

р – элементы IV группы

Ge

Sn

Pb

Немного истории

1869 г – опубликована

Периодическая система

1871 г – Менделеев предсказал существование

3 - х неизвестных элементов ,

назвал их

эка – бор

эка - алюминий

эка - силиций

и описал их свойства

Немного истории

1875 г – открыт **Ga** (Лекок де Буабодран, Франция)

1879 г - открыт **Sc** (Нильсон , Швеция)

1886 г – открыт **Ge** (Винклер , Германия)

Менделеев назвал эти элементы

укрепителями

периодической системы ! ! !

Характерные степени окисления

Ge

+2 **+4**

Sn

+2 **+4**

Pb

+2 **+4**

Устойчивость соединений

с высшими степенями окисления уменьшается в
ряду :

Ge(IV) **>** **Sn(IV)** **>** **Pb(IV)**



Активность металлов

Ge

Sn

Pb

E^0, v



0.0

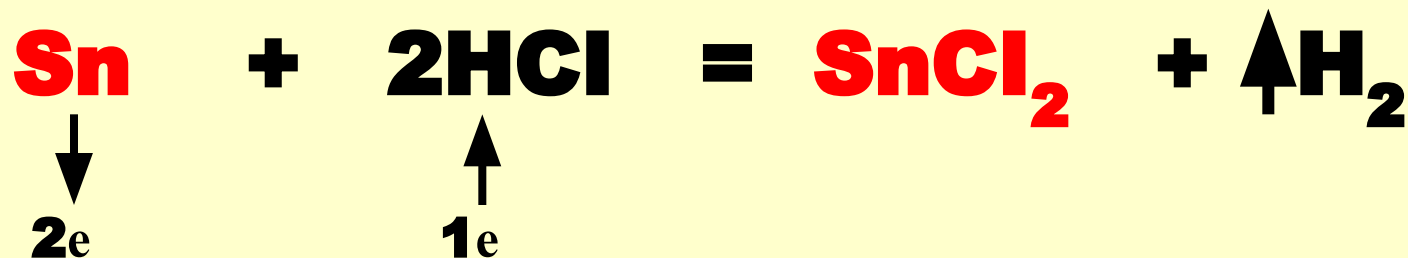


- 0.136

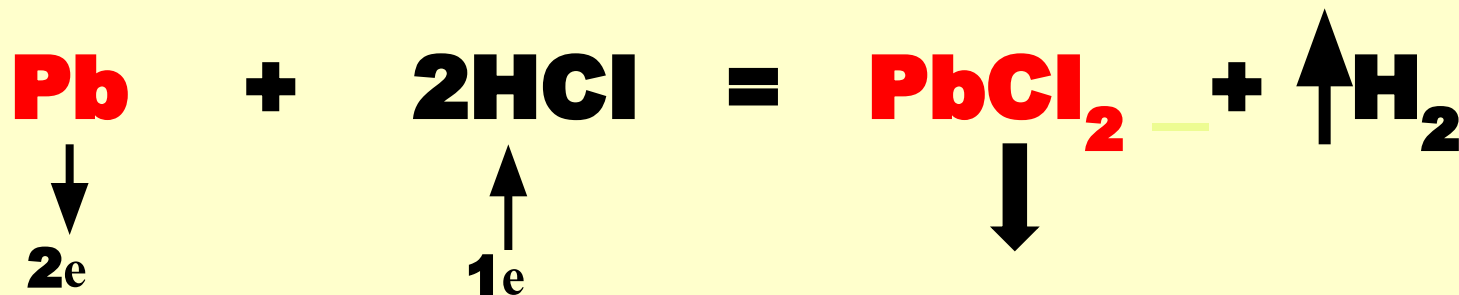


- 0.127

АКТИВНОСТЬ металлов **Ge** **Sn** **Pb**



(медленно, при нагревании)

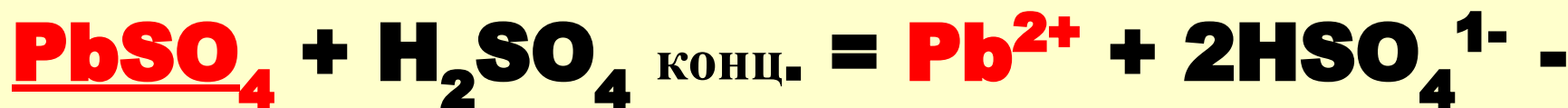


(м. р. **PbCl₂** тормозит реакцию)

Растворение осадков

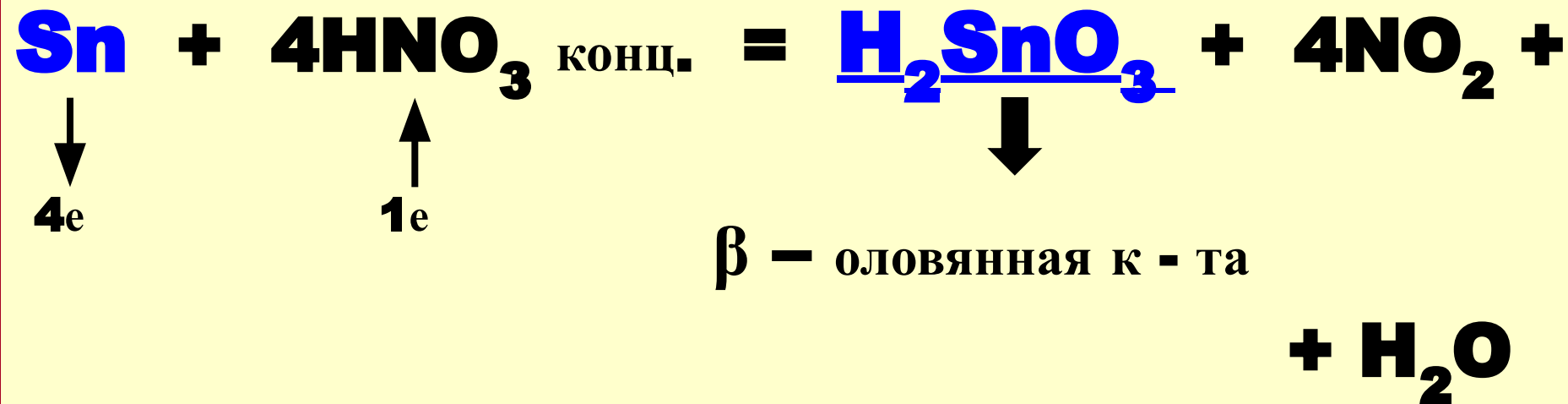
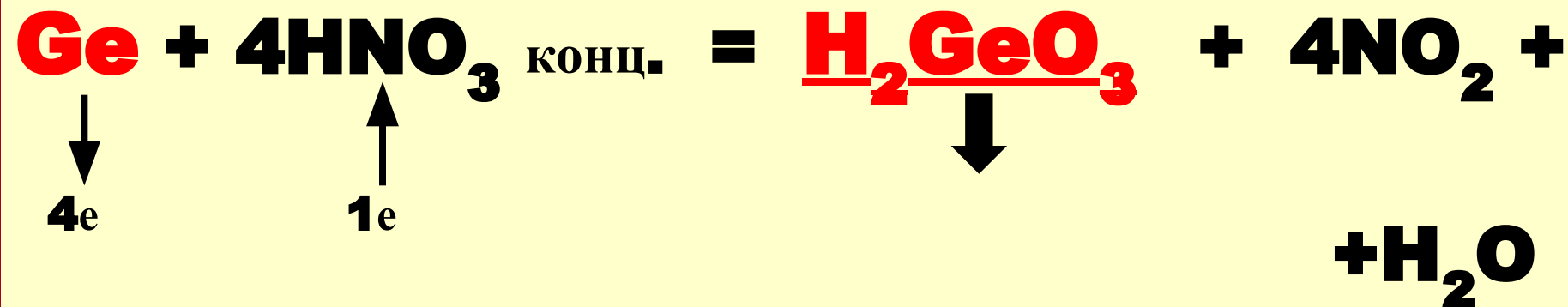


раствор

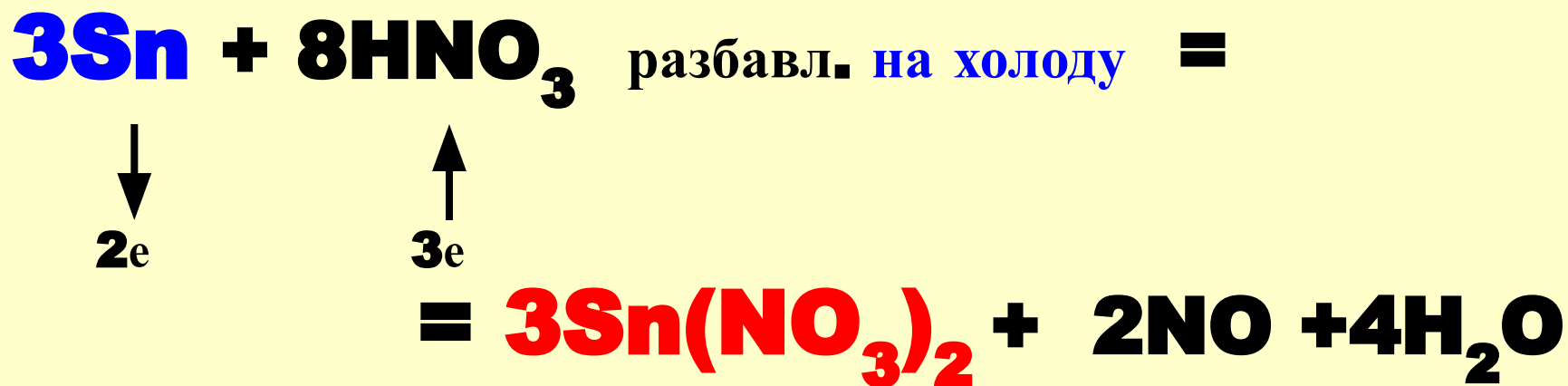
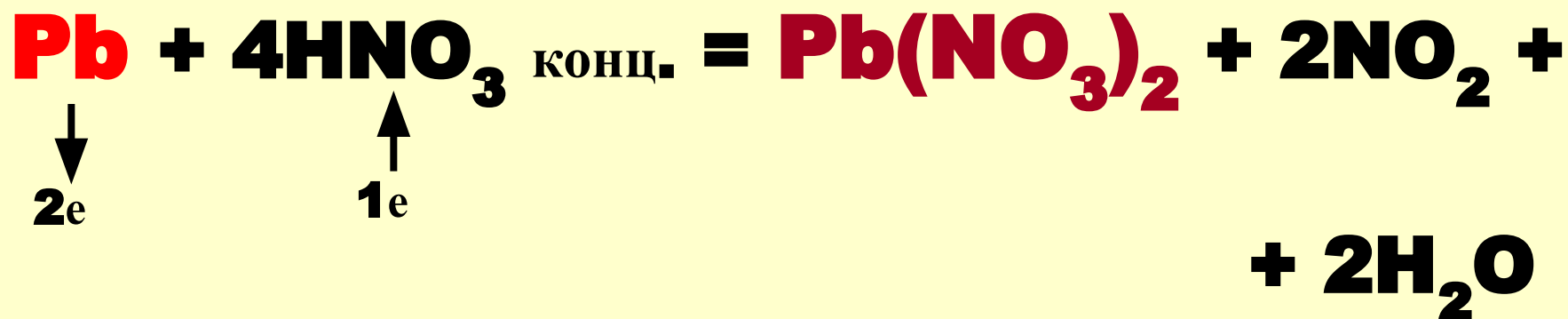


раствор

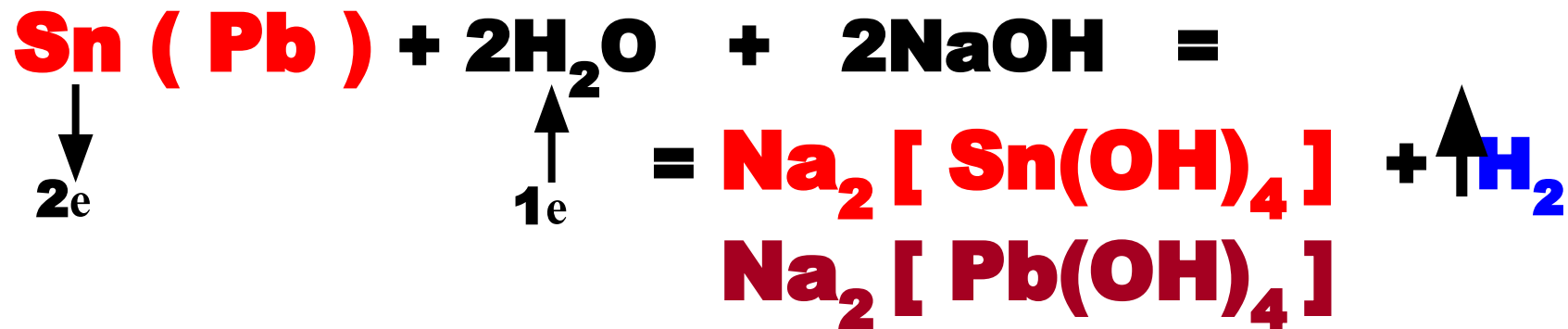
Взаимодействие **Ge** **Sn** **Pb** с **HNO₃**



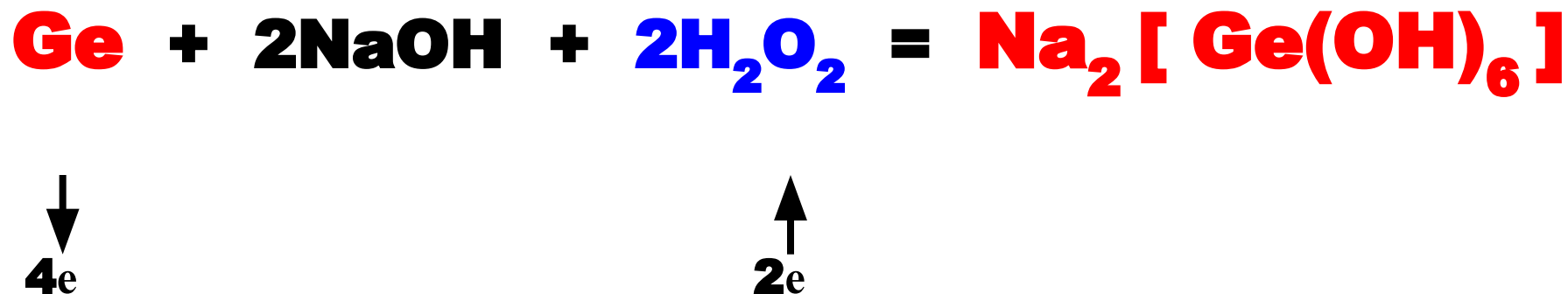
Взаимодействие **Ge** **Sn** **Pb** с **HNO₃**



Взаимодействие **Ge** **Sn** **Pb** со щелочами

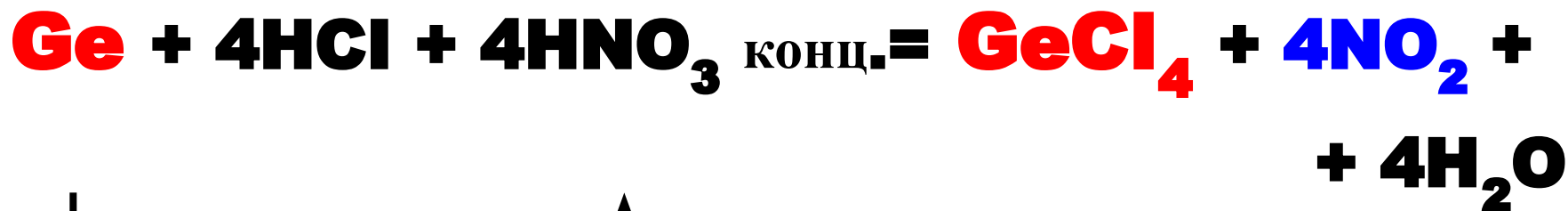


Растворение **Ge** в щелочной среде происходит только при участии более сильных окислителей, чем ионы H^+ :



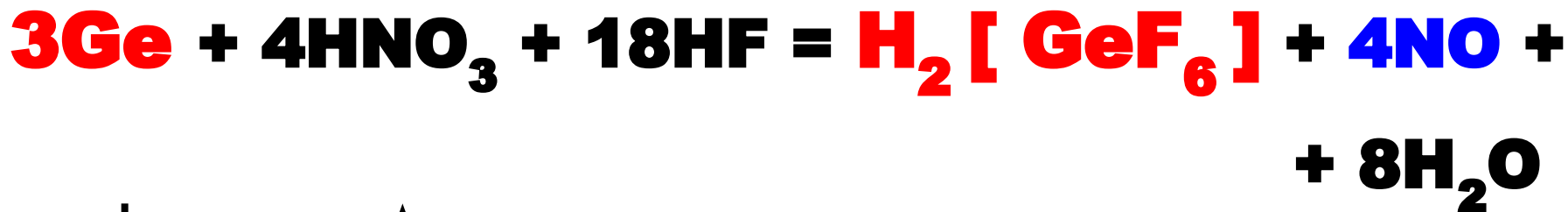
Взаимодействие **Ge**, **Sn**, **Pb** со щелочами

Для вскрытия **Ge** в кислой среде используют **смеси окислителей с комплексообразующими лигандами** :



↓
4e

↑
1e



↓
4e

↑
3e

Оксиды

Ge(IV)

Sn(IV)

Pb(IV)

GeO₂

SnO₂

PbO₂

Pb₂O₃

Pb₃O₄

α , β – формы

смешанные оксиды

GeO₂ **SnO₂** при высоких т-рах переходят в
стеклообразное состояние

PbO₂ нагревание = **PbO** + **0.5O₂**

термически неустойчив

Гидроксиды **Ge(IV)** **Sn(IV)** **Pb(IV)**

Малорастворимые кислоты $M(OH)_4$

лучше представлять в форме гидратированных

оксидов : $(MO_2)_n(H_2O)_m$.

Кислотные свойства уменьшаются,

а основные увеличиваются в ряду :

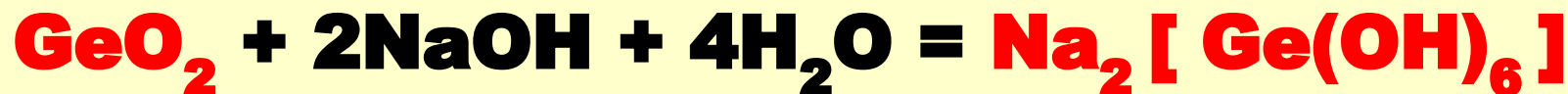


Известны :

орто - K_2GeO_4 , мета - K_2GeO_3 германаты

и станнаты

Амфотерные свойства **Ge(IV)** **Sn(IV)**



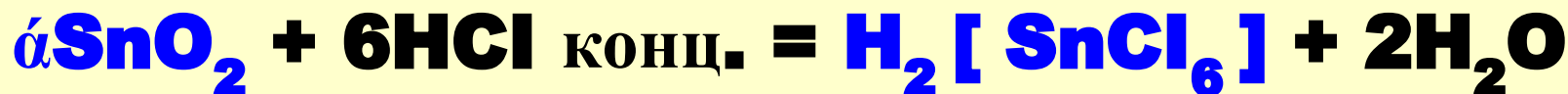
КИСЛОТНЫЕ



ОСНОВНЫЕ



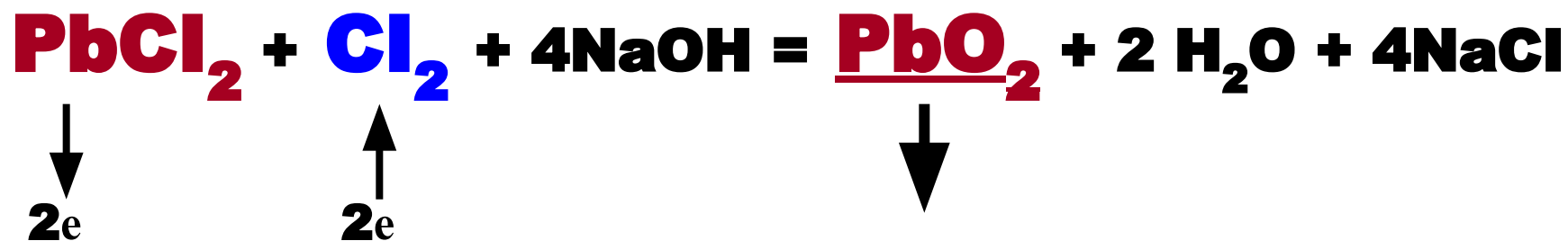
КИСЛОТНЫЕ



ОСНОВНЫЕ

PbO₂ инертный, малорастворимый

Получение **PbO₂**



Устойчивость соединений
Ge(IV) Sn(IV) Pb(IV)

Общая тенденция

для p – элементов ■

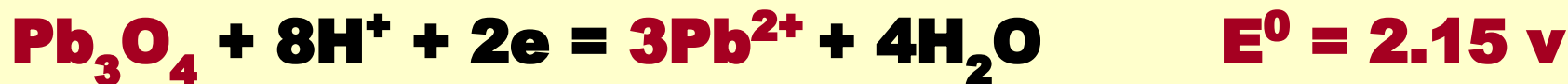
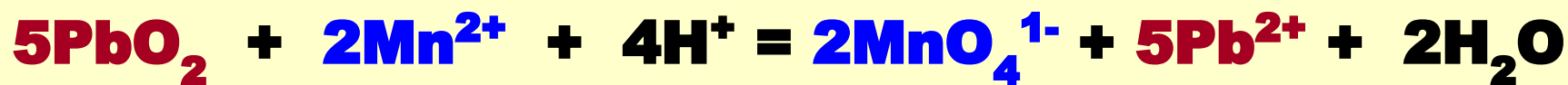
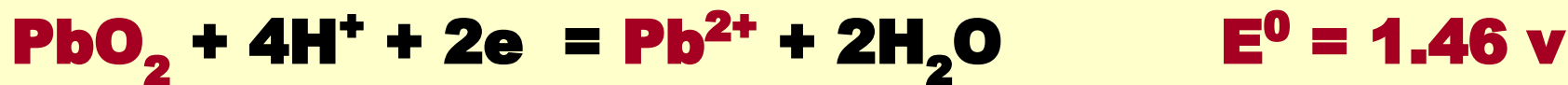
Сверху вниз по группе

устойчивость Э(IV) уменьшается

Устойчивость соединений

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

Оксиды **Pb(IV)** являются **сильными**
окислителями :



Устойчивость соединений

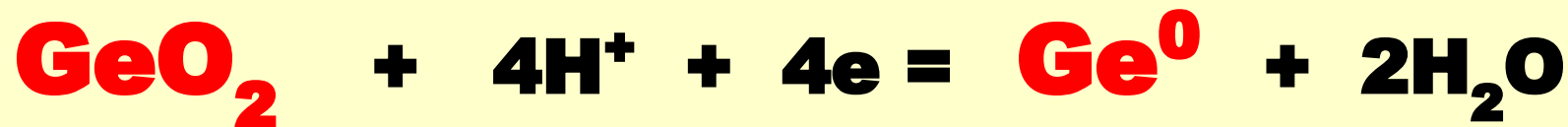
Ge(IV)

Sn(IV)

Pb(IV)

Ge(IV) **Sn(IV)** не проявляют

заметных окислительных свойств :



$$E^0 = - 0.15 \text{ v}$$

Восстановительные свойства
Ge(II) **Sn(II)** **Pb(II)**

Восстановительные свойства уменьшаются в ряду :



В кислой среде :



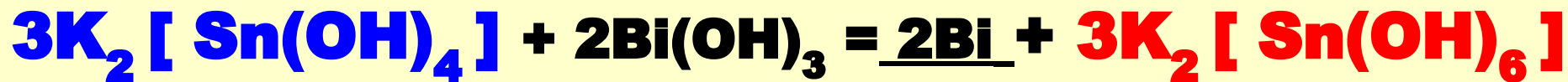
Восстановительные свойства

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

В щелочной среде :



$$E^0 = - 0.96 \text{ v}$$



черный осадок

Свойства оксидов и гидроксидов

Ge(II)

Sn(II)

Pb(II)

Оксиды **GeO** **SnO** **PbO** и их

гидроксиды обладают

амфотерными свойствами

Основные свойства изменяются в ряду :



Гидриды

Ge

Sn

Pb

Бинарные соединения :

Mg₂Ge – германид

Mg₂Sn – станнид

Mg₂Pb - плюмбид магния

Mg₂Ge + 4HCl = 2MgCl₂ + **GeH₄** - герман

SnH₄ – станнан

PbH₄ – плюмбан

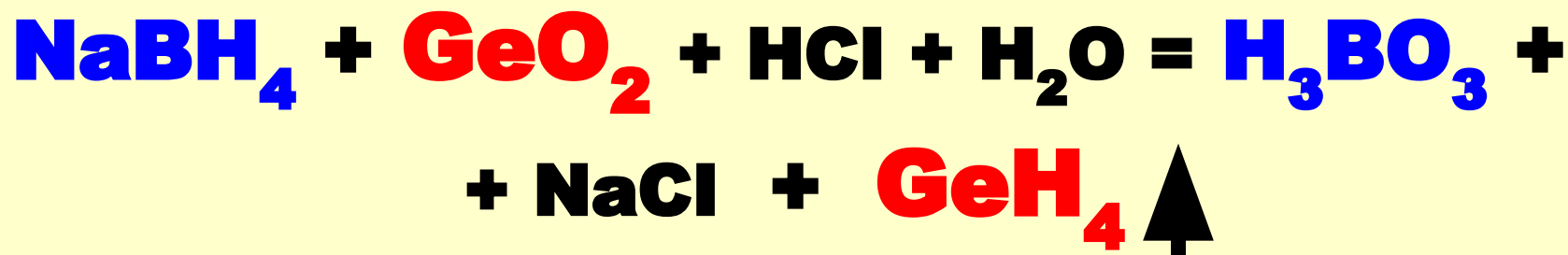
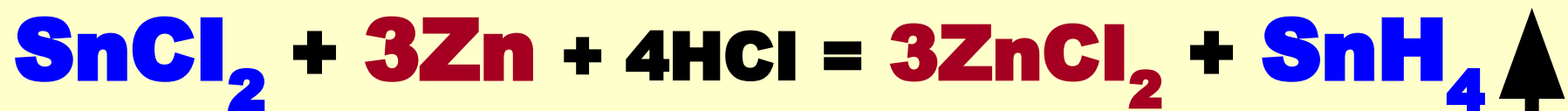


Гидриды

Ge

Sn

Pb



Устойчивость уменьшается в ряду:



Способность к образованию связей Э - Э

<u>СВЯЗЬ</u>	$E_{\text{связи}}$, кДж/м
C - C	356
Si - Si	210 - 250
Ge - Ge	190 - 210
Sn - Sn	105 - 145



Способность элементов образовывать

связи Э - Э уменьшается в ряду :

C >>> **Si** >> **Ge** > **Sn** >> **Pb**

Получение

Ge

Sn

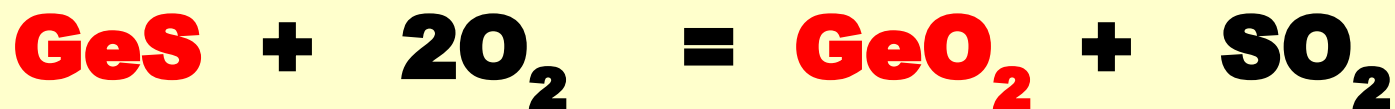
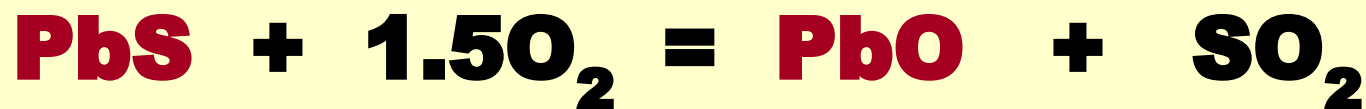
Pb

Исходные вещества – минералы :

касситерит - **SnO₂**

сульфиды – **GeS** **PbS**

Обжиг сульфидов :



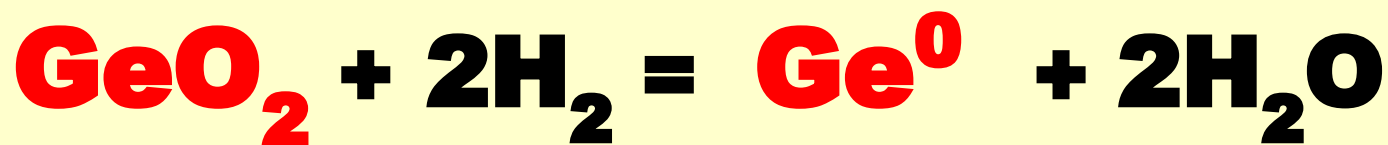
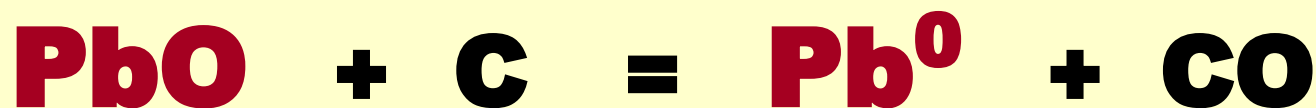
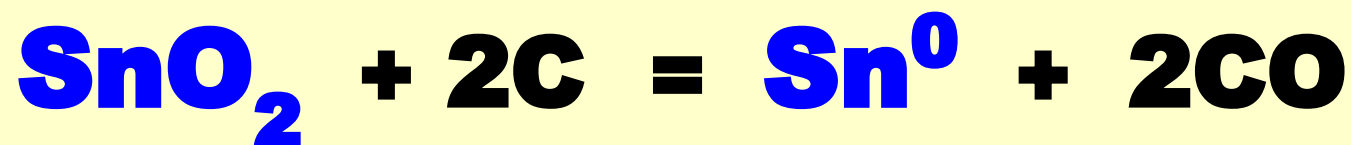
Получение

Ge

Sn

Pb

Восстановление :



Галогениды **Ge** **Sn** **Pb**

Известны все галогениды
за исключением **PbBr₄** и **PbJ₄**
PbCl₄ устойчив только при низких
температурах

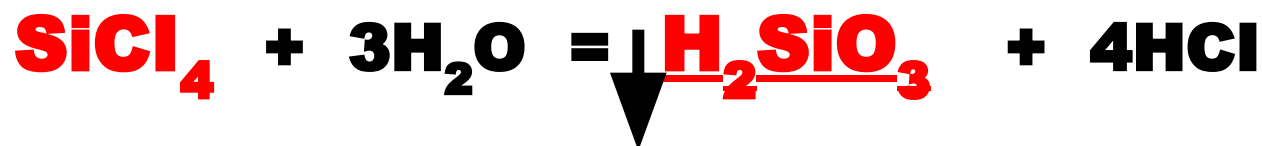
В обычных условиях разлагается :



Галогениды **Ge** **Sn** **Pb**

Гидролиз тетрахлоридов :

CCl₄ не гидролизуется



(гидролизуется **полностью**)

SnCl₄ + **H₂O** гидролиз протекает **частично**

Гидролиз тетрафторидов :



Сульфиды

Ge

Sn

Pb

GeS

GeS₂

SnS

SnS₂

PbS

PbS₂ не существует ! ! !

Причина - **сильные окислительные свойства Pb (IV)**

Pb²⁺ - катион **IV** аналитической группы.

Sn(IV) – катион **V** группы

из-за способности **SnS₂** образовывать **тиосоли**

Растворимость сульфидов

катионов **IV** и **V** групп **очень мала** ,

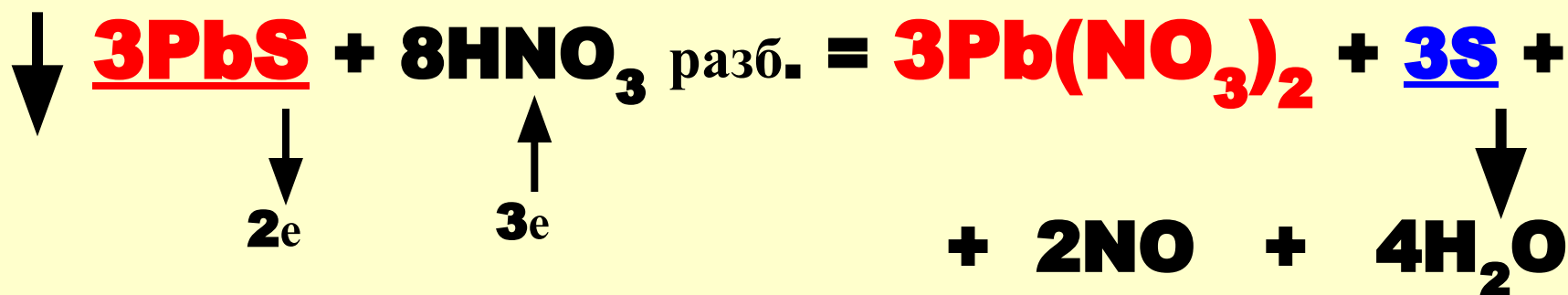
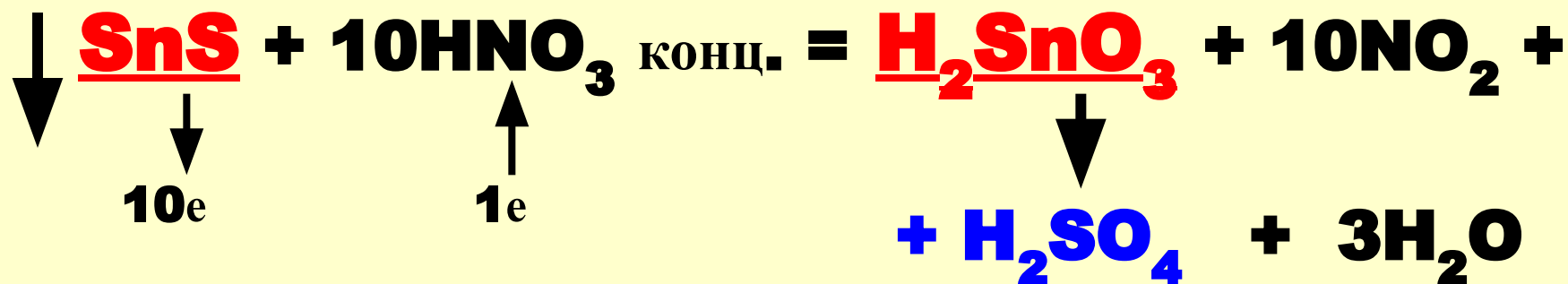
они осаждаются даже в очень кислой среде (при pH = 0.5)

Растворение сульфидов :



раствор

Растворение сульфидов



Т И О С О Л И

GeS

SnS

PbS

тиосолей не образуют (!!!)

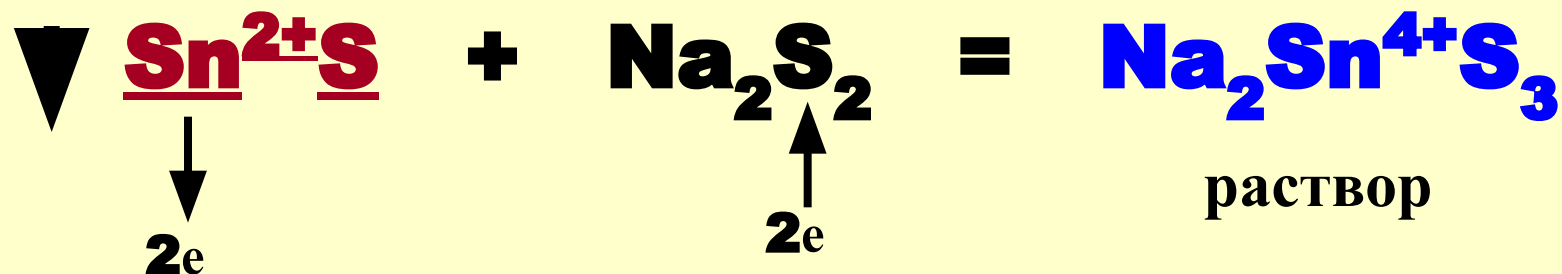
из-за слабых кислотных свойств



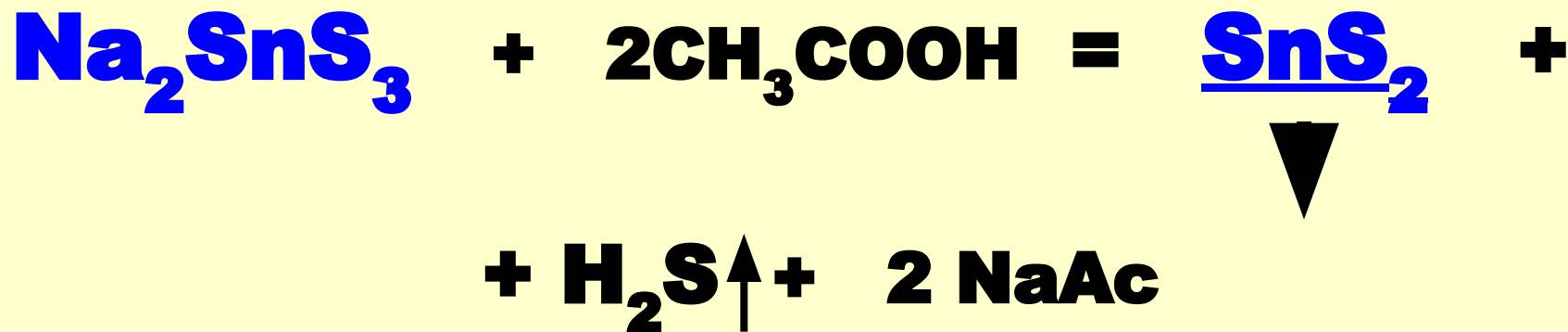
тиогерманат (тиостаннат)

раствор

Т И О С О Л И



Разрушение тиосолей :



Получение **Ge** высокой чистоты

GeCl₄ – жидкость (т – ра кип. **83°C**)

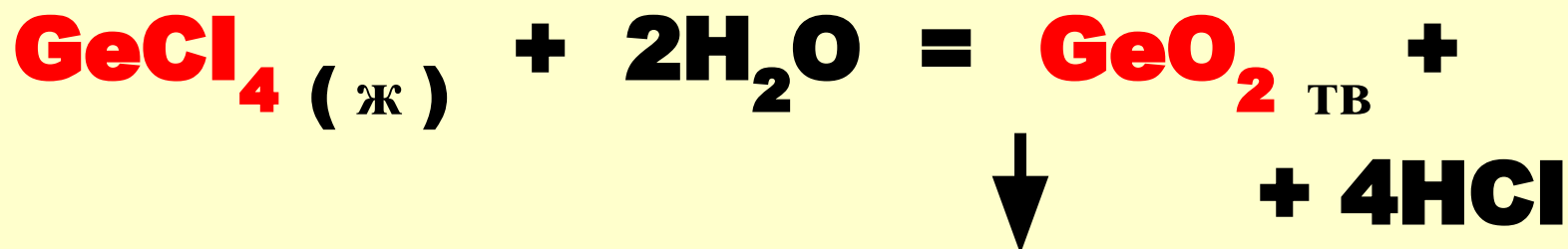
Сначала **GeCl₄** очищают
путем дистилляции .

GeCl₄ – нерастворим в **HCl** конц.

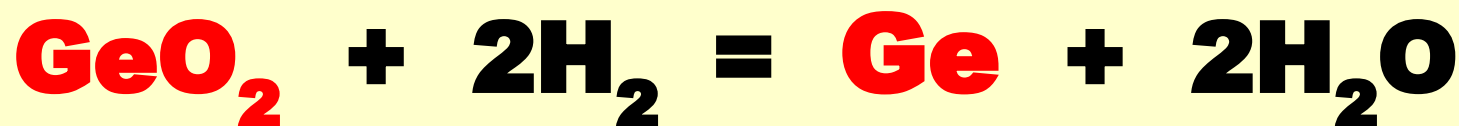
При обработке **GeCl₄** кислотой
часть примесей уходит
в водный слой **HCl**

Получение **Ge** высокой чистоты

Высоко чистый **GeCl₄** подвергают гидролизу :



Затем **GeO₂** восстанавливают
водородом :



Получение **Ge** высокой чистоты

Аморфный Ge сплавляют,

дополнительно **очищают зонной плавкой**

и **выращивают монокристаллы**

(полупроводниковые материалы)