясные силикаты,  
 З – листовые силикаты,  
 И – каркасные структуры.  
 Черный кружок – Si, белый – O.

# Камни (минералы) бывают разные... Но чаще встречаются одни и те же – *силикаты*...

Самые древние минералы – оливины.

$(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$  – оливин (хризолит)  $\text{M}^{\text{II}}_2\text{SiO}_4$

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  – форстерит,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  – фаялит



Образец оливина и его кристаллическая структура (островной силикат).

Рингвудит – фаза  
 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$   
высокого давления



**Mg-Fe пироксены** (ромбические,

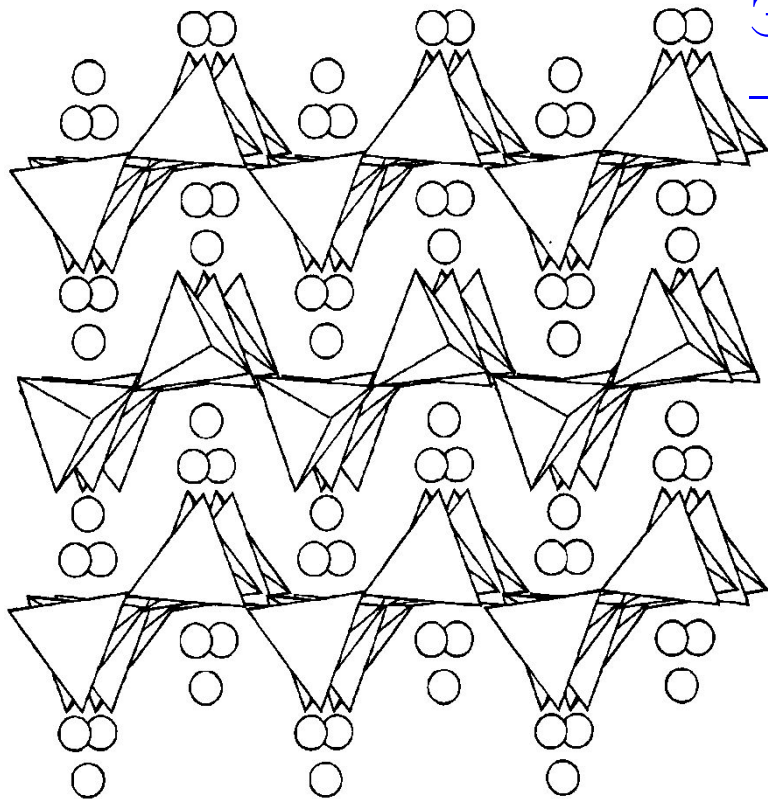
моноклинные)  $(Mg_{1-x}Fe_x)_2Si_2O_6$



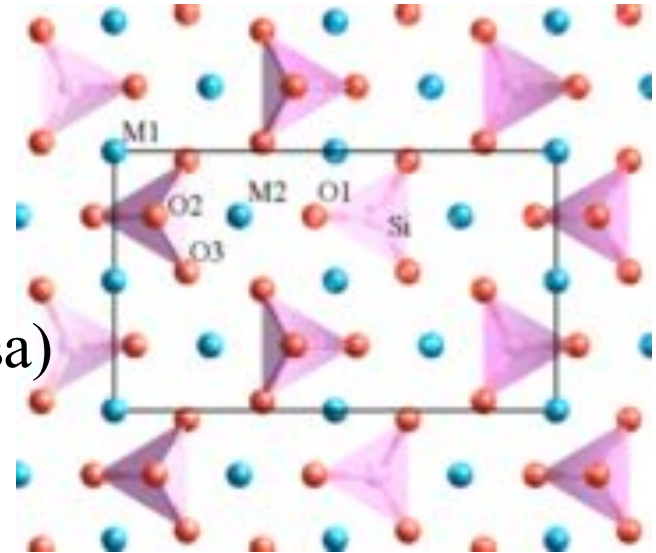
возможно катионное замещение  $M^{II}_2$  на  $M^IM^{III}$  (например, сподумен  $LiAlSi_2O_6$ )

*Пироксены – чуть менее древние, чем оливины, это цепочечные силикаты*

Энстатит  $Mg_2Si_2O_6$  и ферросилит  $Fe_2Si_2O_6$  – крайние члены ряда Mg-Fe пироксенов.



Структура  
пироксена (слева)  
и оливина  
(справа)



Оливин



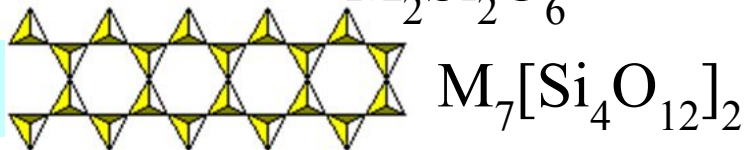
Ca-плагиоклаз:  $CaAl_2Si_2O_8$

Пироксен

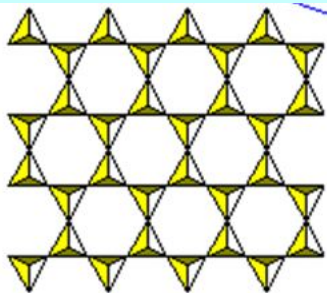


Na-плагиоклаз:  $NaAlSi_3O_8$

Амфибол



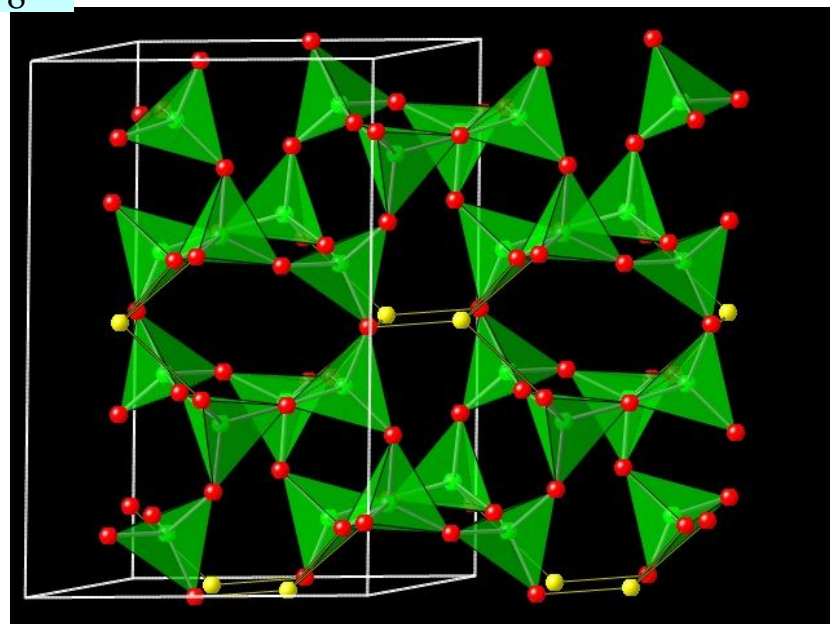
Биотит  $M_2Si_4O_{10}$ ,  $M = Fe, Mg$



Полевой шпат  $KAlSi_3O_8$

Мусковит (слюда)  
 $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

Кварц ( $SiO_2$ )



Структура плагиоклаза

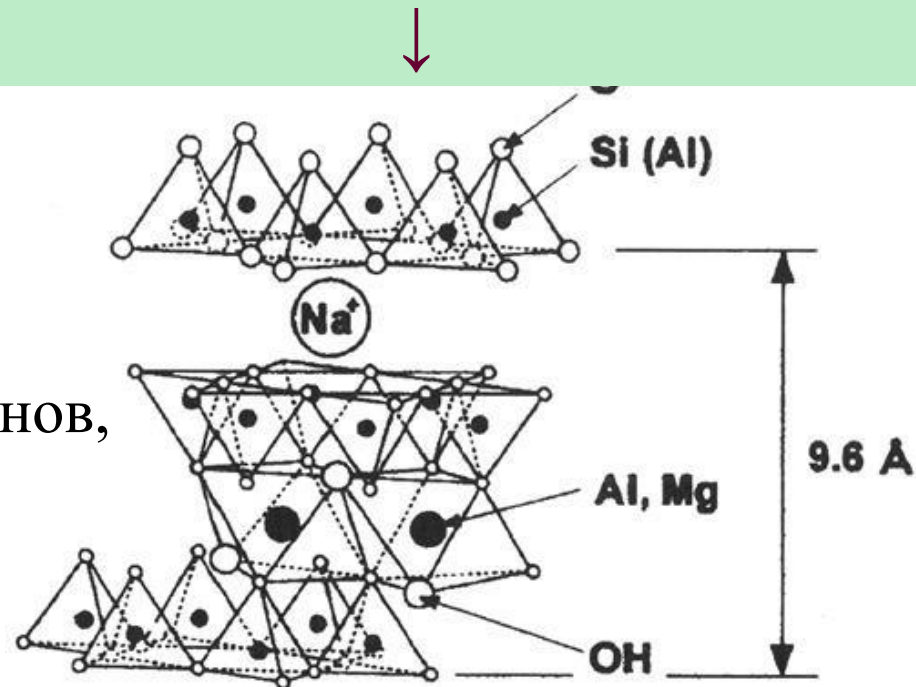
# Гидролиз силикатов на примере оливина:

оливин → пироксен → серпентин → монтмориллонит



Образец серпентина

## Структура монтмориллонита



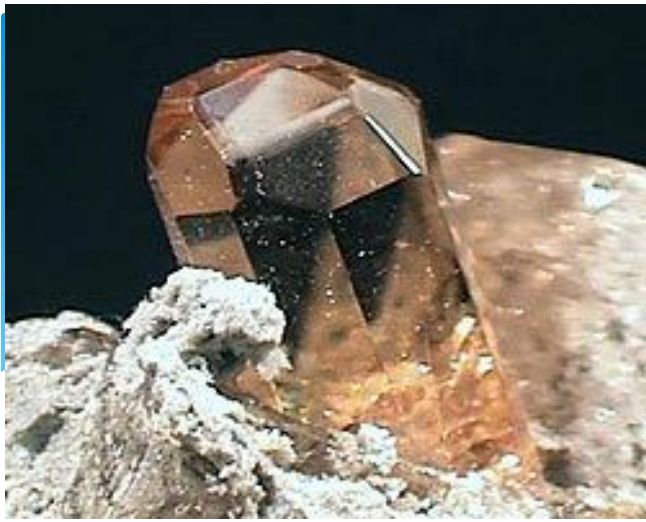
Конечный продукт гидролиза оливинов,  
Пироксенов и серпентинов –  
монтмориллонит



**Промежуточный итог: у минералов (твердых фаз) своя эволюция. В частности, для силикатов:**

- Самые древние силикаты – наиболее “основные”; “Кислотная составляющая” возростала с течением времени;
- Самые древние силикаты – наиболее восстановленные; окислительная природа также возростала с течением времени;
- Вода (и возможность гидролиза) появились не сразу; продукты гидролиза в древних силикатах всегда вторичны
- Наиболее сложные структуры (амфиболы, биотиты) – всегда новые. И именно эти структуры наиболее подходят для укрытий (а по ряду теорий – и для зарождения жизни).

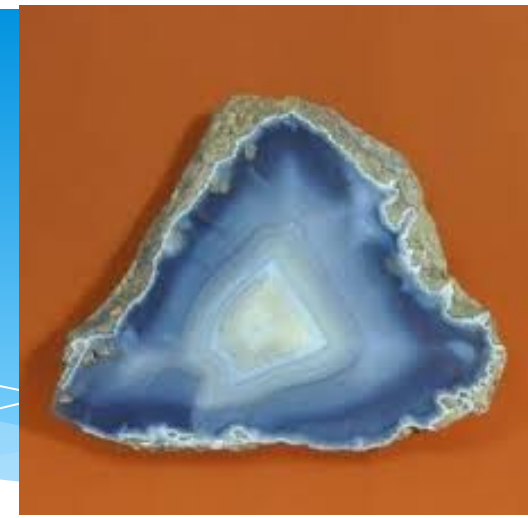




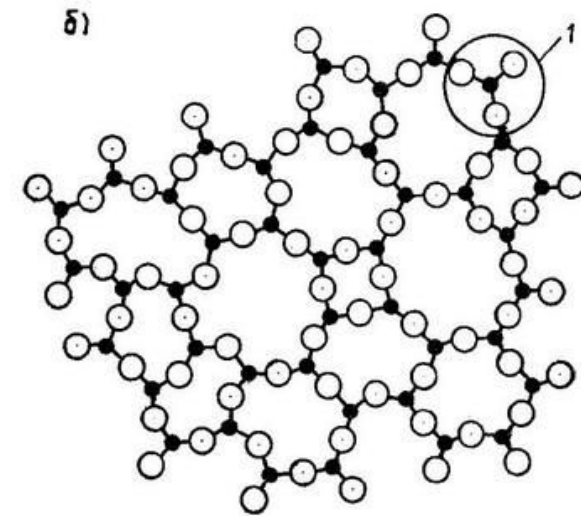
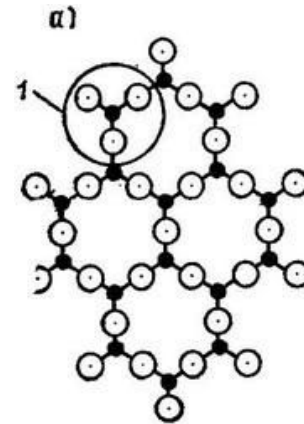
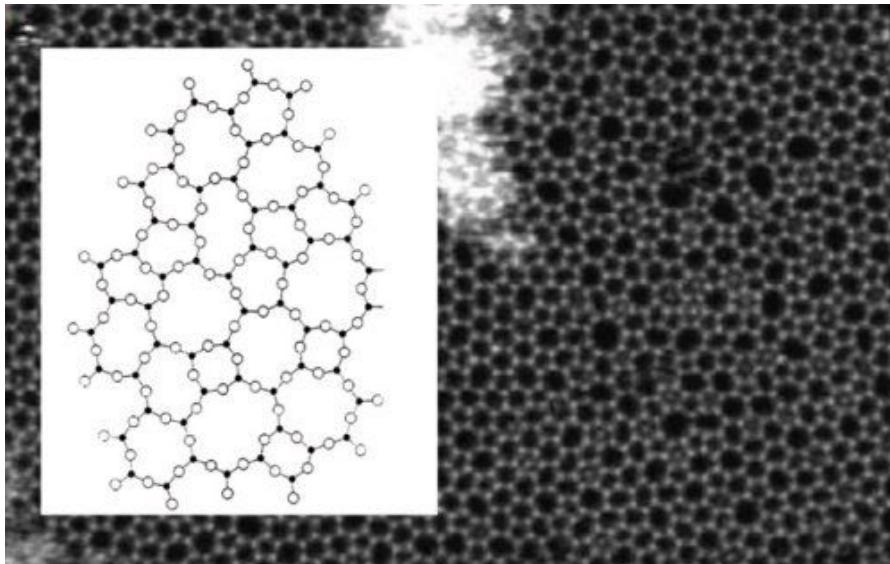
Топаз  $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F}_{2x}(\text{OH})_{2-2x})$



Агат  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

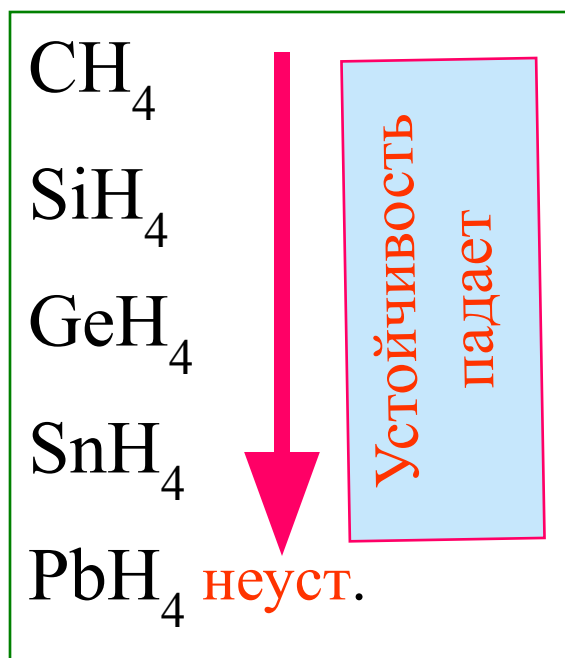


Халцедон  $\text{SiO}_2$



Структура кварца (в центре) и кварцевого стекла (слева и справа)

# Водородные соединения элементов IVA- группы



Склонность к катенации  
(образование цепей состава  
Э—Э—Э—Э—Э) в ряду

C Si Ge Sn Pb



уменьшается



# Химические свойства

При комн. темп.

- \*  $C, Si, Ge + H_2O \neq$
- \*  $C, Si, Ge + H_3O^+ \neq$
- \*  $Sn, Pb + H_2O \neq$
  
- \*  $Sn + H_3O^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2 \uparrow$
- \*  $Pb + H_3O^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2 \uparrow$



Кремний



Германий

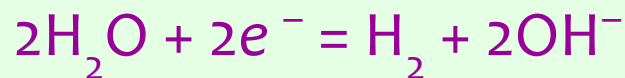
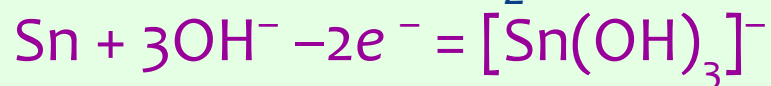
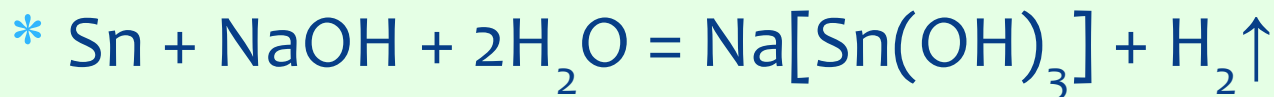
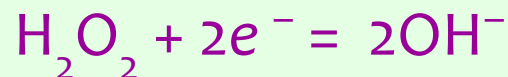
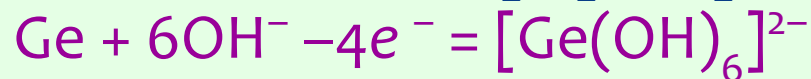
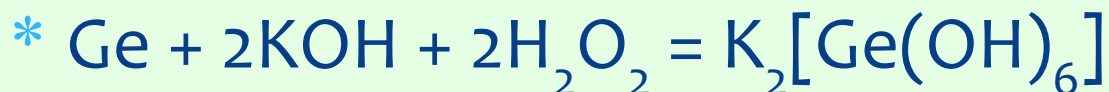
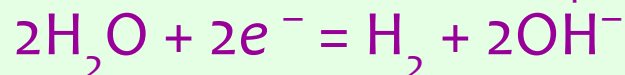
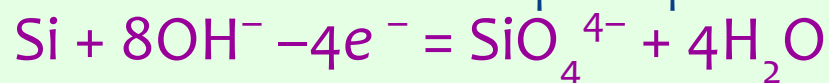
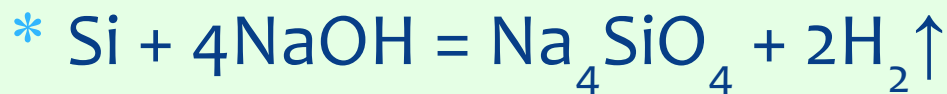
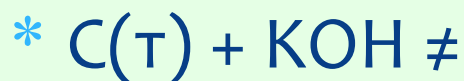


Олово

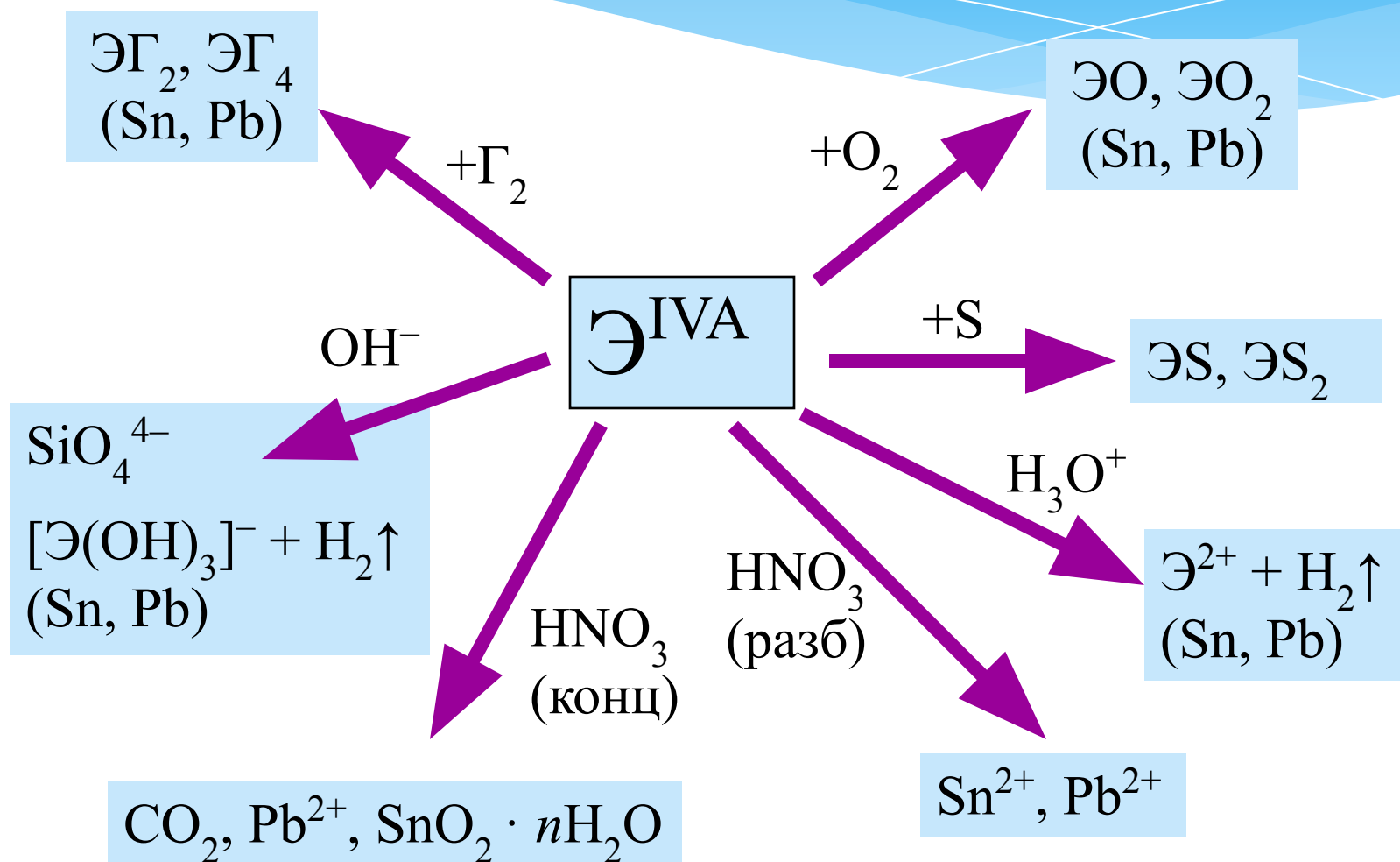


Свинец

# Химические свойства

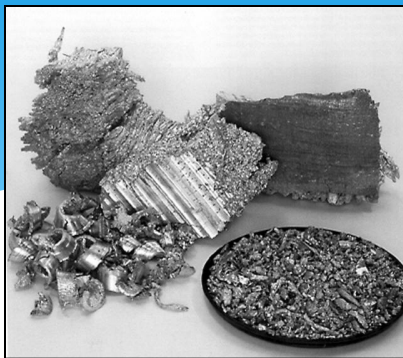


# Простые вещества

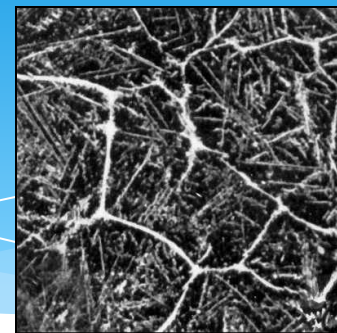


Поверхность стали  
под микроскопом

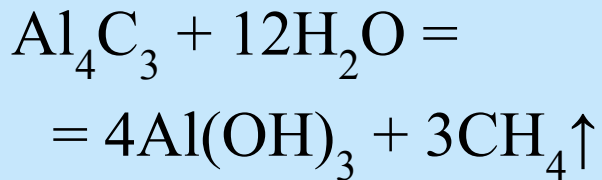
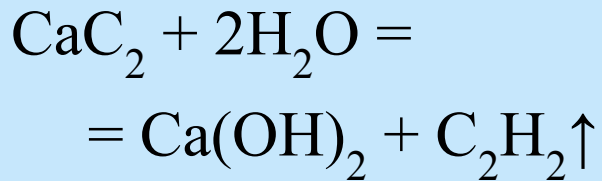
# Карбиды



Карбид кальция



Солеобразные ( $\text{CaC}_2$ ,  
 $\text{Al}_4\text{C}_3$ )

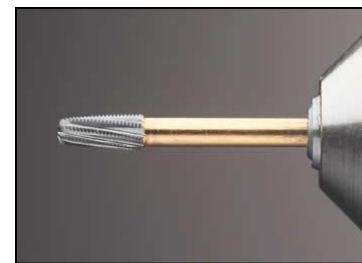


Ковалентные  
( $\text{SiC}$ )



Карбид  
кремния

Металлоподобные  
( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{WC}$ )

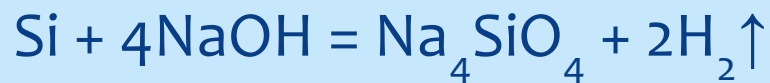
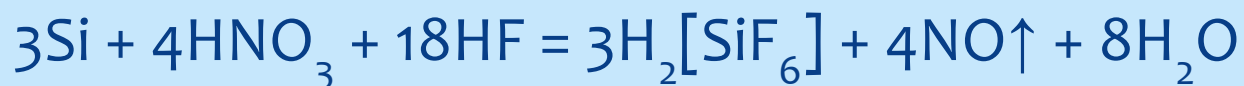


Резец из победита  
(сплав на основе  
 $\text{WC}$ )

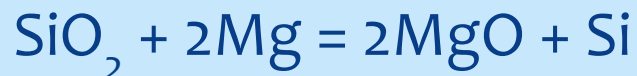
# Кремний



Химическое растворение



Получение кремния

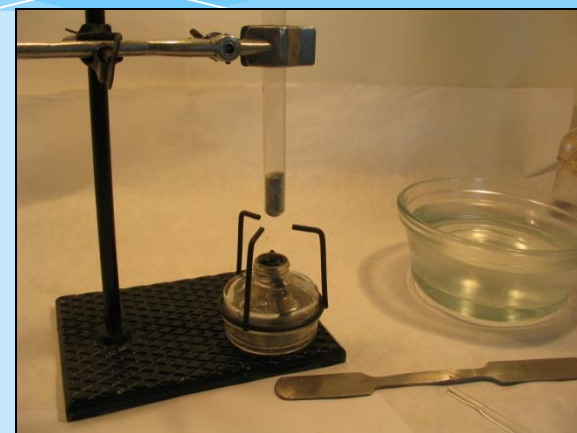


# Водородные соединения $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (силаны)

- \* Моносилан  $\text{SiH}_4$  :
- \*  $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Получение силанов:

- \*  $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg}(\text{изб}) = \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$   
(силицид магния)
- \*  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiH}_4 \uparrow$
- \*  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{SiH}_4 \uparrow$



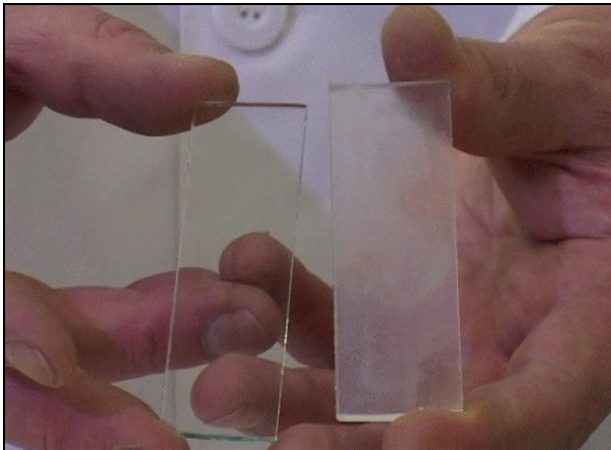
Получение кремния  
и силана

Видео: [магниетермия](#) Видео: магниетермия и  
[получение силана](#)

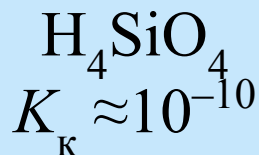
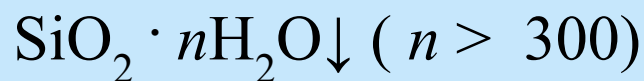


# Травление стекла

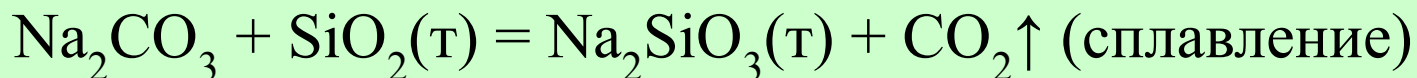
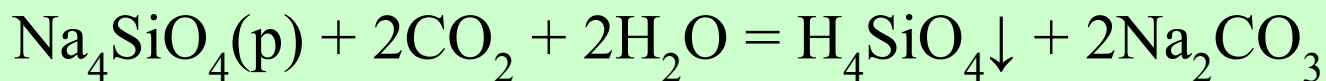
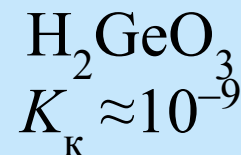
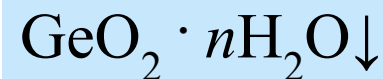
- \*  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- \*  $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} (\text{изб.}) = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$   
(гексафторосиликат водорода)



# При подкислении водных растворов силикатов и германатов



дискремниевая к-та  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$   
трикремниевая к-та  $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,  
тетраметакремниевая к-та  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$ ,  
полиметакремниевая к-та  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$



Особенности химии олова и  
свинца – см. записи устной  
лекционной части  
(без иллюстративного материала)