

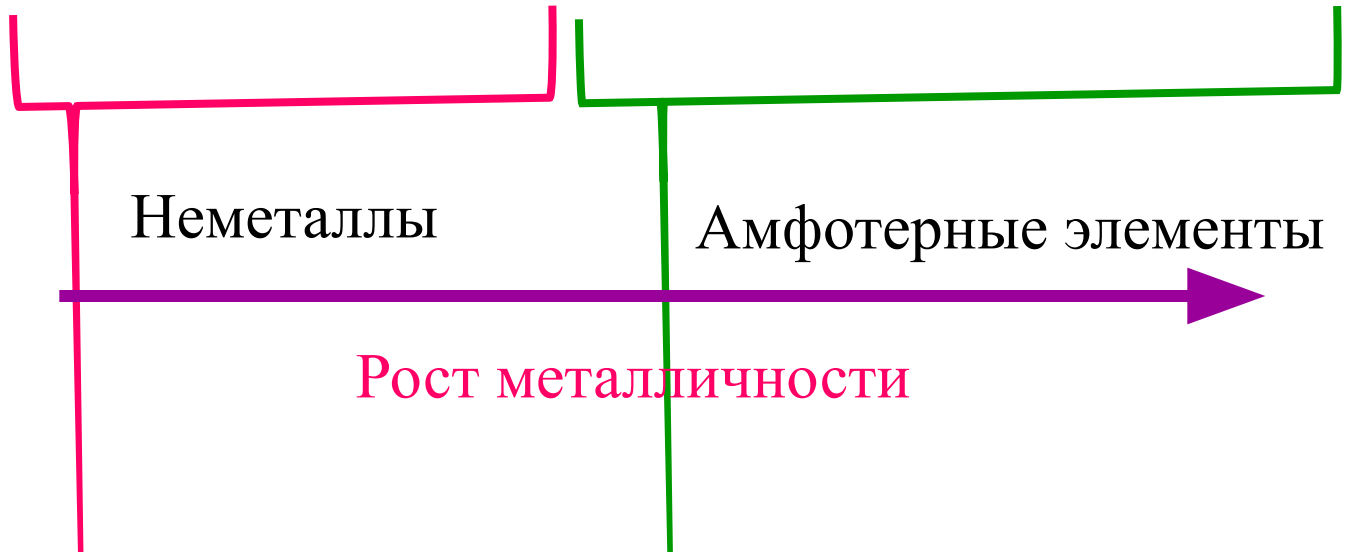
# IVA-группа

Общая характеристика  
элементов

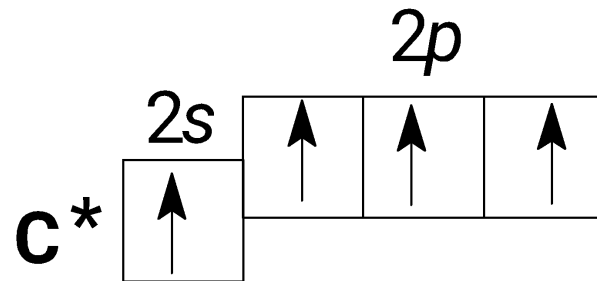
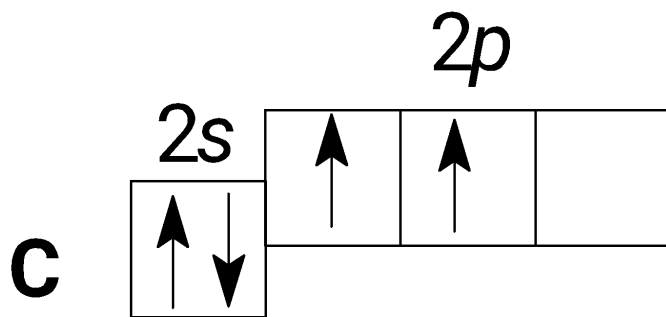
Характеристика	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
Ковалентный радиус атома, нм	0,077	0,111	0,122	0,141	0,147
Энергия ионизации $I_1$ , кДж/моль	1086,45	786,52	762,18	708,58	715,6
Сродство к электрону $E_e^-$ , кДж/моль	121,77	134,07	118,94	107,30	35,12
Электроотрицательность $\chi$ (по шкале Полинга)	2,55	1,90	2,01	1,96	1,8
Температура плавления, °C	4489*	1414	938,25	231,93	327,46
Агрегатные состояния	Твердые вещества				
$E_{\text{Э}^{2+}}^0$ , В	–	–	0,24	–0,138	–0,126
Содержание в литосфере w,%	$2 \cdot 10^{-2}$	28,2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

# Элементы IVA-группы

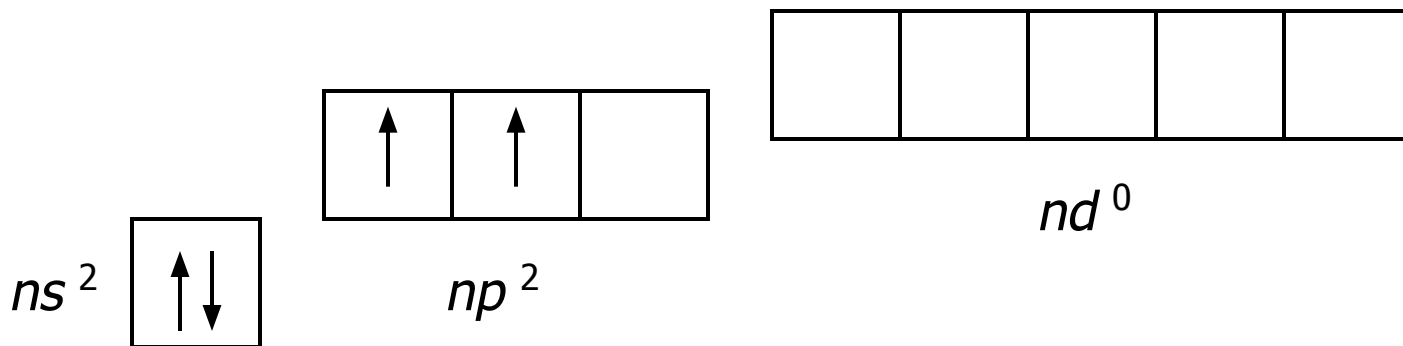
	C	Si	Ge	Sn	Pb
$Z$	6	14	32	50	82
$A_r$	12	28,1	72,6	118,7	<b>207,2</b>



# Электронное строение С



Общая электронная формула валентных электронов: [...]  $ns^2 np^2$



Валентные возможности:

C:

макс. 4;

Si, Ge, Sn, Pb: 2 ÷ 6

Степени окисления: -4, 0, +2, +4

Устойчивые ст.ок.: C, Si, Ge, Sn: +4

(Pb<sup>IV</sup> – сильн.окисл.). Уст. ст.ок.: Pb: +2

**Углерод:** графит, алмаз, каменный уголь, нефть, природный газ, орг. в-ва, карбонаты



Графит



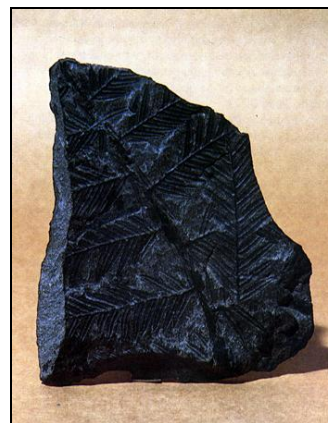
Кальцит



Газодобыча

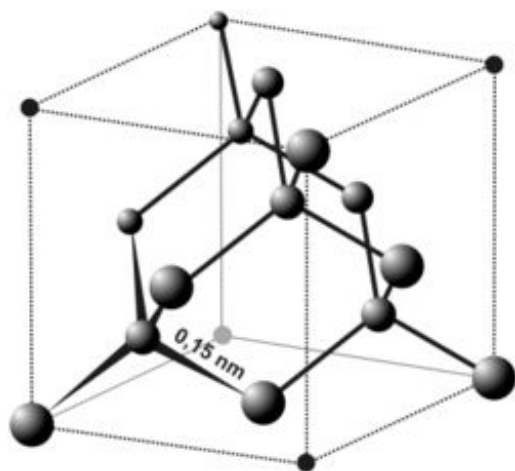
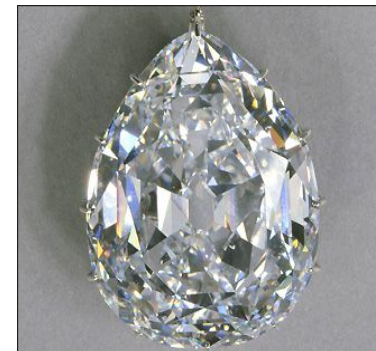


Алмаз



Каменный уголь

# Алмаз

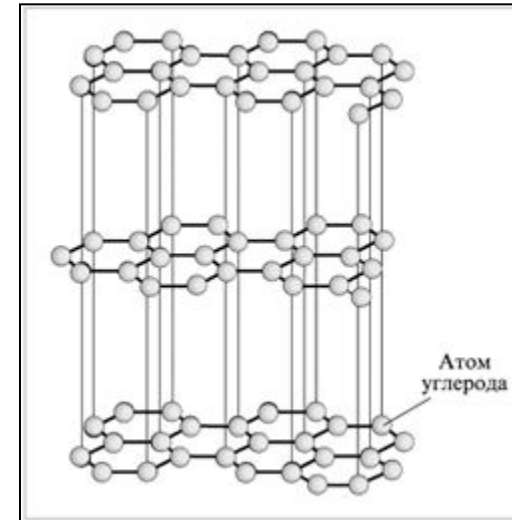


- Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность  $3,515 \text{ г/см}^3$ .
- Крист. решетка атомная ( $sp^3$ -гибридизация).
- т. пл.  $3730 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
т. кип.  $4830 \text{ }^\circ\text{C}$
- При прокаливании на воздухе сгорает.

# Графит



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





# Карбин

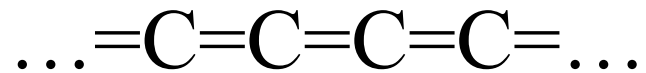
линейные макромолекулы, бесцветен и прозрачен, полупроводник; плотность  $3,27 \text{ г/см}^3$ ; выше  $2300^\circ \text{С}$  переходит в графит.

Полиин ( $\alpha$ -карбин)



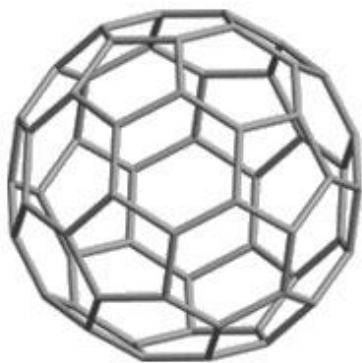
и

Поликумулен ( $\beta$ -карбин)



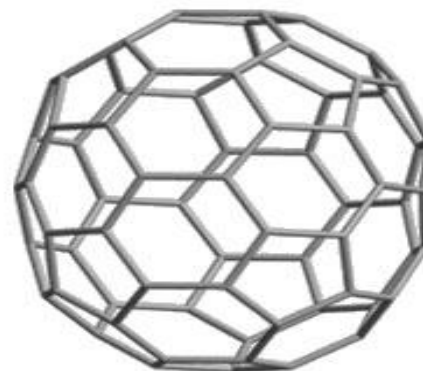
# Фуллерены

- ◆ **Фуллерены:**  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (полые сферы), темно-окрашенный порошок, полупроводник, т. пл. 500-600 °С, плотность 1,7 г/см<sup>3</sup> ( $C_{60}$ ).



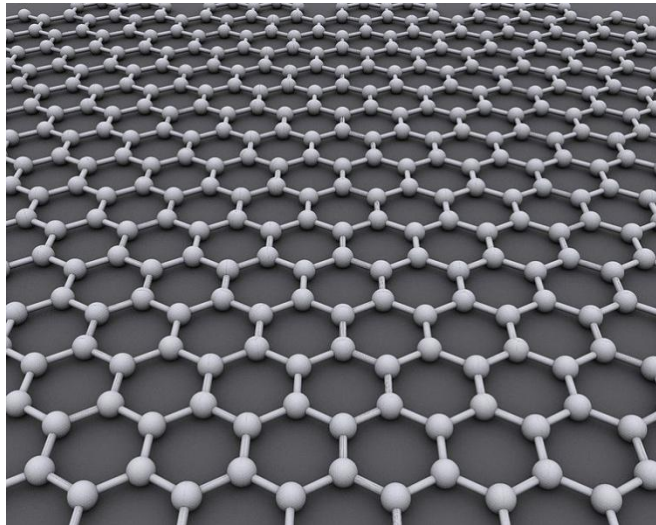
Фуллерен  $C_{60}$

Фуллерен  $C_{70}$

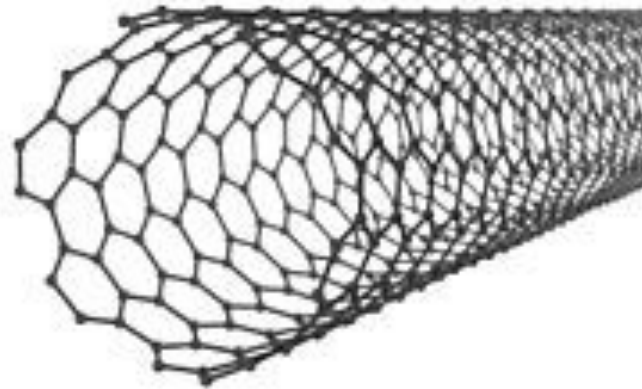


**Графен** образован слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в [sp<sup>2</sup>-гибридизации](#) и соединенных в двумерную кристаллическую решетку. При сворачивании графена в цилиндр получается одностенная **нанотрубка**.

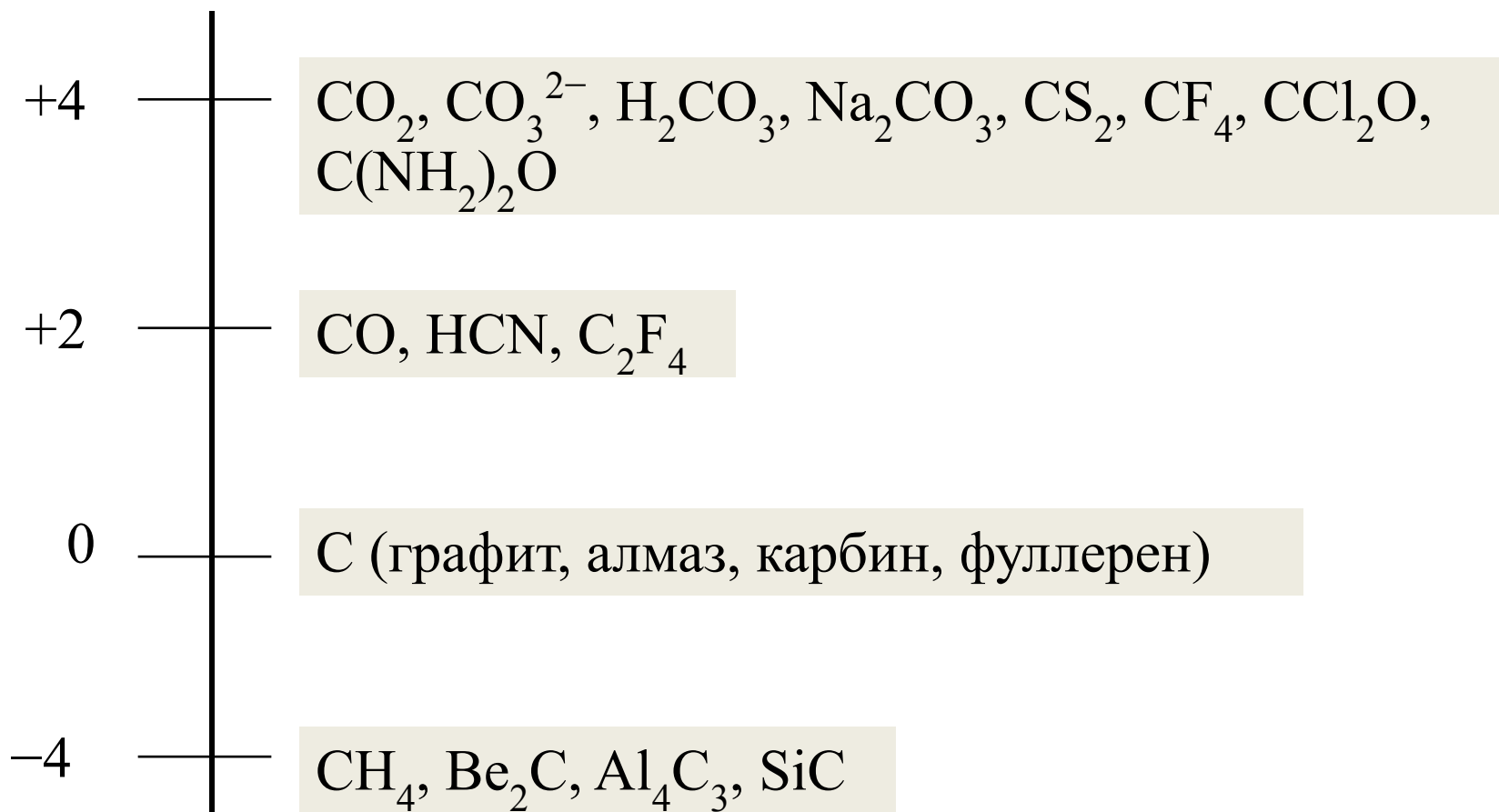
Графен



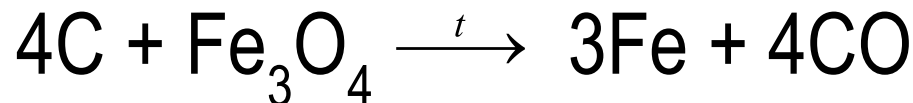
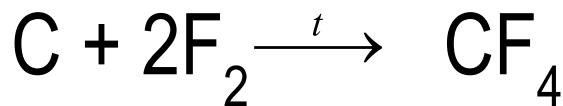
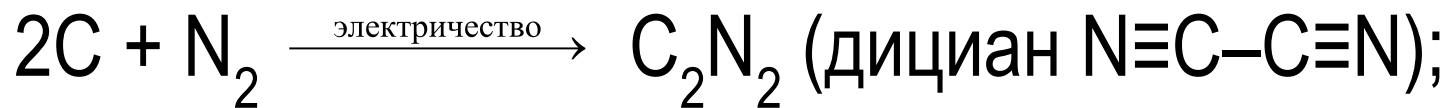
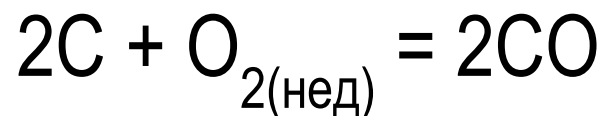
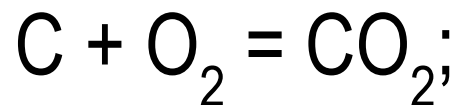
Нанотрубка



# Шкала степеней окисления углерода

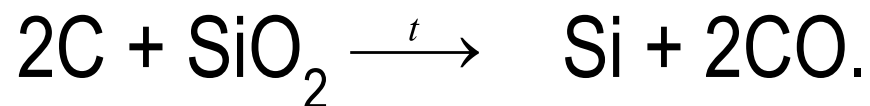


# Химические свойства углерода

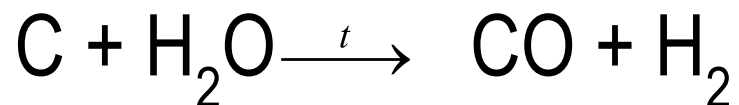


# Химические свойства углерода

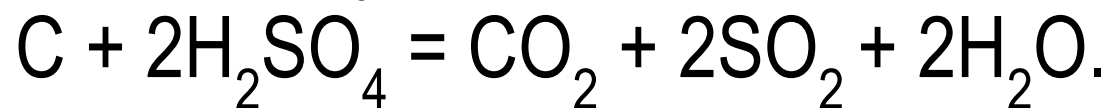
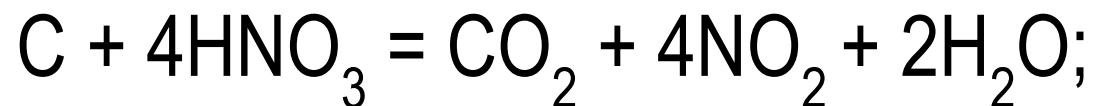
Восстановление кремния из оксида:



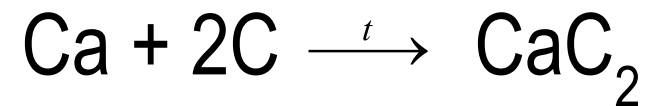
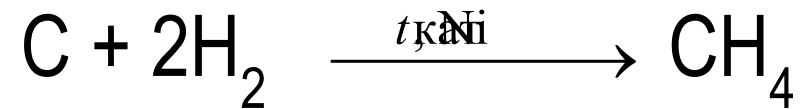
• Получение *водяного газа*:



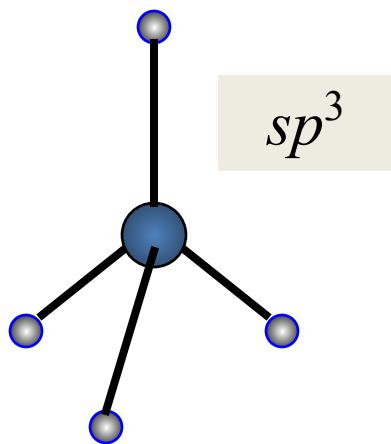
• Реакции с кислотами-окислителями:



# Окислительные свойства С

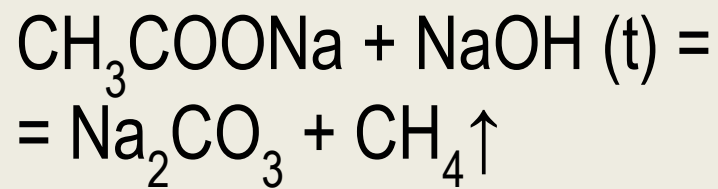


# Водородные соединения. Метан $\text{CH}_4$

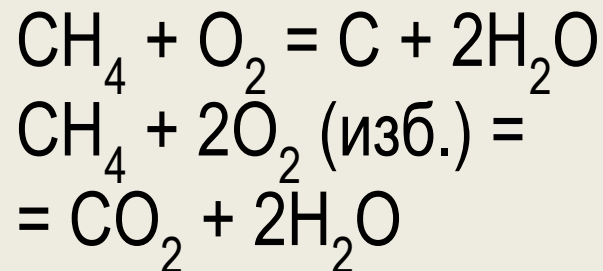


$\text{CH}_4$  – газ без цвета и запаха, горюч, главная сост. часть природного газа.

**Получение** в лаборатории:



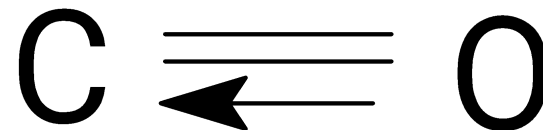
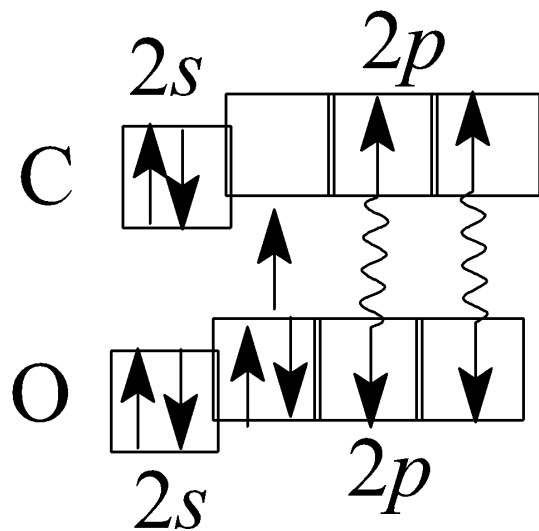
**Горение:**





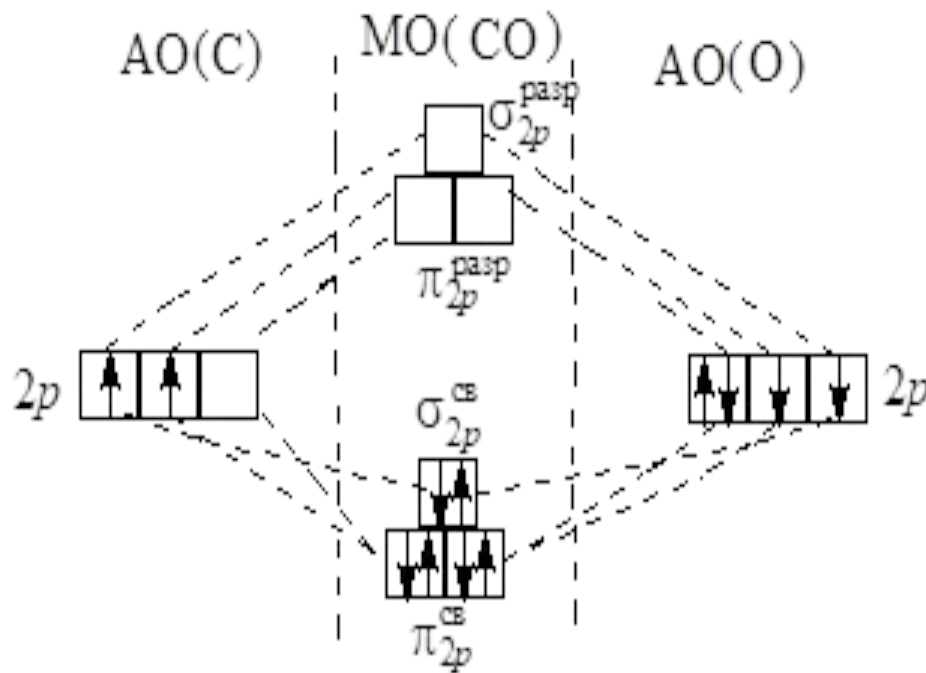
# Оксид углерода (II) - угарный газ

CO



# CO – несолеобразующий оксид

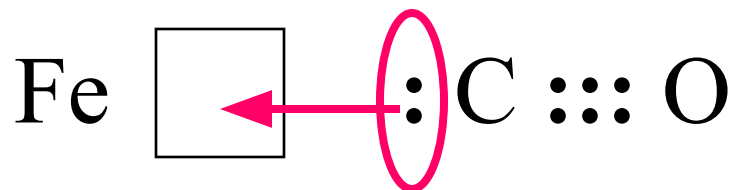
Бесцветный газ, без запаха, легче воздуха, малорастворим в воде, т.кип.  $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ядовит («угарный газ»).



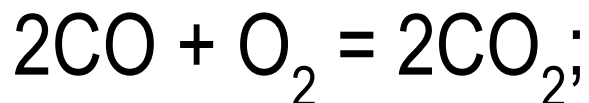
# Оксид углерода(II) CO

## Донорные свойства:

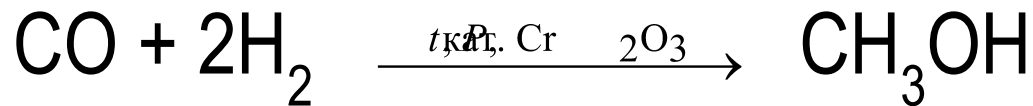
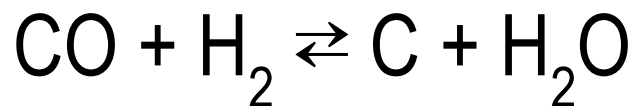
CO образует прочные комплексы (карбонилы), например  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .



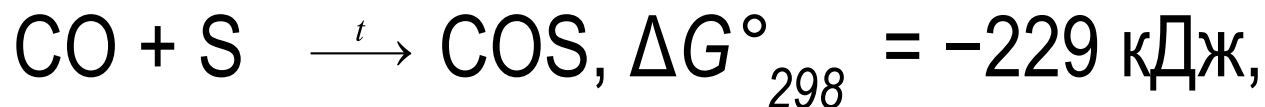
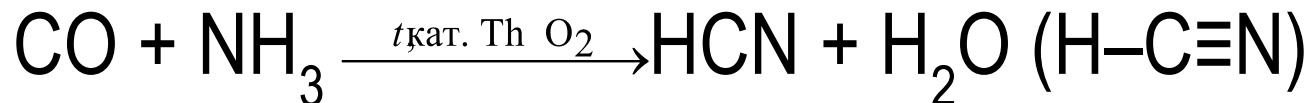
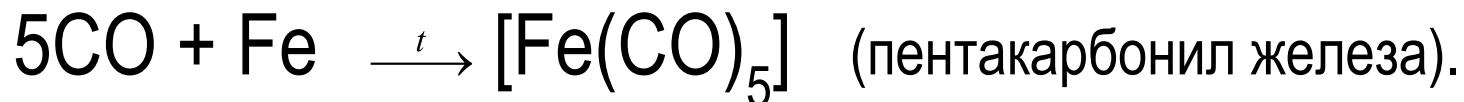
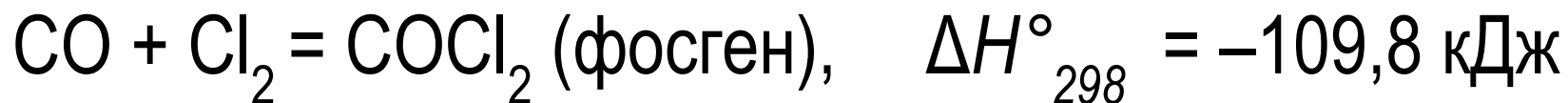
# Химические свойства CO



$$\Delta G^\circ_{298} = -257 \text{ кДж}, \Delta S^\circ_{298} = -86 \text{ Дж/К}$$

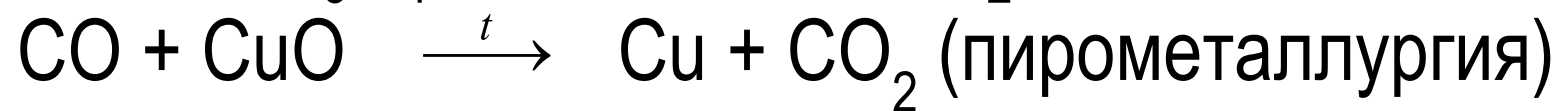
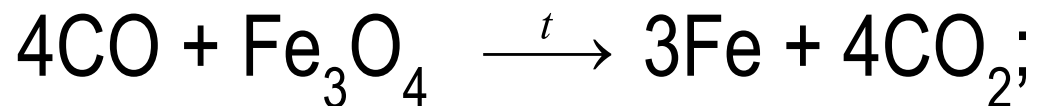


# Химические свойства CO

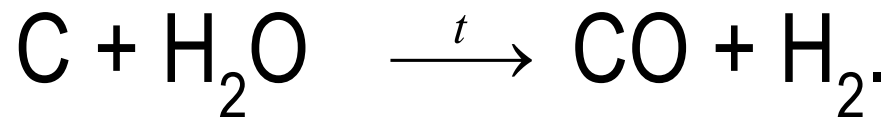
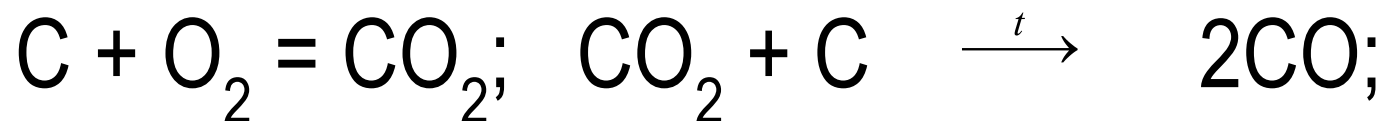


$$\Delta S^\circ_{298} = -134 \text{ Дж/К}$$

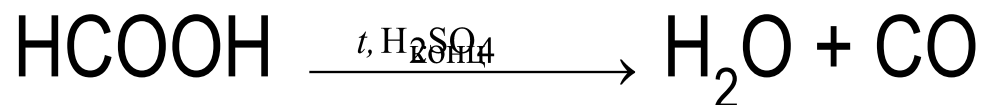
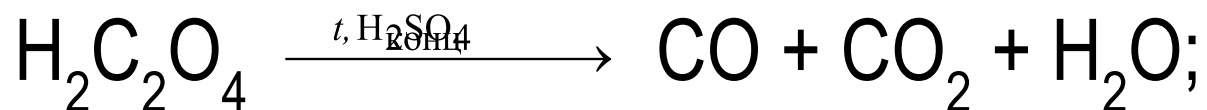
# Восстановительные свойства CO



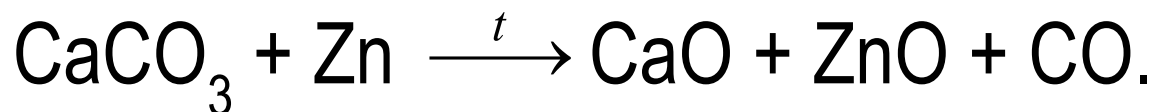
## Получение CO в промышленности



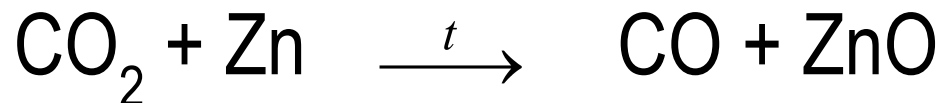
## Получение CO в лаборатории



- Нагревание карбоната кальция с цинком:

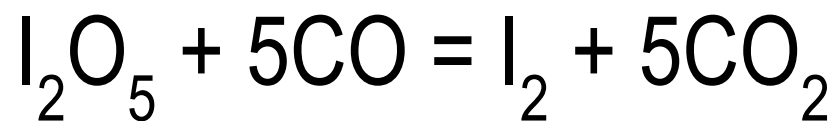


- Взаимодействие углекислого газа с цинком:





# Обнаружение CO



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

Бесцветный газ, без запаха, тяжелее воздуха, мало растворим в воде (при  $15^\circ \text{C}$  в 1 л воды – около 1 л  $\text{CO}_2$ ).  
В тв. сост. («сухой лёд») – молекулярная крист. решетка; т. возгонки  $-78^\circ \text{C}$ , т.пл.  $-57^\circ \text{C}$  ( $P = 5 \text{ атм}$ ).

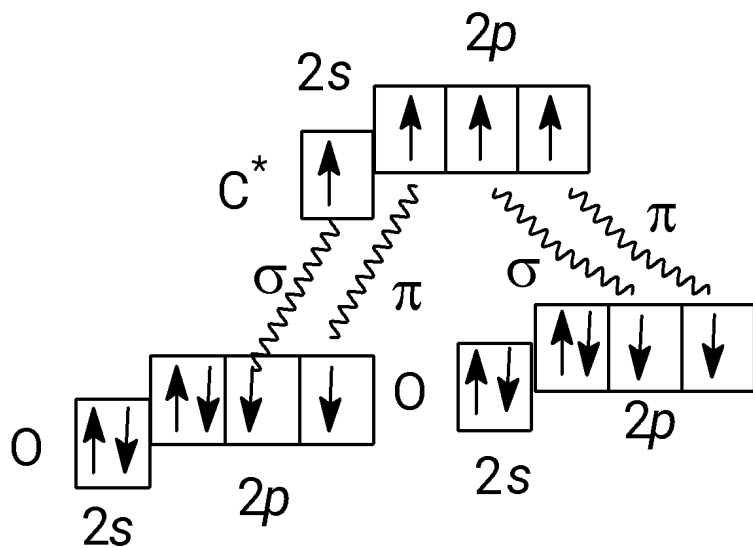


«Сухой лёд»

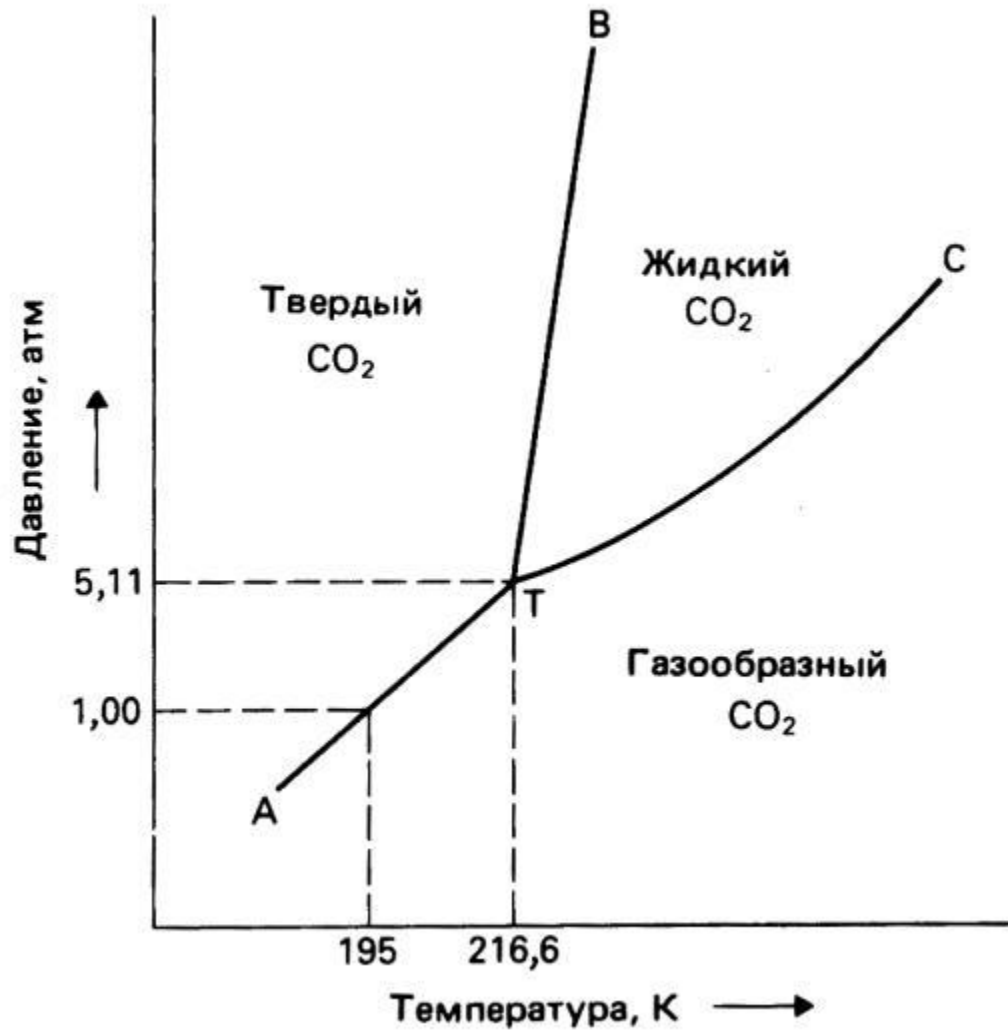




*sp*-гибридизация



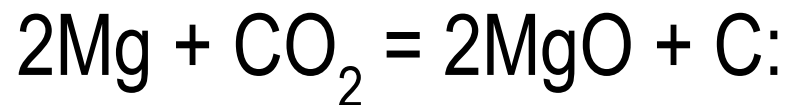
# Диаграмма состояния CO<sub>2</sub>

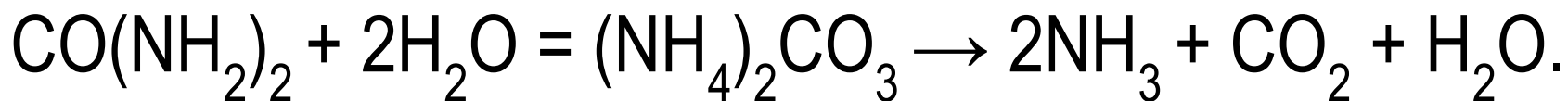
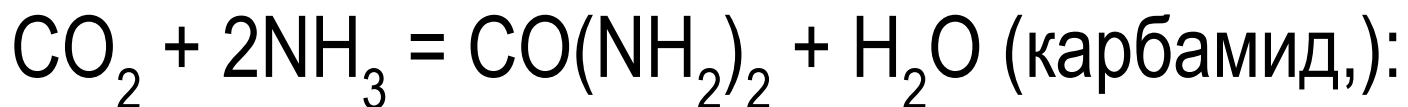


# Химические свойства CO<sub>2</sub>

- $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ ;
- $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{NaOH}_{(\text{нед})} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$
- $\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CO}$

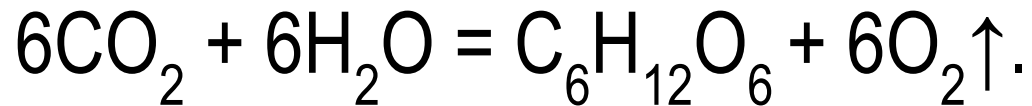
Магний, зажженный на воздухе, продолжает гореть  
и в атмосфере углекислого газа



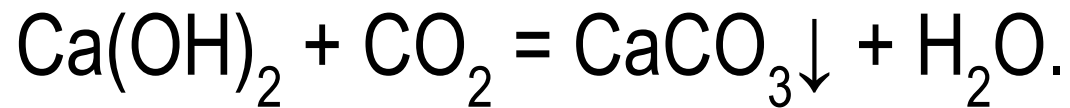




Фотосинтез глюкозы на свету при участии хлорофилла:



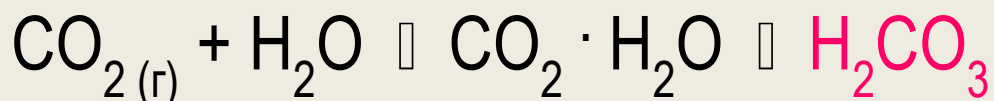
**Качественная реакция на  $\text{CO}_2$ :**



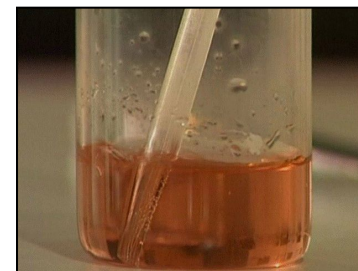
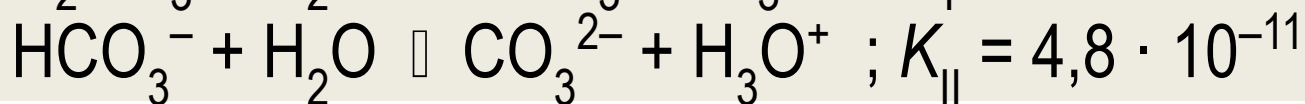
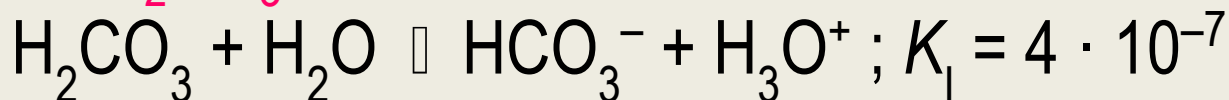


# Моногидрат $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и угольная кислота $\text{H}_2\text{CO}_3$

- В водном растворе:

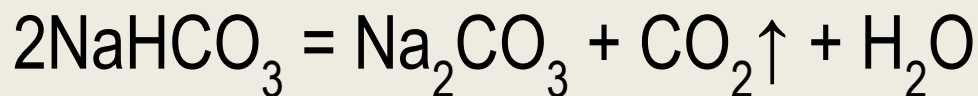


- $\text{H}_2\text{CO}_3$  – слабая двухосновная кислота:

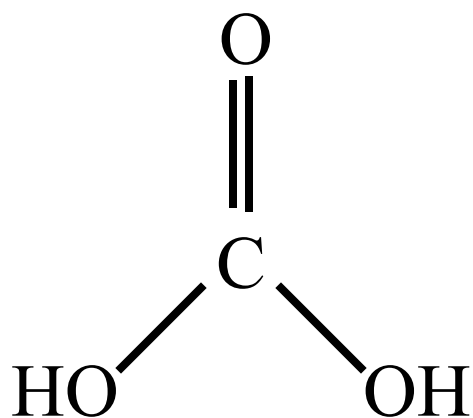


- ◆ Соли – карбонаты и гидрокарбонаты  $\text{M}_2\text{CO}_3$  и  $\text{MHCO}_3$  подвергаются гидролизу ( $\text{pH} > 7$ ).

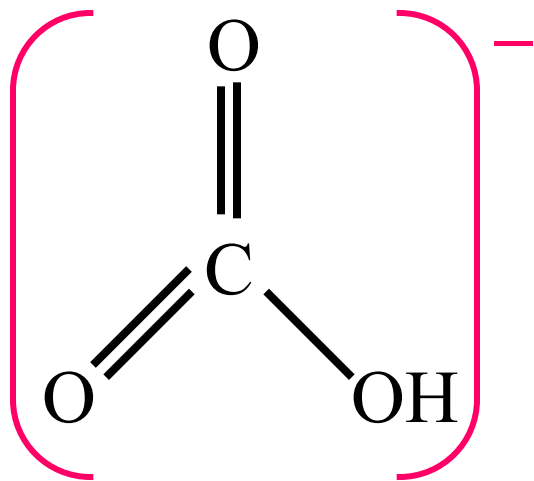
- ◆ Термическое разложение гидрокарбонатов:



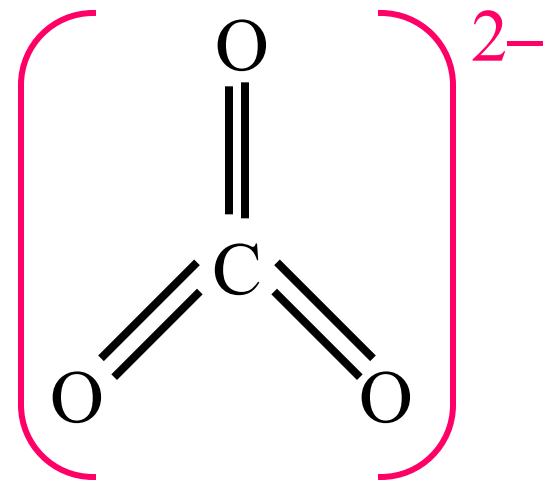
# Строение: $sp^2$ -гибридизация



Угольная  
кислота



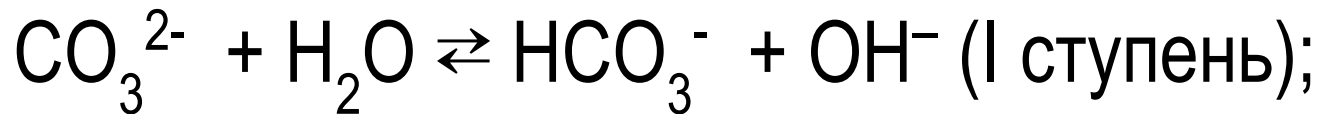
Гидрокарбонат-ион



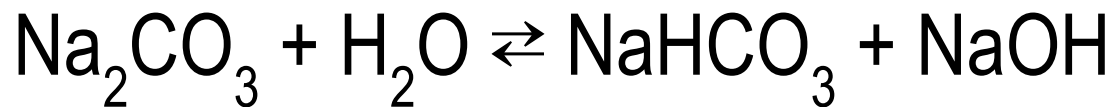
Карбонат-ион

# Гидролиз

- Растворимые карбонаты подвергаются гидролизу по аниону:

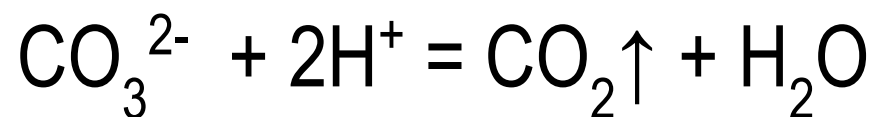
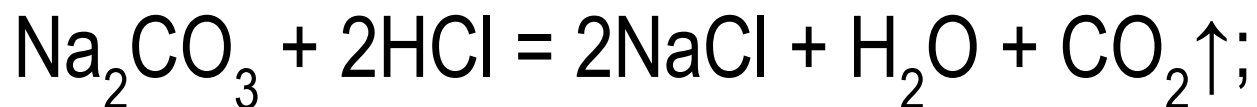


- в молекулярной форме:



- Нельзя выделить карбонаты  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др.

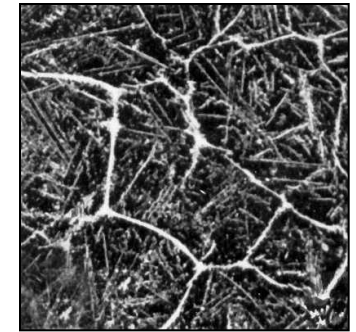
# Качественная реакция



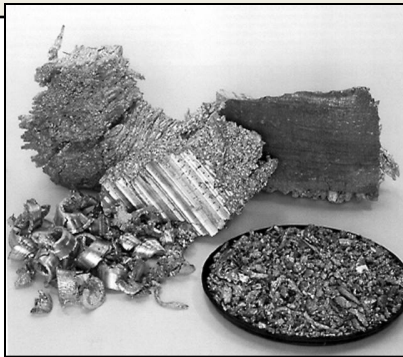
Практическое значение имеют соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода),  $\text{CaCO}_3$  (мел, мрамор, известняк),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ),  $\text{NaHCO}_3$  (питьевая сода),  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  (они обуславливают карбонатную жесткость воды).

# Карбиды

Поверхность стали  
под микроскопом

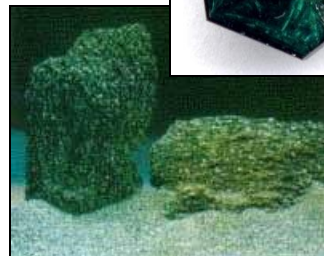


Ионно-ковалентные  
(солеобразные)  
( $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ )



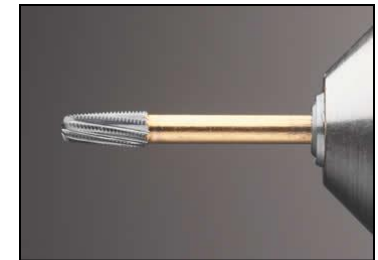
Карбид кальция

Ковалентные  
( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  
 $\text{B}_{12}\text{C}_2$ )



Карбид  
кремния

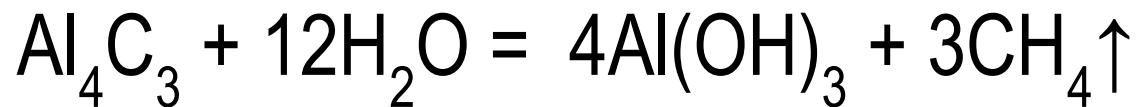
Металлоподобные  
( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{WC}$ )



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

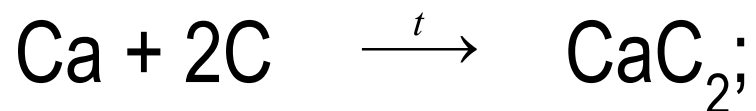
# Ионно-ковалентные

образуют щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий, редкоземельные элементы, а также актиноиды. Разлагаются водой с образованием метана (метаниды  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ ), ацетилена (ацетилениды  $\text{CaC}_2$ ):

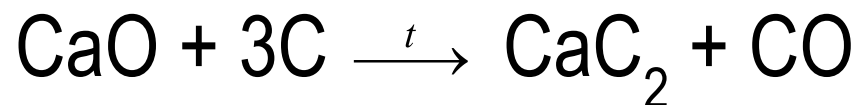


# Получение карбидов

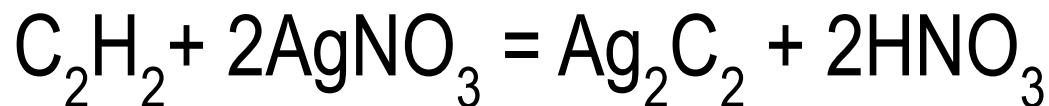
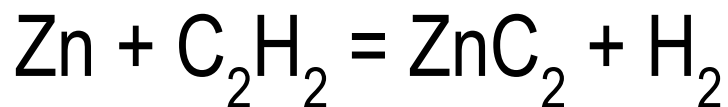
- Ионноковалентные 1) из элементов:



- 2) восстановлением оксидов углеродом:

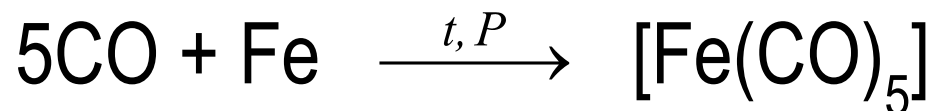


- Ацетилениды:

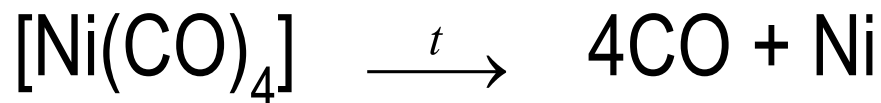


# Карбонилы

- Общий способ получения карбониллов металлов заключается во взаимодействии оксида углерода CO с металлами или их солями при повышенных температурах и давлении:



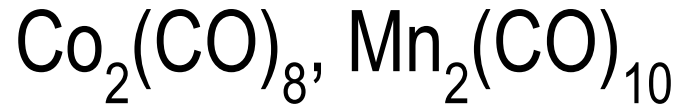
- термическое разложение карбониллов:





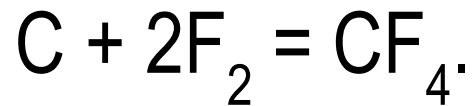
# Карбонилы

- *d*-элементы с нечетным числом валентных электронов образуют двухъядерные карбонилы со связью металл – металл:

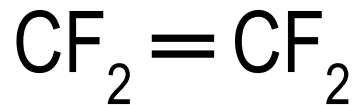


# Соединения углерода с галогенами

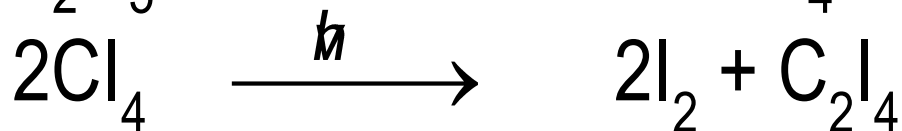
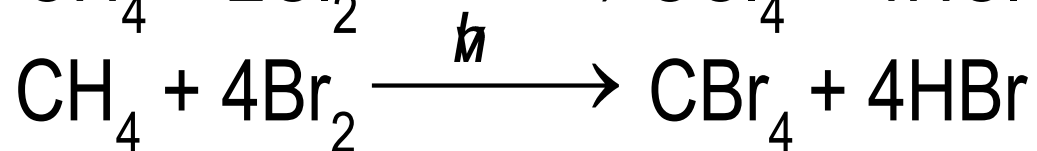
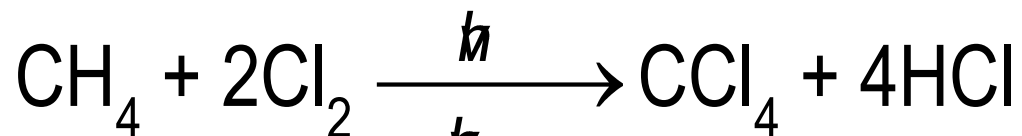
Углерод непосредственно реагирует только с фтором:



Тефлон получают полимеризацией тетрафторэтилена



# Галогениды углерода



# Галогениды

Уменьшение термической устойчивости и  
повышение реакционной способности  
тетрагалогенидов в ряду  $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CBr}_4 \rightarrow \text{CI}_4$   
коррелирует с изменением энергии связи C–Г  
(кДж/моль):

	C–F	C–Cl	C–Br	C–I
Е связи, кДж/моль	–487	–340	–285	–214

хлороформ  $\text{CHCl}_3$ ; иодоформ  $\text{CHI}_3$

# Фосген $\text{COCl}_2$

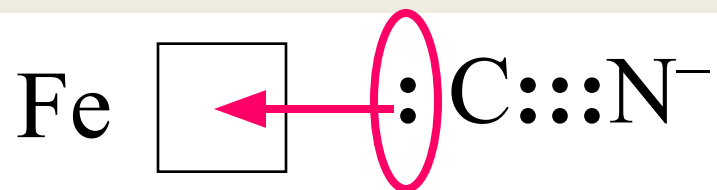
- $\text{COCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$
- $\text{COCl}_2 + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

# Циановодород (HCN)

- В жидком состоянии HCN - смесь двух изомерных форм – нормальной и изоформы. В нормальной форме атом водорода связан с четырехвалентным углеродом ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), а в изоформе водород соединен с азотом ( $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$ ), а углерод имеет ковалентность, равную трем.

# HCN

Циановодород HCN – бесцв.ж., т. пл.  $-13,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т. кип.  $+25,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



В водн. р-ре – слабая «синильная кислота»:



Цианид-ион  $\text{CN}^-$  : донорные св-ва, образует прочные комплексы, ядовит.

# Химические свойства HCN

- Гидролиз:  $\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{NH}_3$ .
- С воздухом:  $4\text{HCN} + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- $4\text{HCN} + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Ag}} 2\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HCN} + \text{NaOH} = \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц.} = \text{CO} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$



# Получение циановодорода

- $2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Pt}} 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \xrightarrow{t, \text{Pt}} \text{HCN} + 3\text{H}_2$
- $\text{CO} + \text{NH}_3 \xrightarrow{t, \text{ThO}_2} \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2 + (\text{CN})_2 = 2\text{HCN}$
- Гидролиз:  $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KOH};$   
 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-;$
- $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3 + \text{HCN}$

# Получение цианидов

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NaCN} + 3\text{H}_2\text{O};$
- $\text{NaNH}_2 + \text{C} \xrightarrow{t} \text{NaCN} + \text{H}_2$
- $4\text{Au} + 8\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$   
 $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}.$

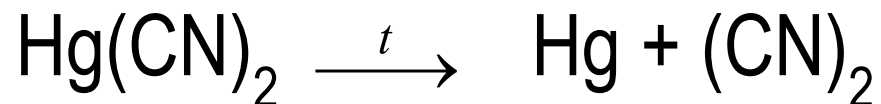
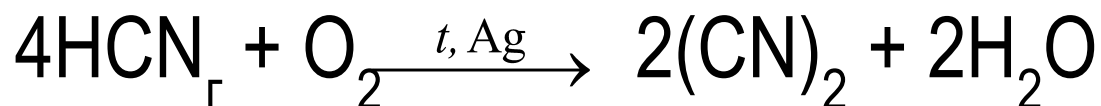
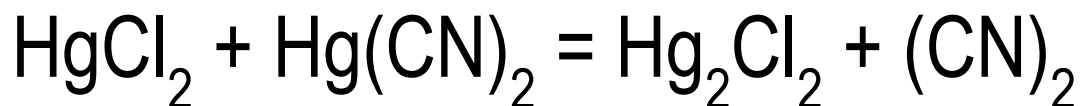
# Дициан $C_2N_2$

Бесцветный газ с запахом миндаля  $N\equiv C-C\equiv N$

Подобно галогенам:



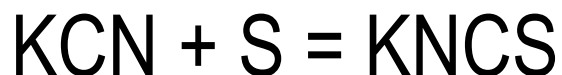
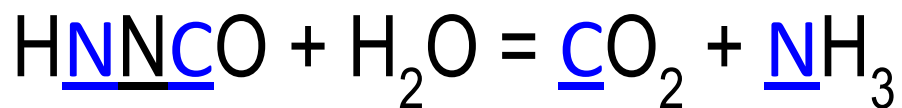
•Получение:



# Цианаты

производные циановой кислоты HCNO

две изомерные модификации: циановая (HO–CN) и  
изоциановая (H–N=C=O)

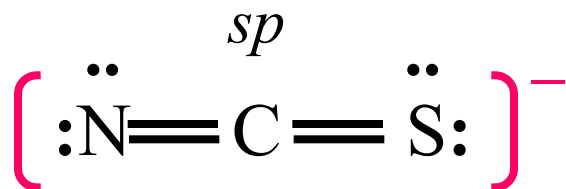
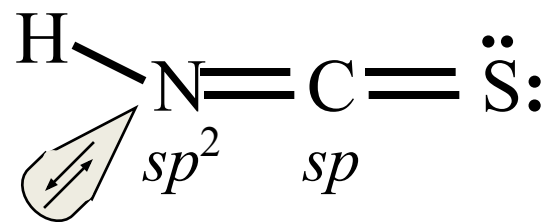


# Псевдогалогениды

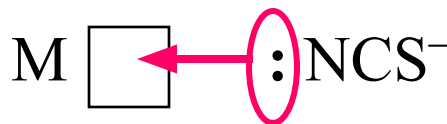
- Неорганические вещества, молекулы которых состоят более чем из двух электроотрицательных атомов, которые в свободном состоянии проявляют химические и физические свойства, характерные для галогенов.

# Псевдогалогениды

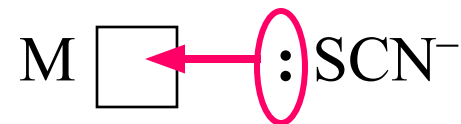
- **Тиоцианат водорода**  
HNCS («родановодород») не ядовит.
- Ион  $\text{NCS}^-$  : слабые донорные свойства



Тиоцианат-ион  
 $\text{NCS}^-$  (сравн. строение  
 $\text{CO}_2$ )



тиоцианато-N



тиоцианато-S

# Родановодородная (тиоциановая) кислота

## HNCS



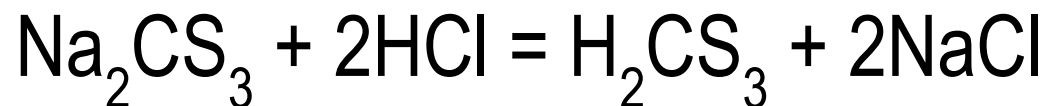
- Роданиды (тиоцианаты) образуют комплексные соединения, в которых донорным атомом может быть как атом **N**, так и атом **S**.

# Сероуглерод

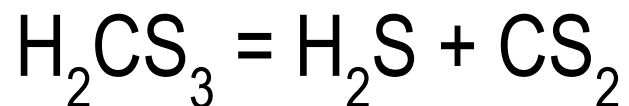
- $C + 2S \xrightarrow{t} CS_2$
- $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$
- $CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$
- $Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$   
( $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ )



# Тиокарбонаты



Тиоугольная кислота:



# Распространение в природе и важнейшие минералы Si

Кремний

(29,5% в литосфере)

Кремний: кварц, яшма, агат,  
опал, силикаты, алюмосиликаты

Агат



Аметист



Кварц



Каолинит



Опал



# Минералы Si

- $\text{SiO}_2$  – кремнезем, кварц, горный хрусталь
- $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  – полевой шпат;
- $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – асбест;
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – каолин или белая глина

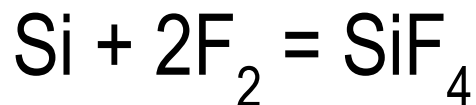
# Физические свойства кремния

## Кристаллический кремний

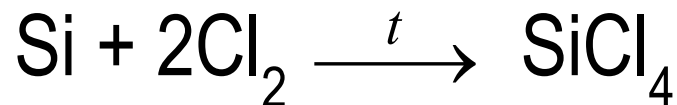


*Кремний аморфный*

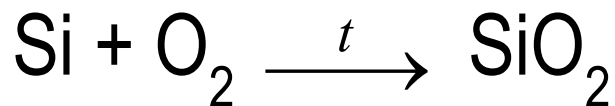
# Химические свойства Si



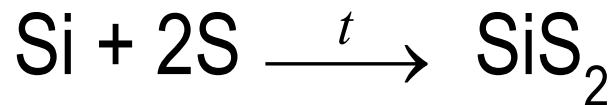
- С хлором при  $t$  400–600°C:



- Измельченный  $t$  400 – 600°C с  $\text{O}_2$ :

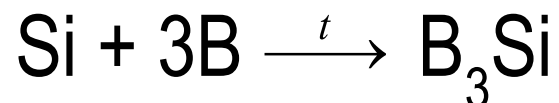
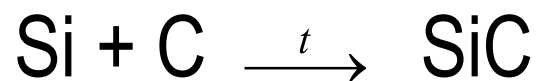


- При  $t$  с серой:

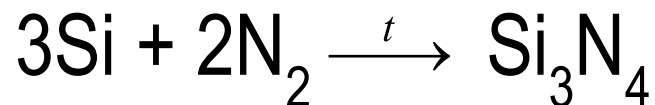


# Химические свойства Si

- При температуре около 2000°C:

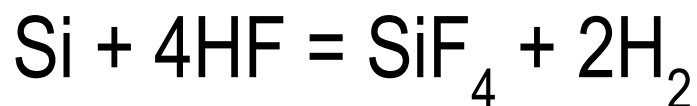


- При 1000°C с азотом:

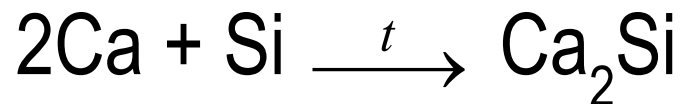


# Химические свойства Si

- С фтороводородом реагирует при обычных условиях, с хлороводородом и бромоводородом – при нагревании:

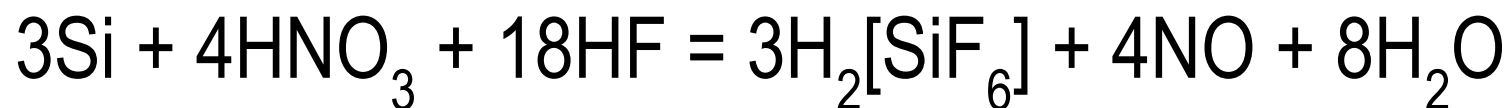


- с металлами образует силициды:

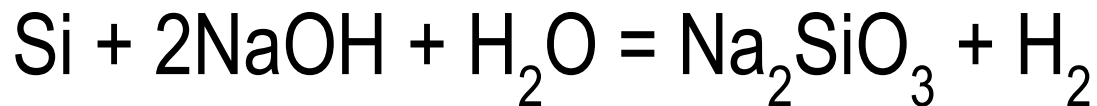


# Химические свойства Si

- Кремний взаимодействует только со смесью плавиковой и азотной кислот:



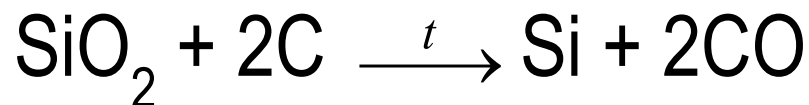
- Растворяется в щелочах, образуя силикат и водород:



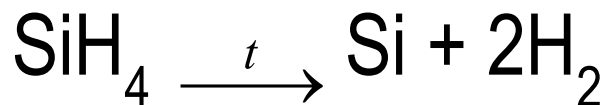
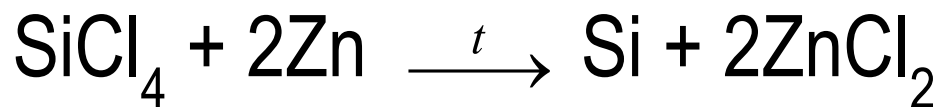
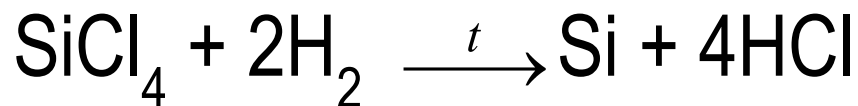


# Получение Si в промышленности

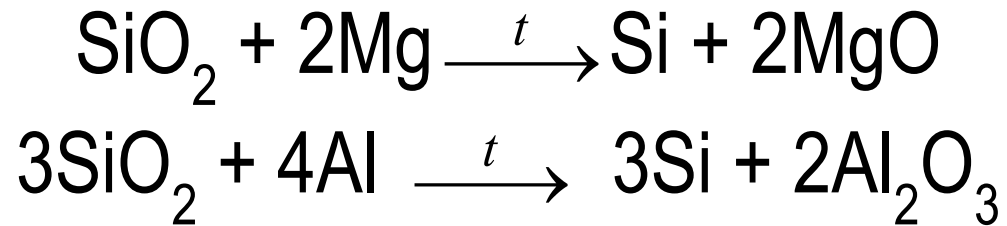
восстановлением оксида коксом в электрических печах:



чистый кремний:



# Получение кремния в лаборатории



# Силаны

- Общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n \leq 8$ ).

Моносилан  $\text{SiH}_4$

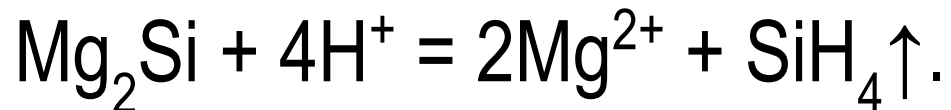
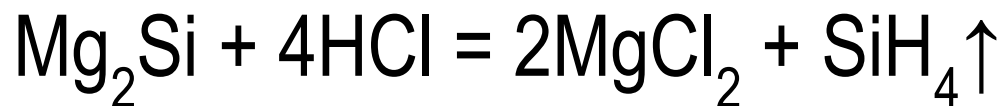
Дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$

Трисилан  $\text{Si}_3\text{H}_8$

Ограниченность гомологического ряда силанов обусловлена малой прочностью связи. Прочность связи Si–Si (226 кДж/моль), связь C–C (326 кДж/моль в этане).

# Получение силанов

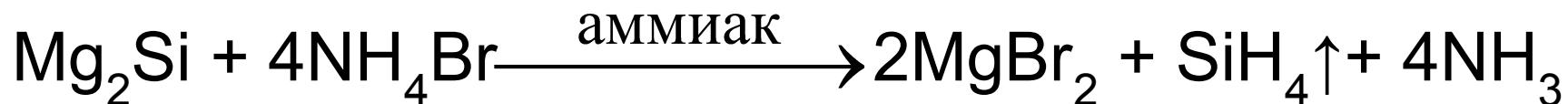
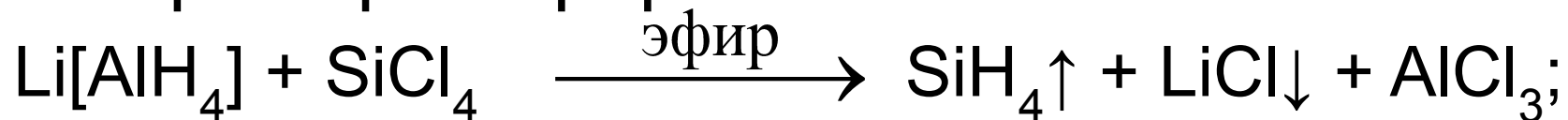
- **Силаны** получают, разлагая кислотами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) силициды металлов:



Выход SiH<sub>4</sub> небольшой, т. к. SiH<sub>4</sub> реагирует с водой.

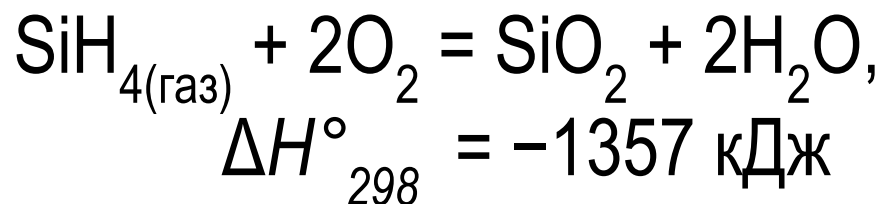
# Получение силанов

- реакции в **неводных растворах**, например в эфире или в аммиаке:

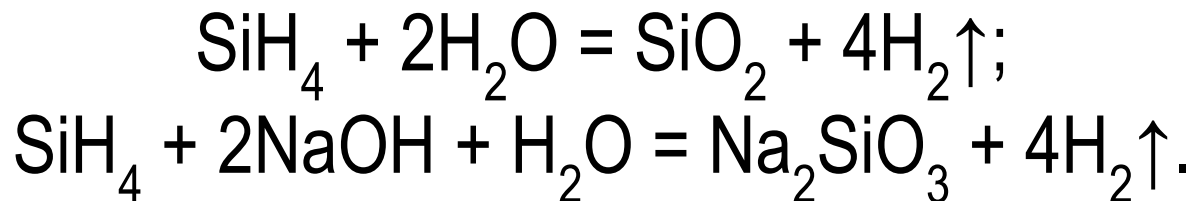


# Свойства силанов

Поскольку энергия связи Si–Si и Si–H меньше, чем энергия связей C–C и C–H, силаны отличаются от углеводородов меньшей устойчивостью и повышенной реакционной способностью (явл. восстановителями).

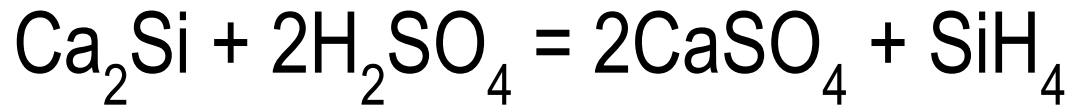
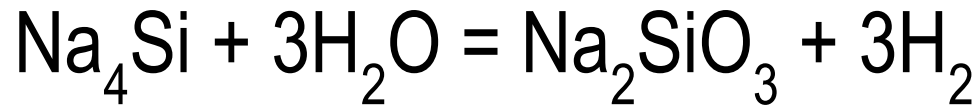


Силаны легко гидролизуются даже в присутствии малейших следов  $\text{OH}^-$ -ионов:



# Силициды

Силициды щелочных и щелочноземельных металлов легко разлагаются водой, кислотами:



Силициды *d*-элементов металлоподобны, не разрушаются водой и кислотами, термически устойчивы, используются для получения жаропрочных сплавов.

- Карборунд  $\text{SiC}$  имеет структуру алмаза. Он характеризуется высокой твердостью и температурой плавления, а также высокой химической устойчивостью.

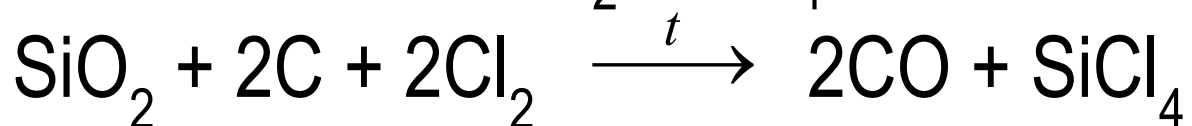
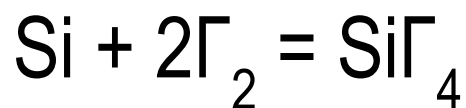


# Получение силицидов:

- $2\text{Mg} + \text{Si} \xrightarrow{t} \text{Mg}_2\text{Si}$
- $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} \xrightarrow{t} \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$

# Галогениды кремния $\text{Si}\Gamma_4$

Получение:



Г



Ж



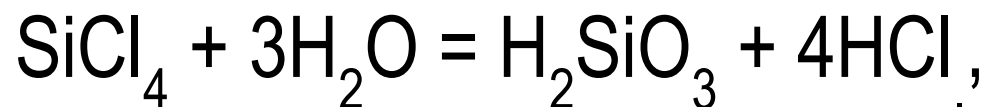
Ж



ТВ

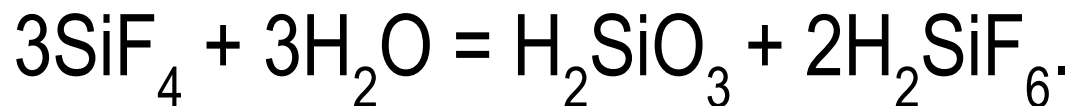
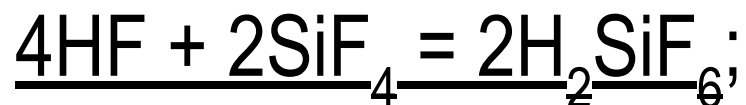
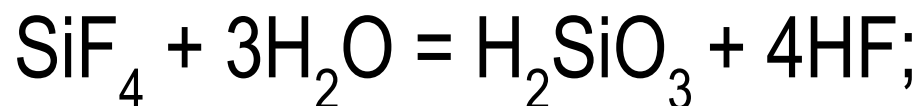
Прочность уменьшается, длина связи увеличивается

# Гидролиз



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -238 \text{ кДж.}$$

Гидролиз  $\text{SiF}_4$ :



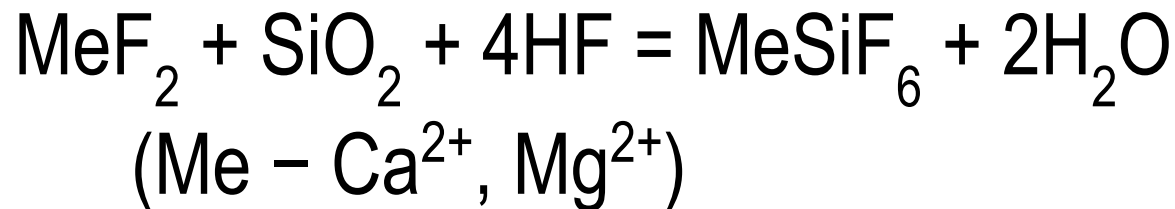


- *гексафторокремниевая* кислота в свободном виде не получена. При упаривании растворов разлагается:

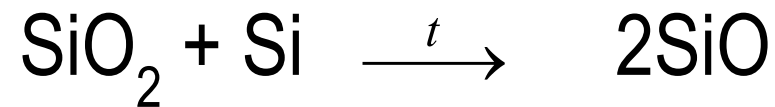
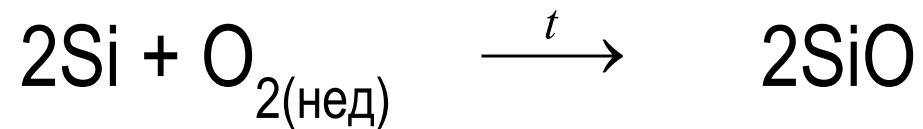


При охлаждении насыщенного водного раствора выпадает дигидрат  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- Фторосиликаты металлов получают:



# Оксид кремния (II) SiO



# Оксид кремния (IV) $\text{SiO}_2$

- Энергия связи  $E(\text{Si}-\text{O}) = 466$  кДж/моль

Кварц скрученный



Кварц (с гематитом)



Кварц горный хрусталь



Кварц (андрадит)



# Оксид кремния в природе



Горный хрусталь

Кварц



Аметист



халцедон



изумруд

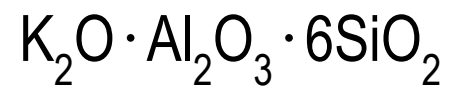




каолин (белая глина)

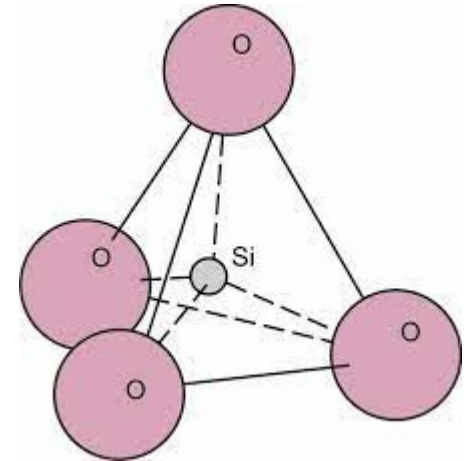
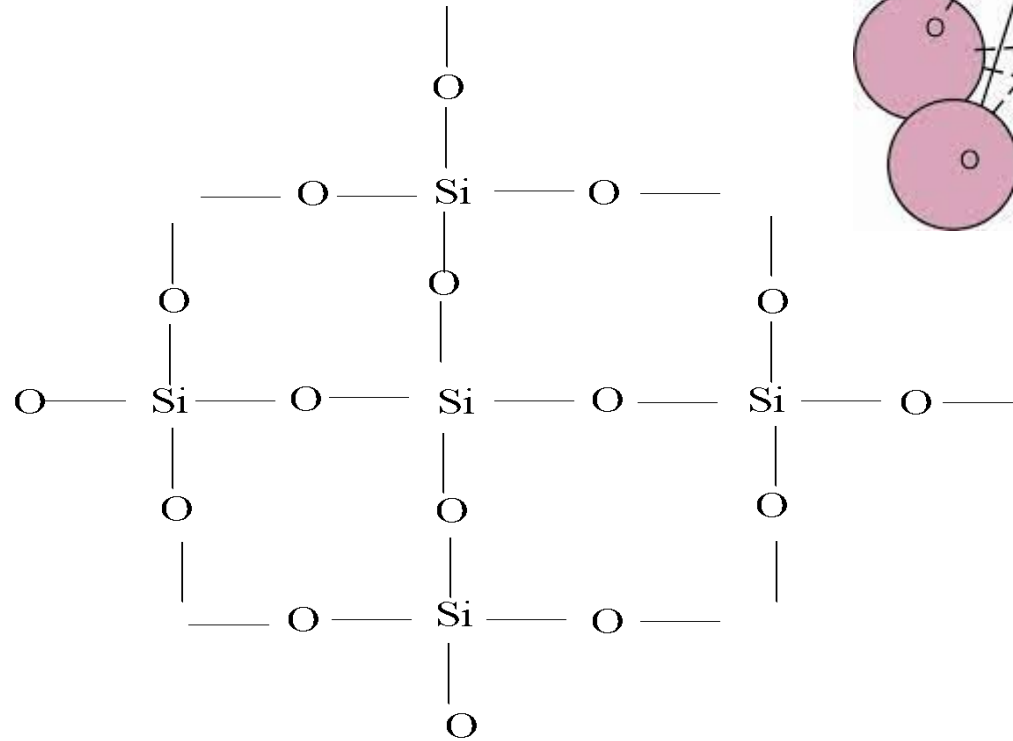


полевои шпат –





В основе тетраэдр [SiO<sub>4</sub>]:

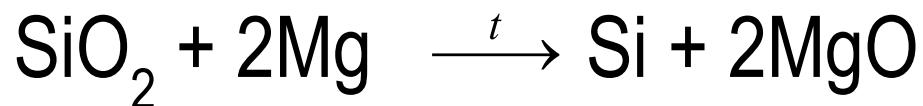


# Физические свойства $\text{SiO}_2$

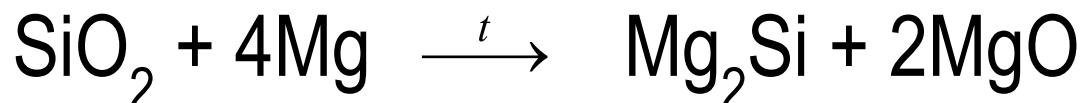
Аллотропные модификации:

- Кварц  $\rightarrow 870^\circ\text{C} \rightarrow$  тридимит  $\rightarrow 1470^\circ\text{C} \rightarrow$   
 $\rightarrow$  кристобалит  $1710^\circ\text{C}$  (t пл)

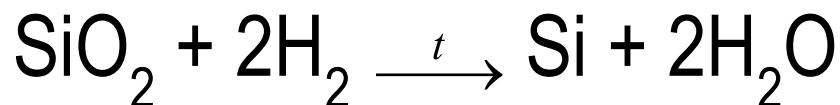
# Химические свойства SiO<sub>2</sub>



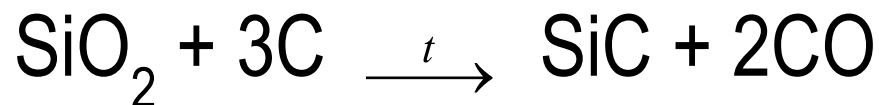
- при избытке металла – силициды:



- Реагирует с водородом:



- Взаимодействует с углеродом:



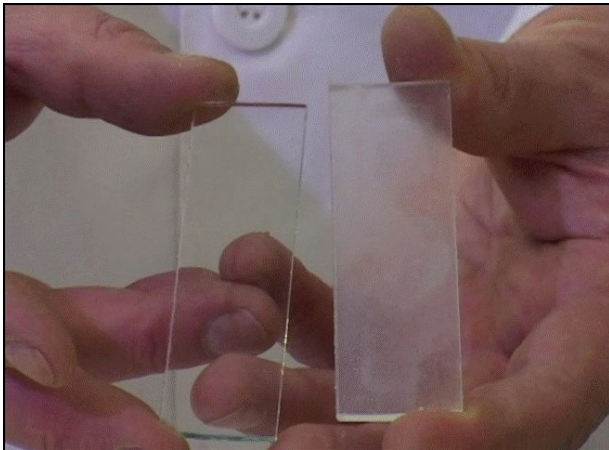
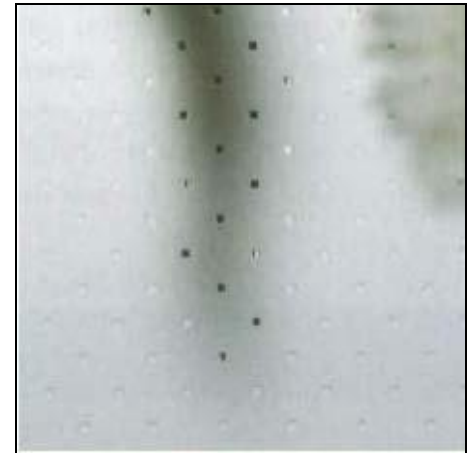
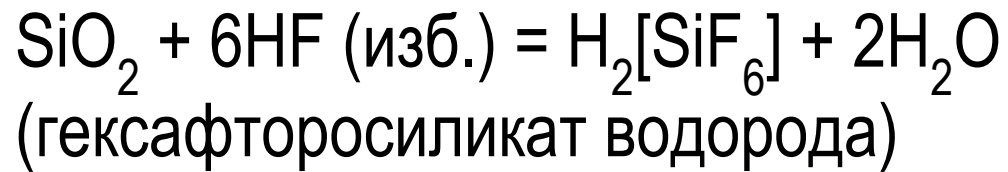
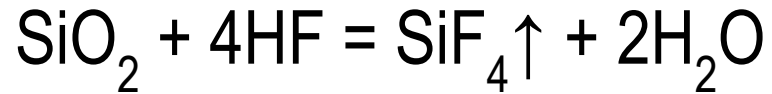
# Свойства SiO<sub>2</sub>

- $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + \text{MgO} \xrightarrow{t} \text{MgSiO}_3$
- $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$



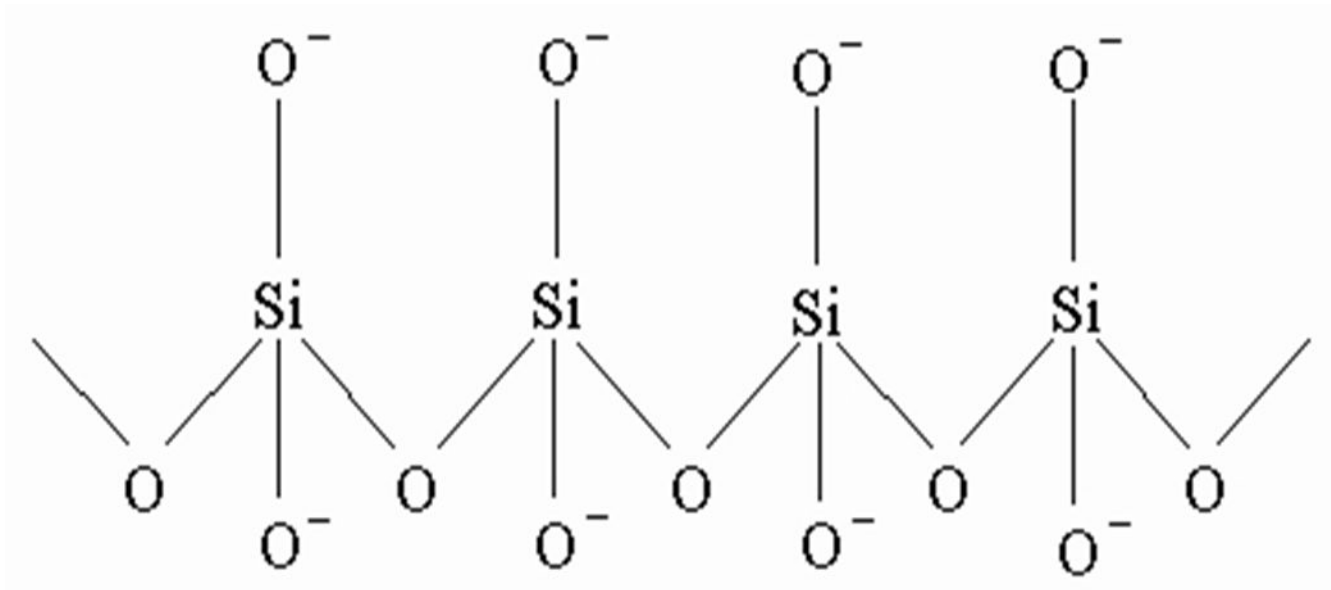
- **Силикагель**  $(\text{SiO}_2)_n$  - адсорбент
- Мелкодисперсный аморфный белый порошок диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  - **белая сажа**.

# Травление стекла



# Кремниевые кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

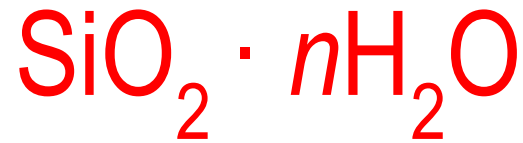
- $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) – метакремниевая кислота





$2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) – дикремниевая кислота

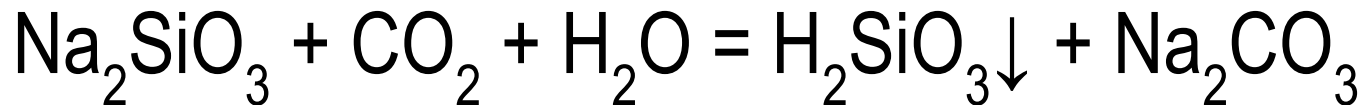
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) – ортокремниевая



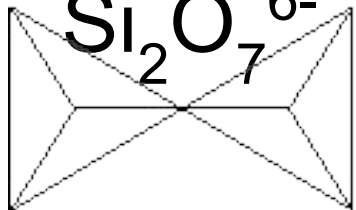
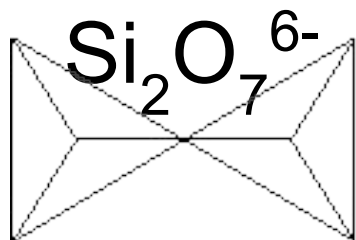
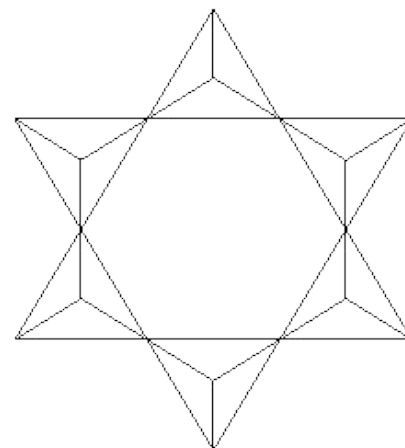
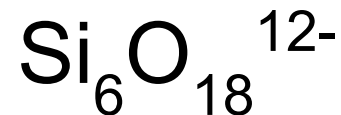
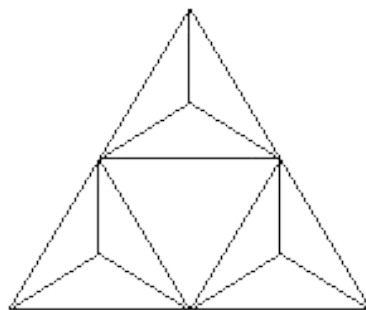
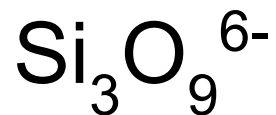
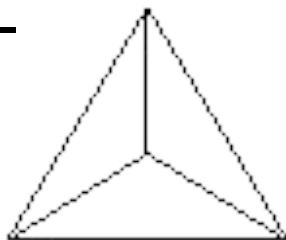
- Получение:



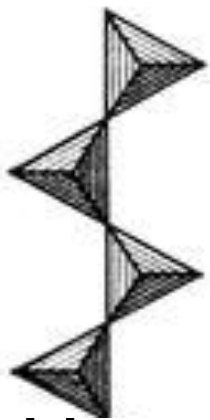
- Все кремниевые кислоты – слабые кислоты.



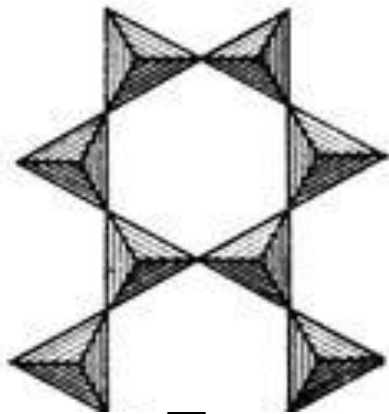
# СТРУКТУРЫ СИЛИКАТОВ



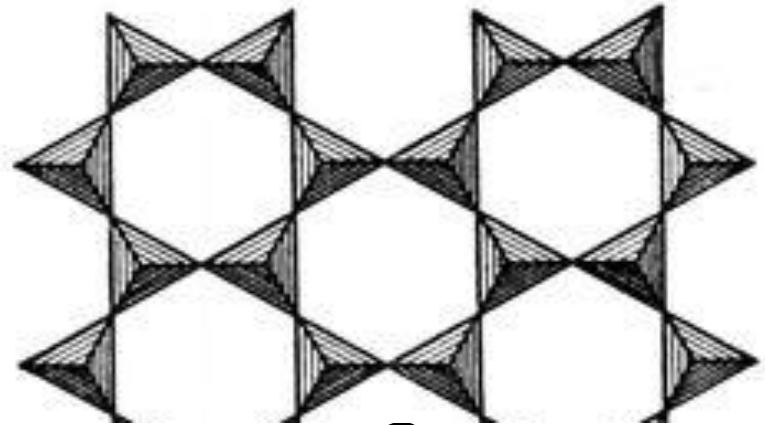
- структурные единицы могут объединяться в полимерные цепочки, ленты, слои, трехмерные решетки:



Цепочки



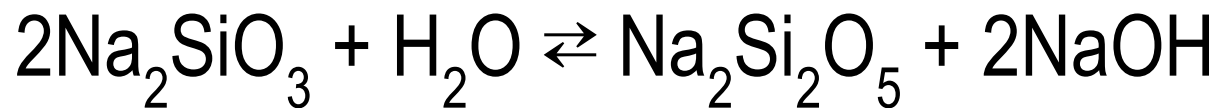
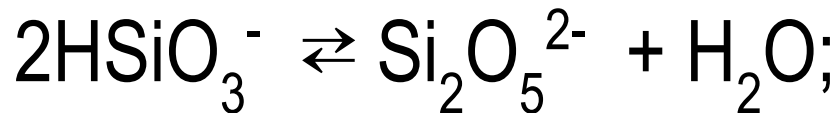
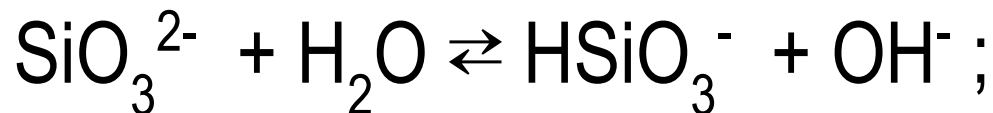
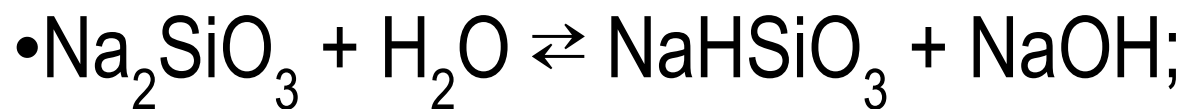
Ленты



Слои

Силикаты натрия и калия называют **«ЖИДКИМ  
стеклом»**.

Гидролиз:



# Силикатная промышленность

**Фарфор** – керамический материал, состоящий из каолина, обычной глины, кварца и полевого шпата. Фарфор белого цвета, не имеет пористости, обладает высокой прочностью, химической и термической стойкостью.



**Фаянс** – керамический материал, отличный от фарфора тем, что содержит 85% глины, обладает высокой пористостью и водопоглощением.



# фаянсовая посуда





# Керамика

Огнеупорные материалы

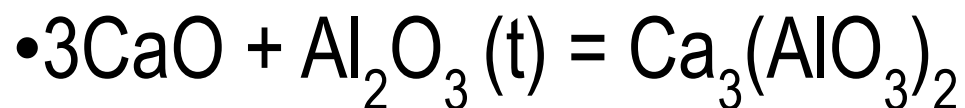
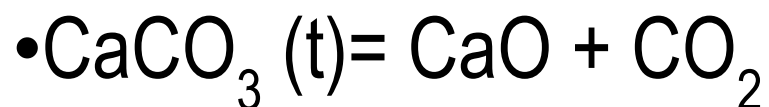


# Цемент

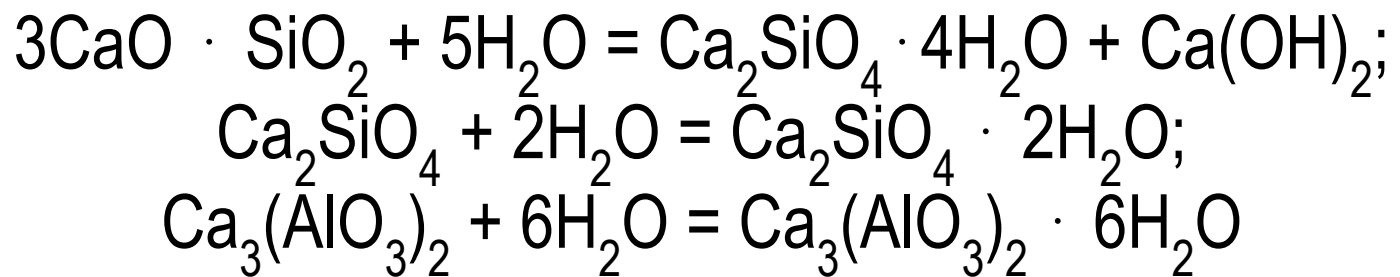
**Цементы** – вяжущие вещества, употребляемые в строительстве для скрепления между собой твёрдых предметов. Цементы различают на воздушные и гидравлические. В технике цементом называют только гидравлические.

# Цемент

получают путем прокаливания глины  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с известняком  $\text{CaCO}_3$  и песком  $\text{SiO}_2$

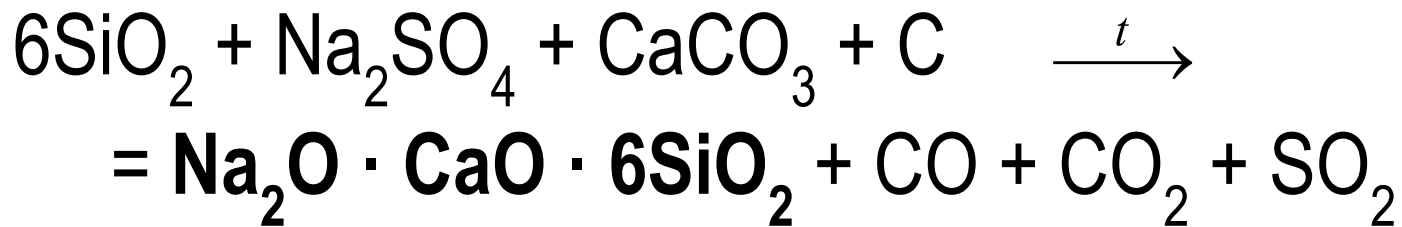
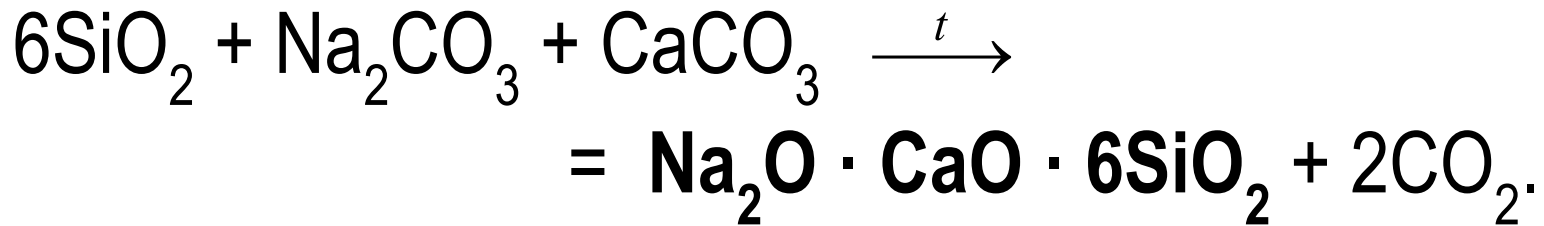


При замешивании цемента с водой «схватывание») получается тестообразная, через некоторое время отвердевающая масса. Схватывание цемента объясняется сложными процессами гидратации и поликонденсации составных частей клинкера, приводящих к образованию высокомолекулярных силикатов и алюминатов кальция:



- **Стекло** – твёрдый силикатный материал, основными свойствами которого являются прозрачность и химическая стойкость. Стекло получают варкой шихты (смесь из песка, соды и известняка) в специальных печах.

# Получение стекла

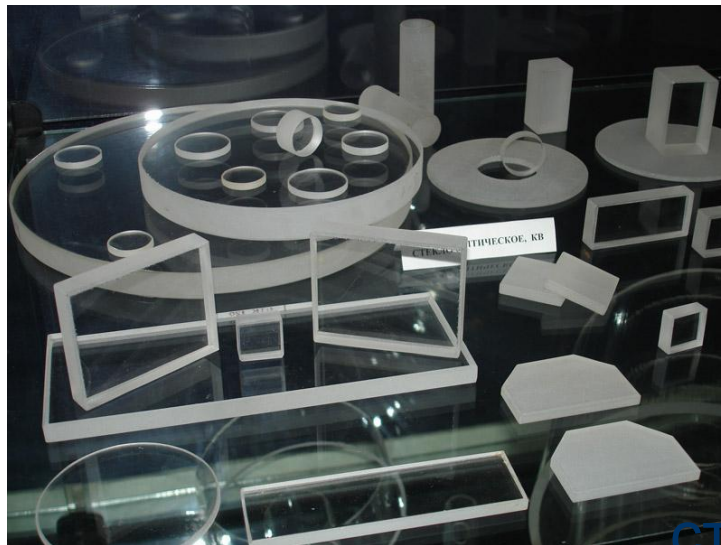




## Кварцевое стекло



Хрустальное  
стекло



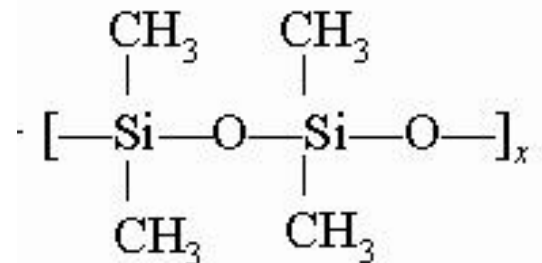
Кварцевое  
стекло



# Кремнийорганические соединения

## связь Si-C

Силиконы имеют строение в виде основной неорганической кремний-кислородной цепи (...-Si-O-Si-O-Si-O-...) с присоединёнными к ней боковыми органическими группами.





# Германий, олово, свинец



**Германий**



**Олово белое**

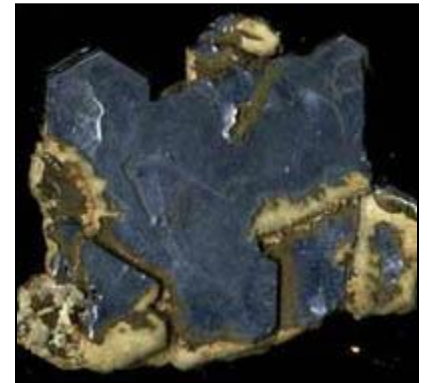


**Свинец**

# Природные соединения



Касситерит  $\text{SnO}_2$



Галенит  $\text{PbS}$



Галенит Galena  $\text{PbS}$   
K2198  
Рыхальский Н.А. 1944

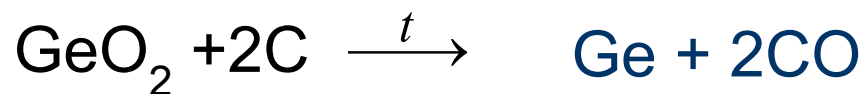
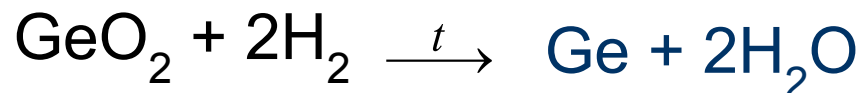


Аргиродит  $(\text{Ag}_8^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})\text{S}_6$

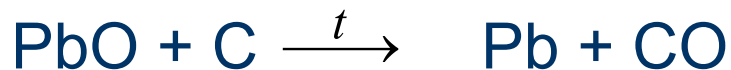
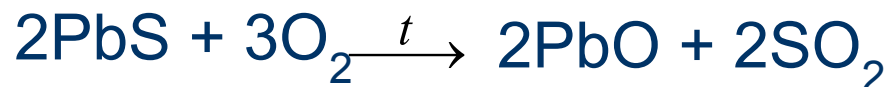
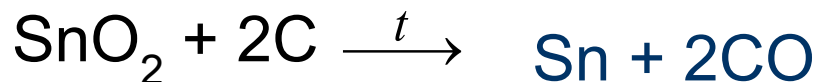
Германит  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}_6^{\text{I}}\text{Ge}_2)\text{S}_8$



# Получение германия, олова и свинца



**Ge очищают зонной плавкой**



**Sn, Pb Очищают электрорафинированием**

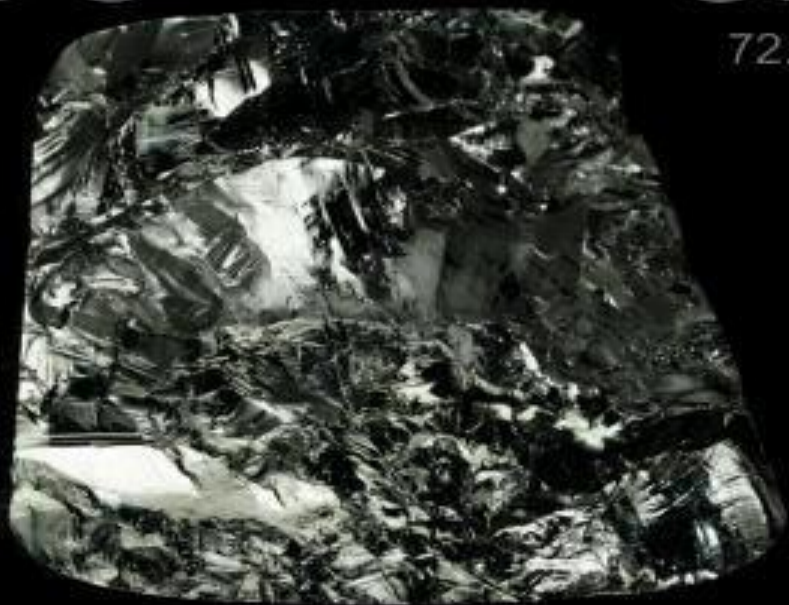
# Физические свойства германия

Алмазоподобная кристаллическая решетка, обладает высокой для металлов **твёрдостью**, высокой температурой плавления ( $938,25^{\circ}\text{C}$ ) и проявляет полупроводниковые свойства

Ge

32

72.64



Germanium



# Олово

Существует в виде трех аллотропных модификаций:  
**серое олово ( $\alpha$ -Sn), белое олово ( $\beta$ -Sn) и  $\gamma$ -Sn:**

Серое олово ( $\alpha$ -Sn)  $\rightleftharpoons$

плотность **5,75** г/см<sup>3</sup>

Белое олово ( $\beta$ -Sn)  $\rightleftharpoons$

плотность **7,23** г/см<sup>3</sup>

$\gamma$ -Sn

плотность **6,56** г/см<sup>3</sup>



**Белое  $\beta$ -Sn**

**Серое  $\alpha$ -Sn**





Оловянные солдатики



свинец



# Физические свойства

**Белое олово** устойчиво при температурах выше  $13,2^{\circ}\text{C}$ , оно имеет невысокую твёрдость и высокую пластичность.

**Серое олово** – серый порошок без металлического блеска, устойчивый при температурах ниже  $13,2^{\circ}\text{C}$ .

**Свинец** – самый мягкий среди тяжелых металлов – он оставляет след на бумаге и режется ножом. Плотность свинца ( $11,34\text{ г/см}^3$ ).

# Химические свойства

- При нагревании германий, олово, свинец окисляются кислородом (образуя  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{PbO}$  или  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ):
  - $\text{Ge} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{GeO}_2$
  - $\text{Sn} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SnO}_2$
  - $\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{PbO}$
  - $\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $500^\circ\text{C}$ )

# Химические свойства

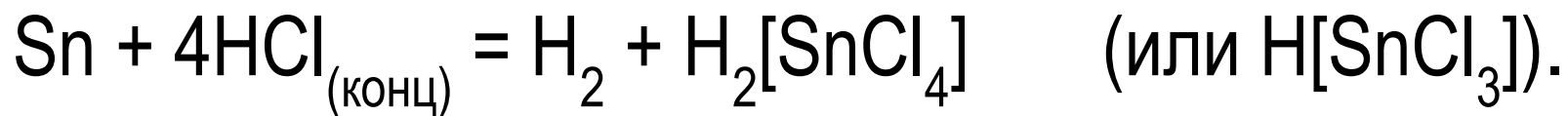
- С галогенами образуются  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{PbF}_2$ .
- С серой -  $\text{GeS}$  или  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{SnS}$  или  $\text{SnS}_2$  и  $\text{PbS}$ .
- Водород, углерод и азот на германий, олово и свинец не действуют.

# С кислотами

- **Германий** в ряду напряжений стоит после **H**, **олово** и **свинец** – до **H**
- $\text{Ge} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Ge} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц})} + \text{HF} = \text{H}_2\text{GeF}_6 + 4\text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Sn} + 2\text{HCl}_{(\text{разб})} = \text{H}_2 + \text{SnCl}_2.$

# С кислотами

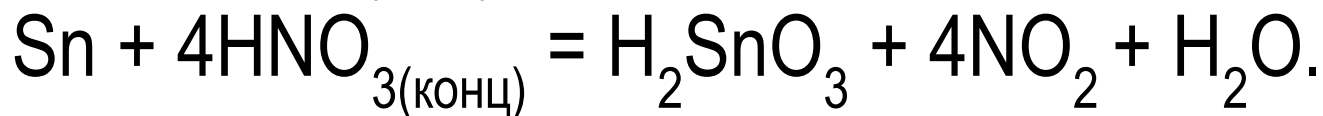
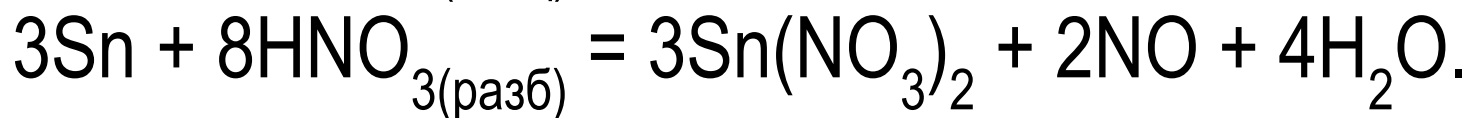
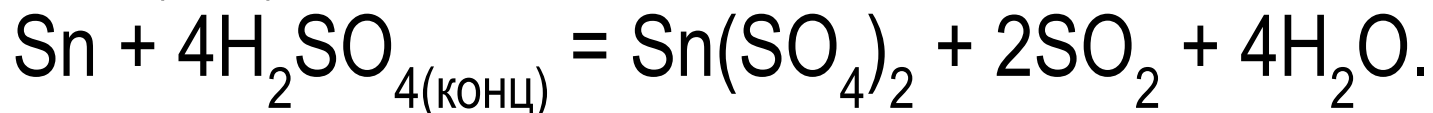
В концентрированной HCl скорость растворения увеличивается, происходит образование комплексов :



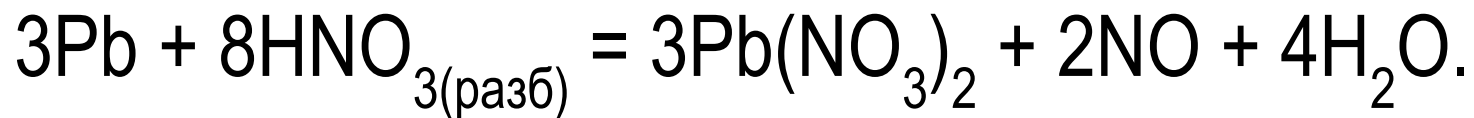
# С кислотами

- $4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$  действует на Sn как HCl.

- $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  является окислителем:



# С кислотами

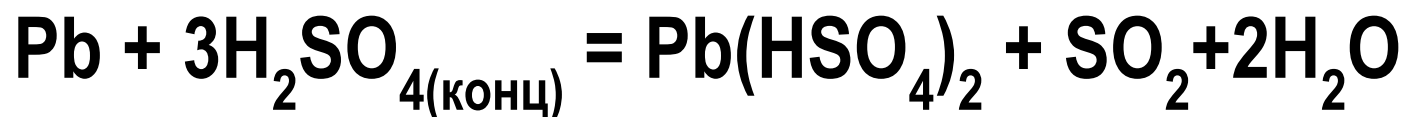


**Концентрированная азотная кислота «пассивирует» свинец. По причине малой растворимости в воде  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbSO}_4$  свинец практически не растворяется в разбавленных  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**



# С кислотами

Концентрированная серная кислота реагирует со СВИНЦОМ :

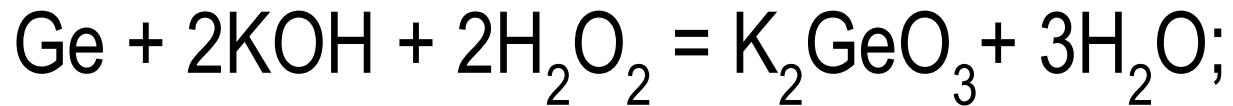


В  $\text{CH}_3\text{COOH}$  свинец может растворяться, особенно при нагревании и в присутствии  $\text{O}_2$  :

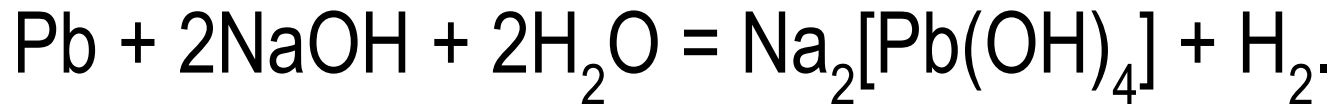
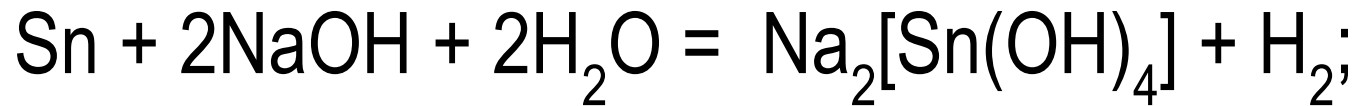


# Со щелочами

**Германий со щелочами** взаимодействует только при наличии окислителей:

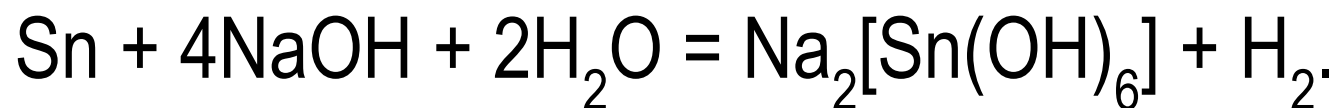


**Олово и свинец** медленно растворяются в щелочах:



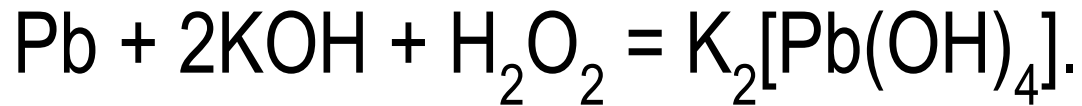
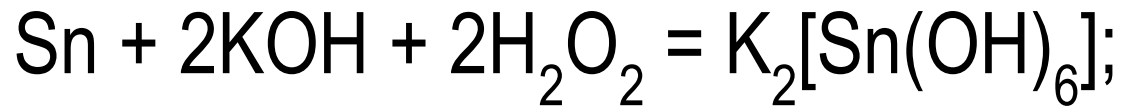
# Со щелочами

При кипячении с растворами щелочей олово растворяется с образованием гидроксостаннатов:

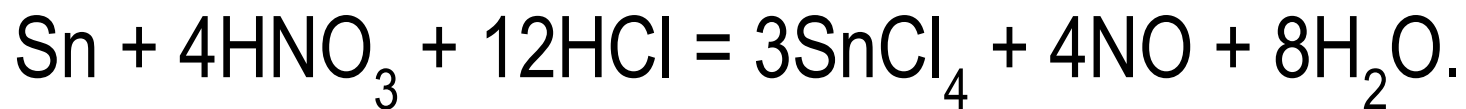


# Со щелочами

При добавлении окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Ge, Sn, Pb активно растворяются в щелочах при комнатной температуре:



Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, а олова – царская водка:

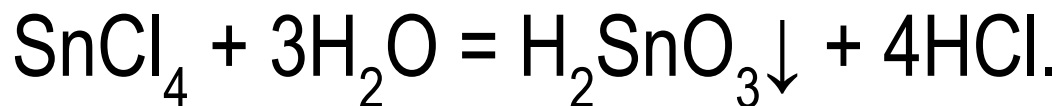


# Галогениды германия, олова и свинца

Гидролиз  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  аналогично  $\text{SiF}_4$ :



$\text{SnCl}_4$  полностью гидролизуется:



$\text{PbCl}_4$  неустойчив:  $\text{PbCl}_4 = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$ .

# Галогениды Э(II)

Галогениды германия (II), олова (II) и свинца (II) являются типичными солями. Растворимые соли германия и олова в воде сильно гидролизованы.

Галогениды олова (II) и особенно германия (II) проявляют сильные восстановительные свойства:



# Оксиды элементов IVA-группы

+IV

$\text{CO}_2(\text{г})$	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.	

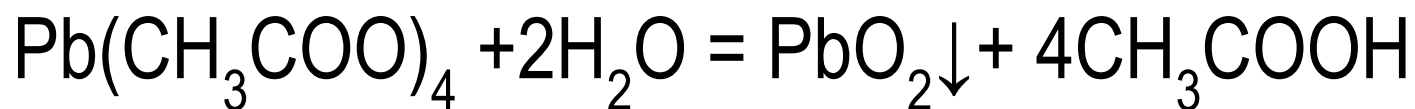
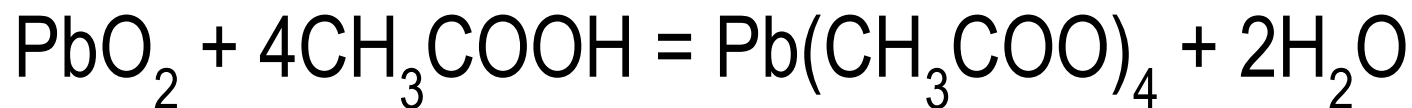
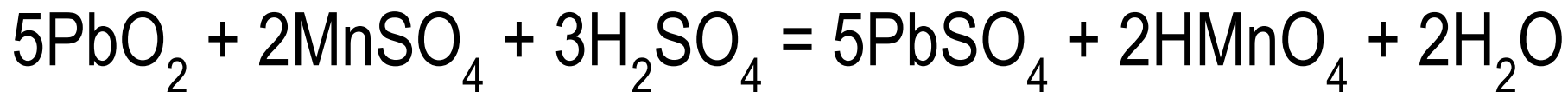
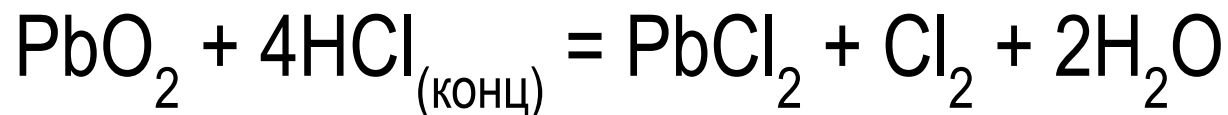
+II

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



# Оксиды

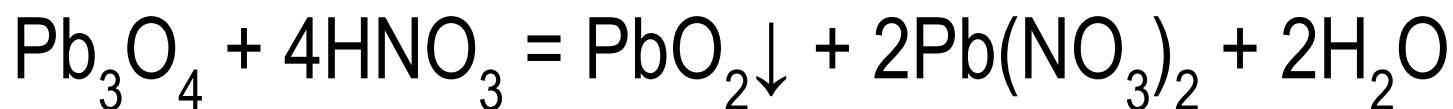
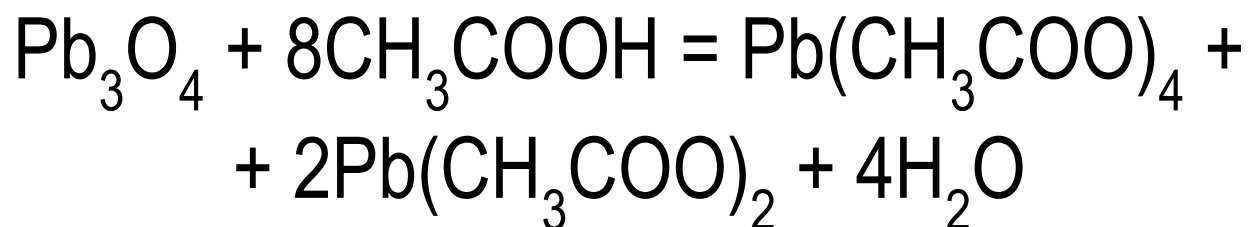
**PbO<sub>2</sub>** - очень **сильный окислитель** ( $E^{\circ}_{298} = +1,46 \text{ В}$ ),  
выделяет хлор из HCl конц.:



# Свинцовый сурик $\text{Pb}_3\text{O}_4$



$\text{Pb}_2\text{PbO}_4$  – ортоплюмбат свинца (II):

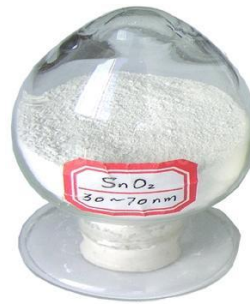


Окислительные свойства:



# Получение

- $2\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{PbO}$
- $2\text{PbO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{PbO} + \text{O}_2$
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{PbCO}_3 \xrightarrow{t} \text{PbO} + \text{CO}_2$
- $2\text{GeO} \xrightarrow{t} \text{GeO}_2 + \text{Ge}$
- $2\text{SnO} \xrightarrow{t} \text{SnO}_2 + \text{Sn}$



SnO



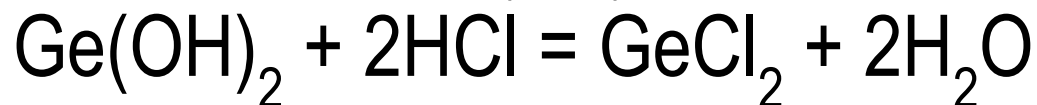
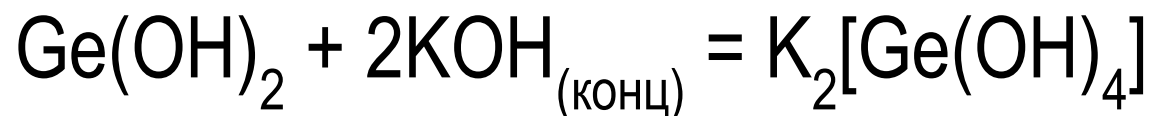
Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

# Амфотерные свойства

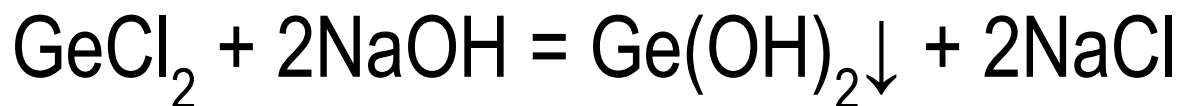
- $\text{PbO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbO} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$
- $\text{PbO} + \text{CaO} = \text{CaPbO}_2$
- $\text{GeO}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{GeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{GeO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaGeO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{GeO}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

# Гидроксид германия (II)

$\text{Ge(OH)}_2$  имеет амфотерные свойства:

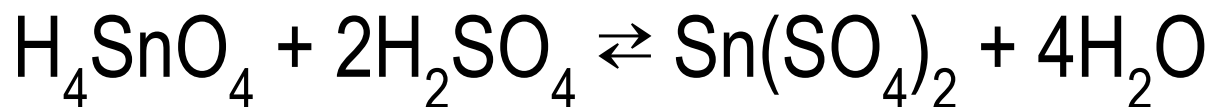
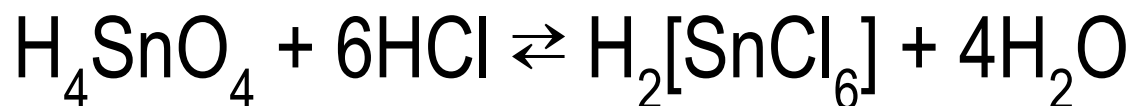
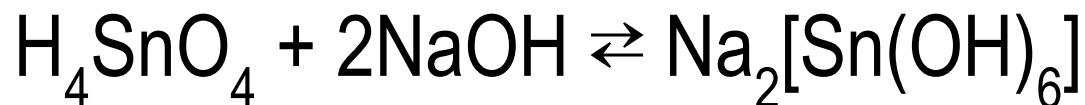


Получение:



# Оловянные кислоты $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

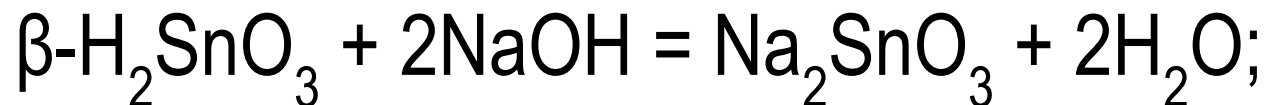
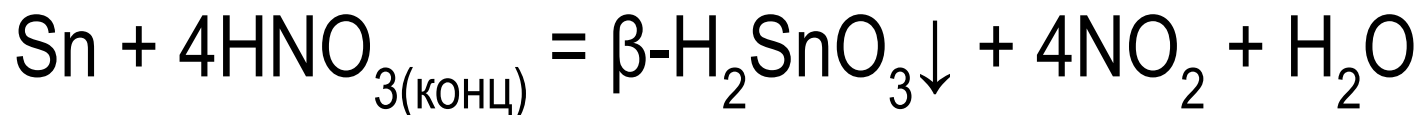
$\text{H}_4\text{SnO}_4$  – ортооловянная ( $\alpha$ -) кислота:





# Оловянные кислоты

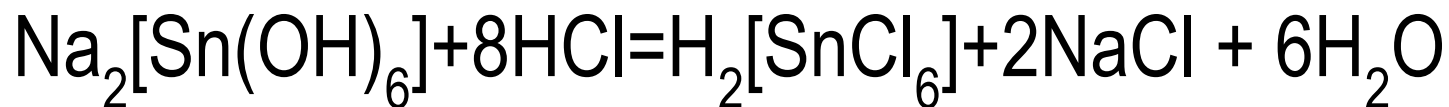
$\beta$ -оловянная кислота – полимер  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$



Гексагидроксостаннаты образуются при  
нейтрализации оловянных кислот растворами  
щелочей:

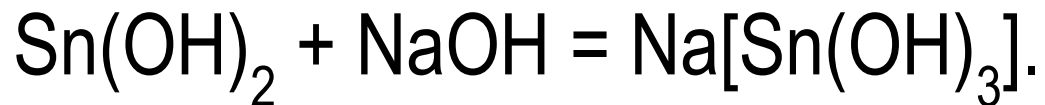


В избытке HCl:



# Гидроксид олова (II)

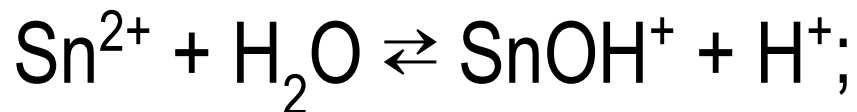
- $\text{Sn(OH)}_2$  – амфотерный гидроксид



- В горячих растворах гидроксокомплексы олова (II) диспропорционируют:



Соли  $\text{Sn}^{2+}$  в водных растворах сильно гидролизуются:



Для подавления гидролиза растворы солей олова (II) готовят растворением соли не в воде, а в разбавленной кислоте.

Соли олова (II) являются хорошими восстановителями, как в кислой, так и щелочной среде:

$$E^{\circ}_{298 \text{ Sn}(4+)/ \text{ Sn}(2+)} = +0,151\text{В}$$

# Метаплюмбаты

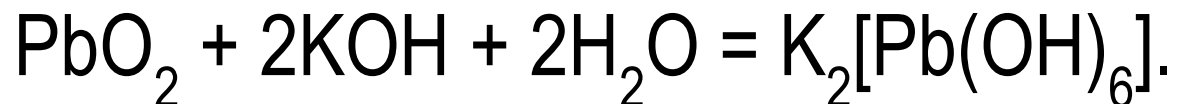
$\text{Me}^{\text{I}}_2\text{PbO}_3$  и  $\text{Me}^{\text{II}}\text{PbO}_3$  (где  $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$ ,  
 $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  и т. д.).

Получают:



# Гексагидроксоплюмбаты

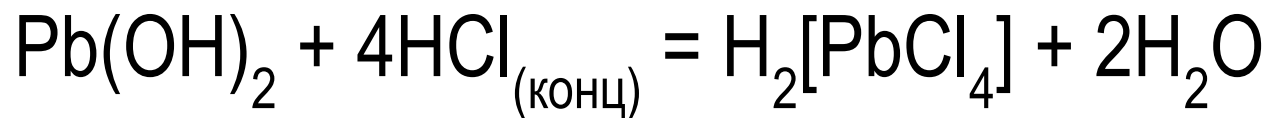
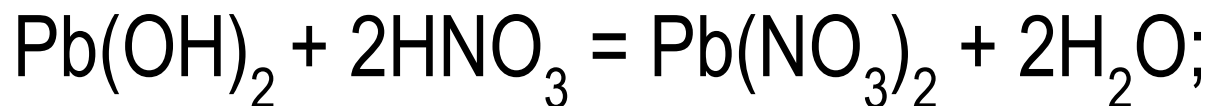
- получают растворением  $\text{PbO}_2$  в горячих концентрированных щелочах:



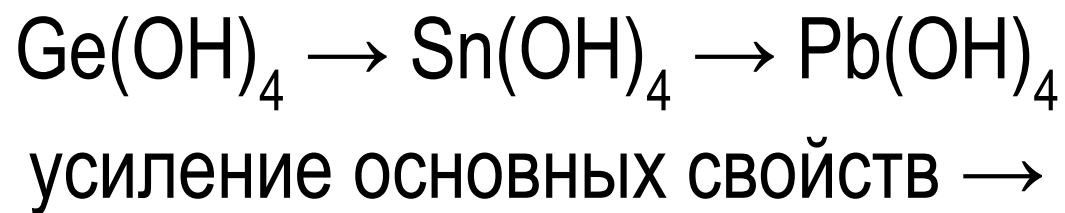
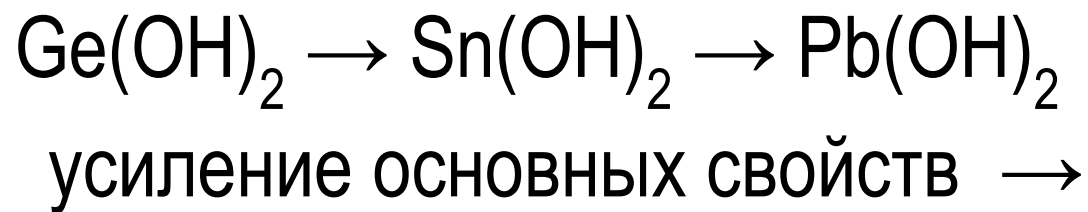
- при нагревании теряют воду и переходят в метаплюмбаты.
- Число устойчивых соединений  $\text{Pb}^{4+}$  невелико:  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ;  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ;  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . Все сильные окислители.

# Гидроксид свинца (II)

- $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – белое вещество, плохо растворимое в воде и аммиаке, обладает амфотерными свойствами:





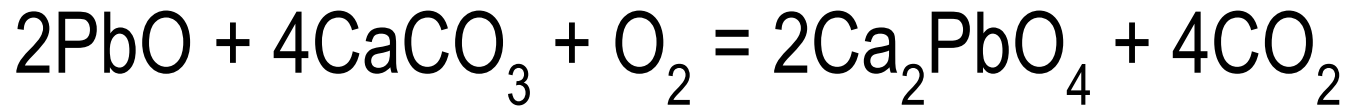


# Ортоплюмбаты

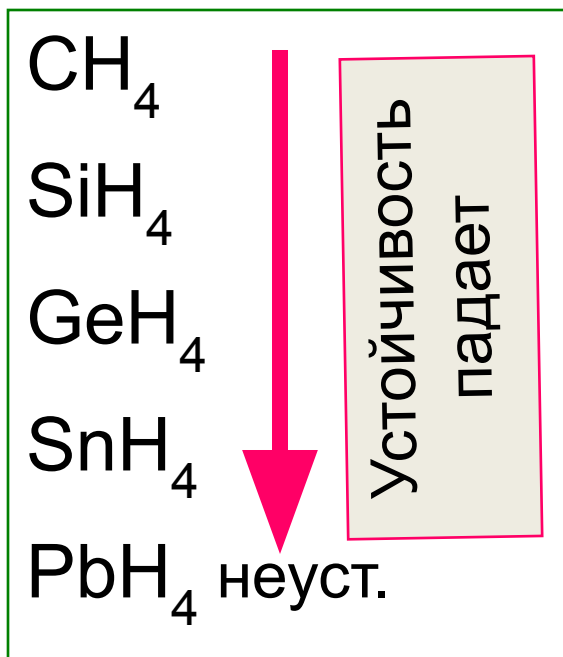
$\text{Me}_2\text{PbO}_4$  (где  $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ) получают сплавлением  $\text{PbO}_2$  с оксидами или карбонатами:




или из  $\text{PbO}$  в присутствии окислителей:



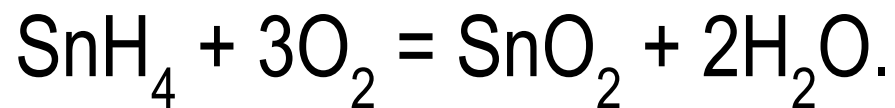
# Водородные соединения элементов IVA-группы



Склонность к катенации  
(образование цепей состава  
 $\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}$  в ряду  
C Si Ge Sn Pb  
уменьшается



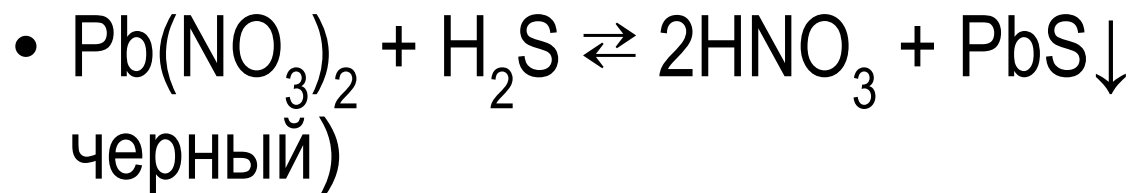
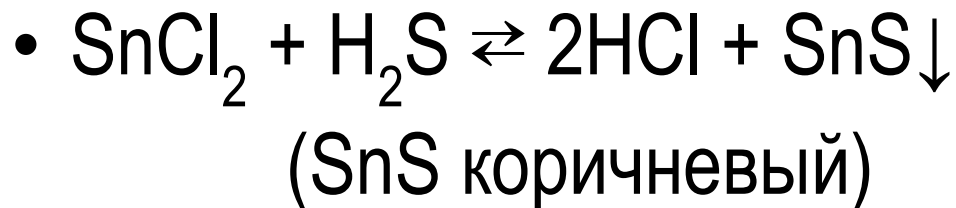
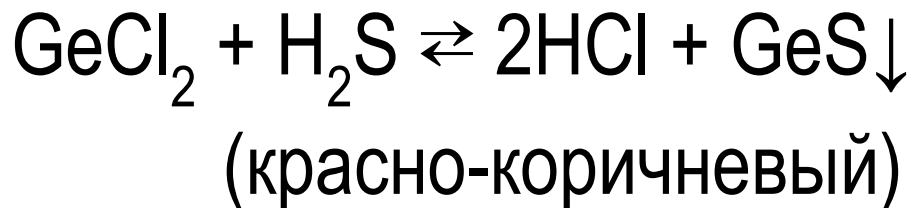
- Все гидриды обладают восстановительными свойствами и горят на воздухе.  $\text{SnH}_4$  горит пламенем василькового цвета:



- Эту реакцию применяют для качественного обнаружения олова.

# Моносulfиды MS

- малорастворимые соли, их получают:



# Дисульфиды

**GeS<sub>2</sub>** и **SnS<sub>2</sub>** получают взаимодействием простых веществ при нагревании или пропусканием сероводорода через кислые растворы солей:

