

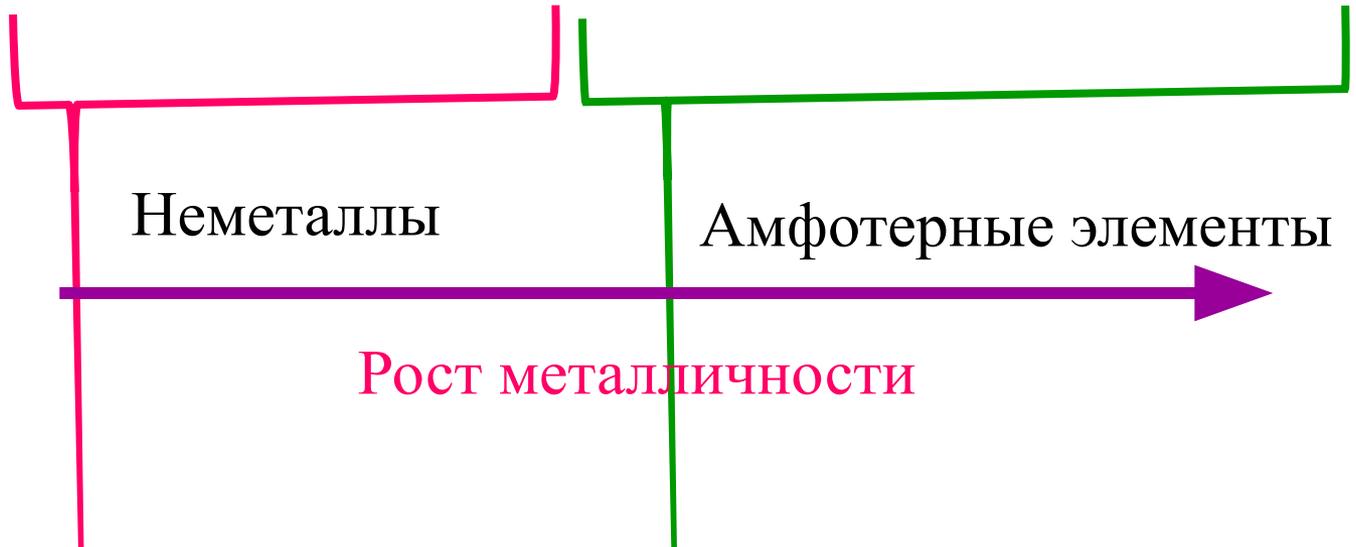
IVA-группа

Общая характеристика
элементов

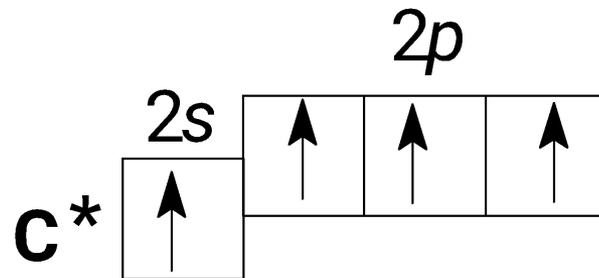
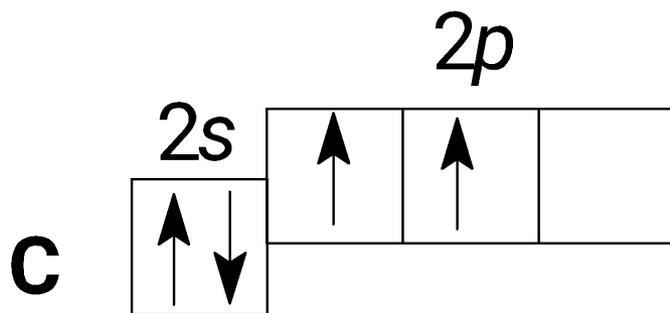
Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ковалентный радиус атома, нм	0,077	0,111	0,122	0,141	0,147
Энергия ионизации I_1 , кДж/моль	1086,45	786,52	762,18	708,58	715,6
Сродство к электрону E_e^- , кДж/моль	121,77	134,07	118,94	107,30	35,12
Электроотрицательность χ (по шкале Полинга)	2,55	1,90	2,01	1,96	1,8
Температура 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

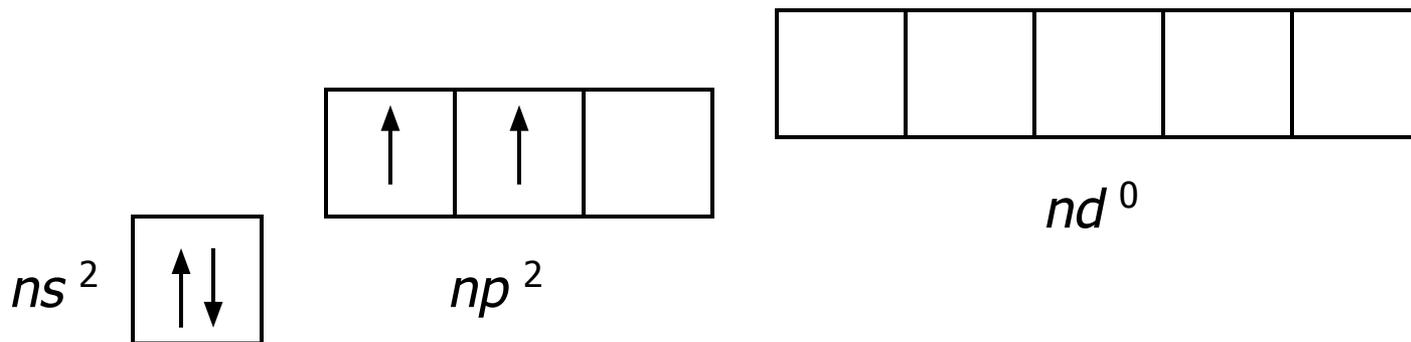
	C	Si	Ge	Sn	Pb
z	6	14	32	50	82
A_r	12	28,1	72,6	118,7	207,2



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^{IV} – сильн.окисл.). Уст. ст.ок.: Pb: +2

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



Графит



Кальцит



Газодобыча

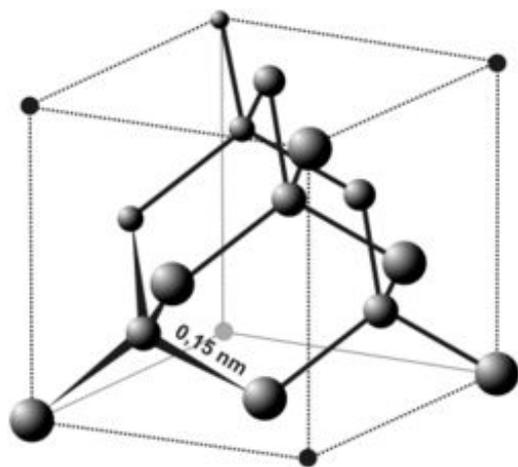


Алмаз



Каменный уголь

Алмаз

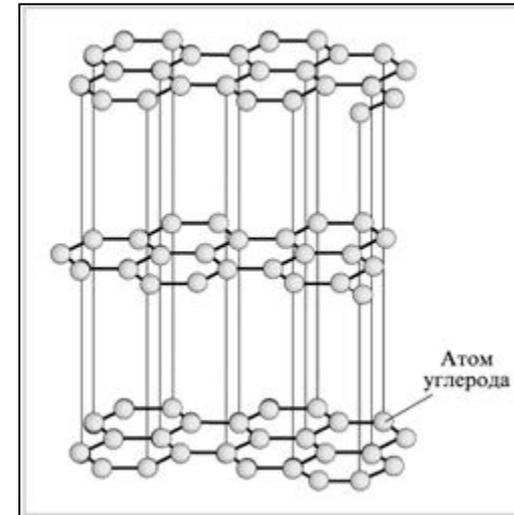


- Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность $3,515 \text{ г/см}^3$.
- Крист. решетка атомная (sp^3 -гибридизация).
- т. пл. $3730 \text{ }^\circ\text{C}$,
т. кип. $4830 \text{ }^\circ\text{C}$
- При прокаливании на воздухе сгорает.

Графит



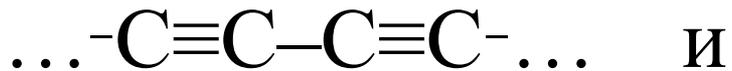
- Т. пл. 3800 °С, т. кип. 4000 °С, плотность 2,27 г/см³, электропроводен, устойчив.
- Типичный восстановитель (реагирует с водородом, кислородом, фтором, серой, металлами).
- Кристаллическая решетка слоистая (sp^2 -гибридизация).



Карбин

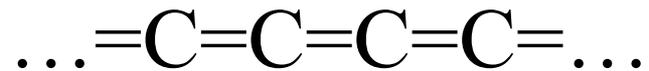
линейные макромолекулы, бесцветен и прозрачен, полупроводник; плотность $3,27 \text{ г/см}^3$; выше 2300°С переходит в графит.

Полиин (α -карбин)



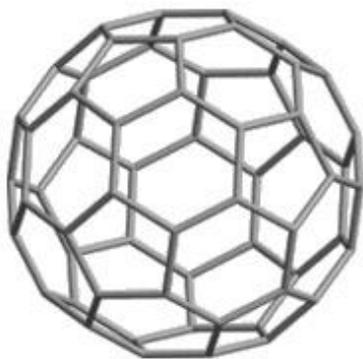
и

Поликумулен (β -карбин)



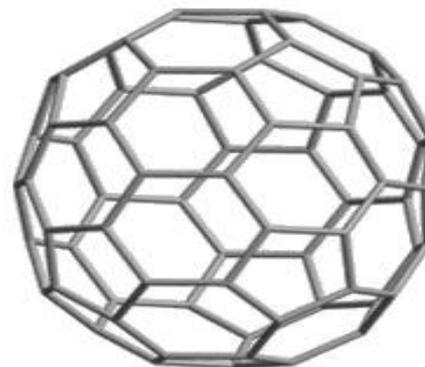
Фуллерены

- ◆ **Фуллерены:** C_{60} и C_{70} (полые сферы), темно-окрашенный порошок, полупроводник, т. пл. 500-600 °С, плотность 1,7 г/см³ (C_{60}).



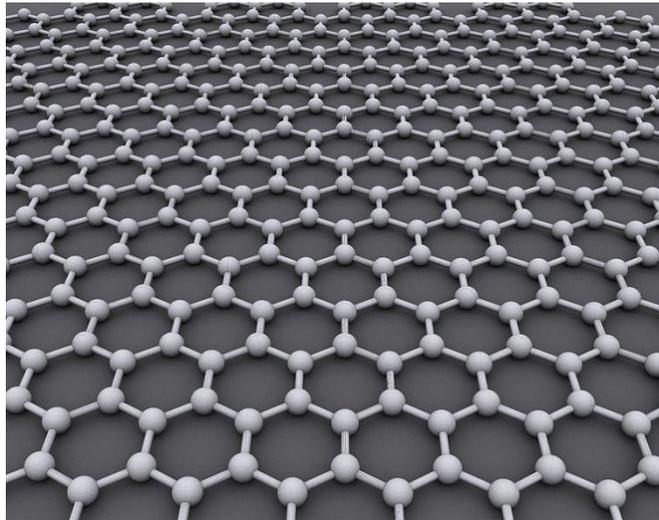
Фуллерен C_{60}

Фуллерен C_{70}

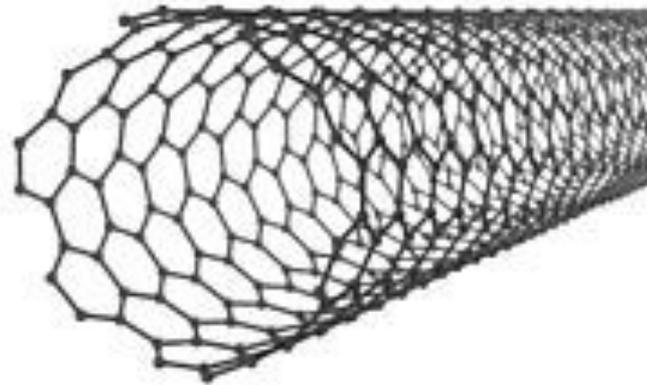


Графен образован слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в [sp²-гибридизации](#) и соединенных в двумерную кристаллическую решетку. При сворачивании графена в цилиндр получается одностенная **нанотрубка**.

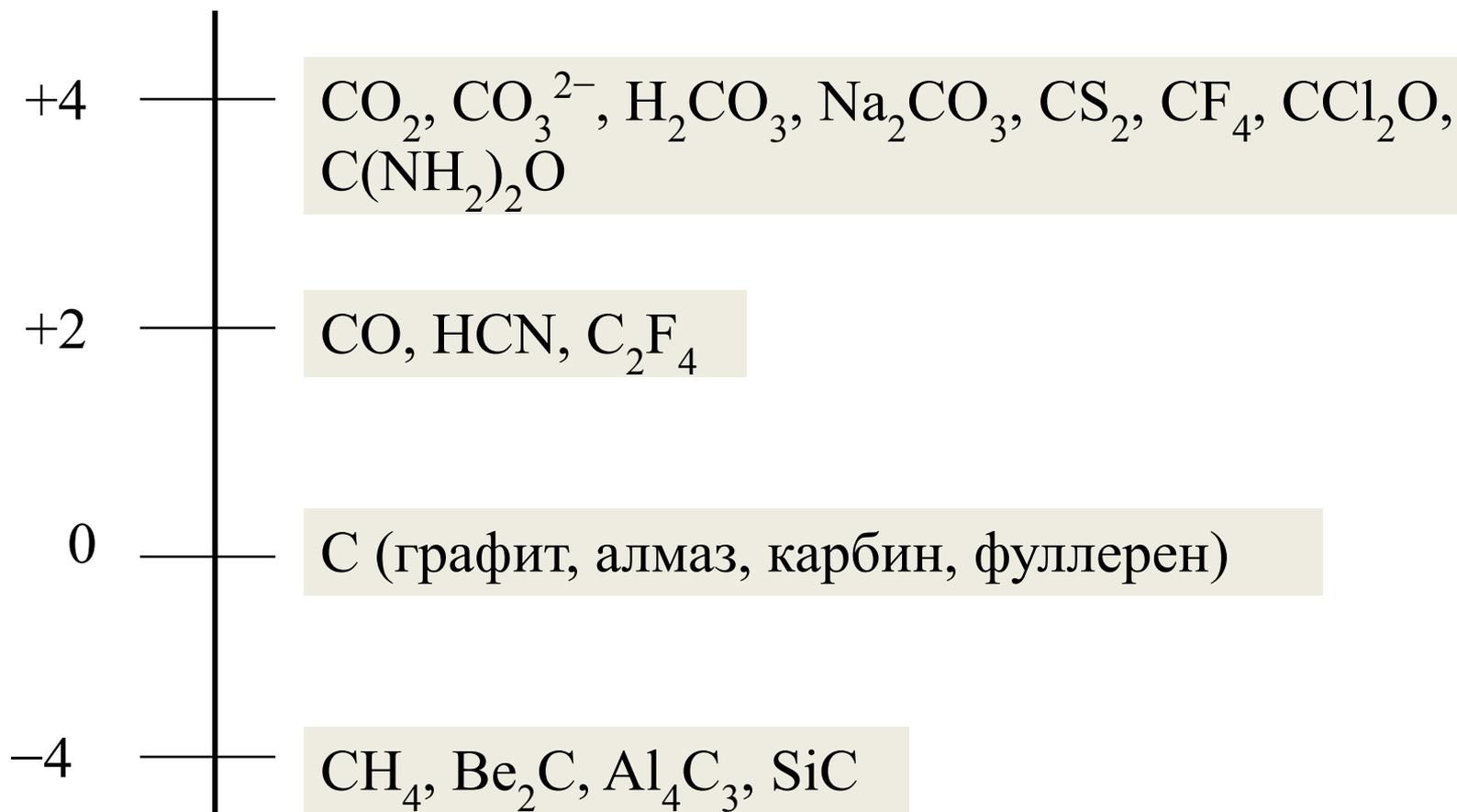
Графен



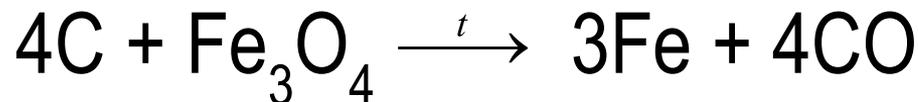
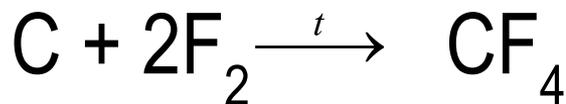
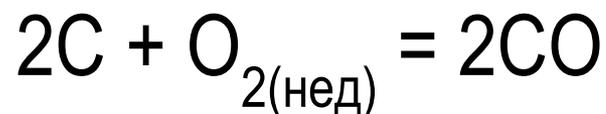
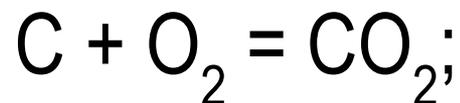
Нанотрубка



Шкала степеней окисления углерода

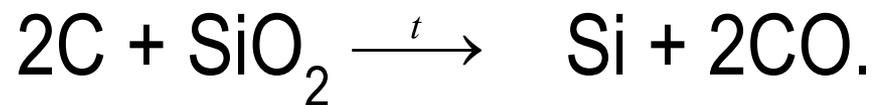


Химические свойства углерода

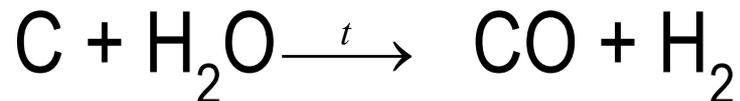


Химические свойства углерода

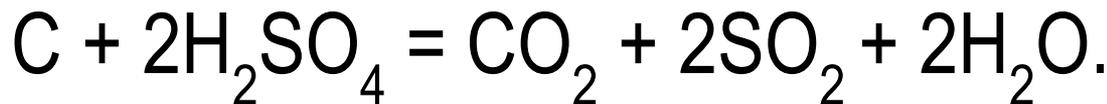
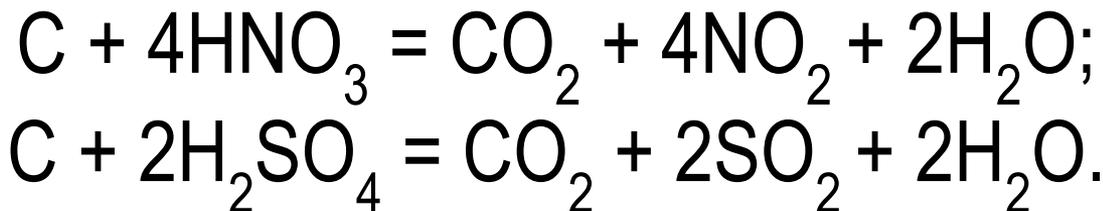
Восстановление кремния из оксида:



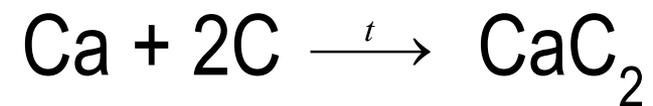
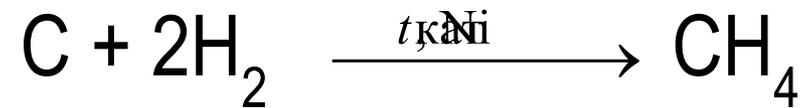
•Получение *водяного газа*:



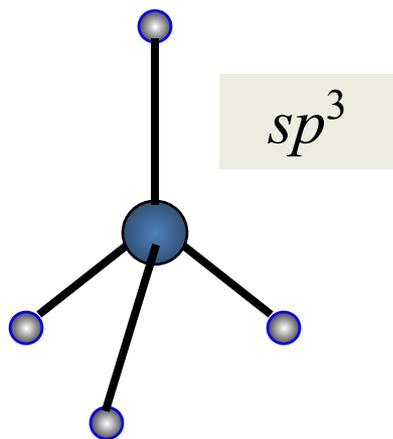
•Реакции с кислотами-окислителями:



Окислительные свойства С

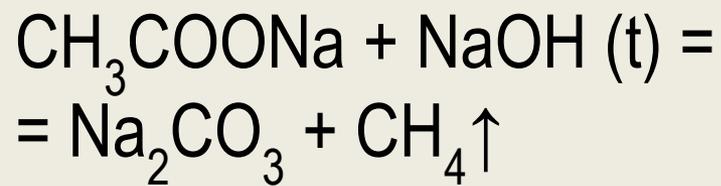


Водородные соединения. Метан CH_4

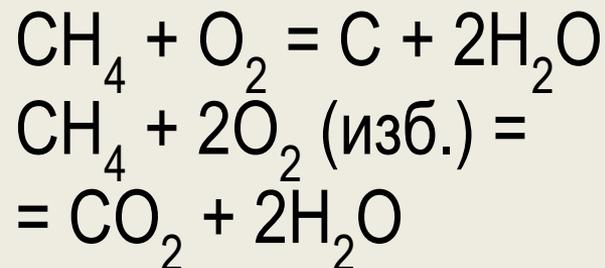


CH_4 – газ без цвета и запаха, горюч, главная сост. часть природного газа.

Получение в лаборатории:

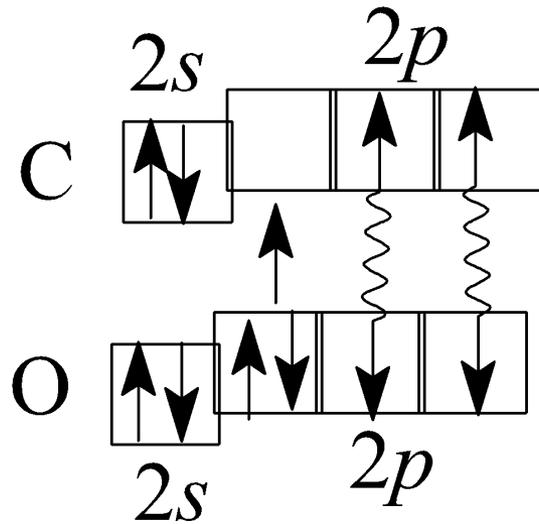


Горение:



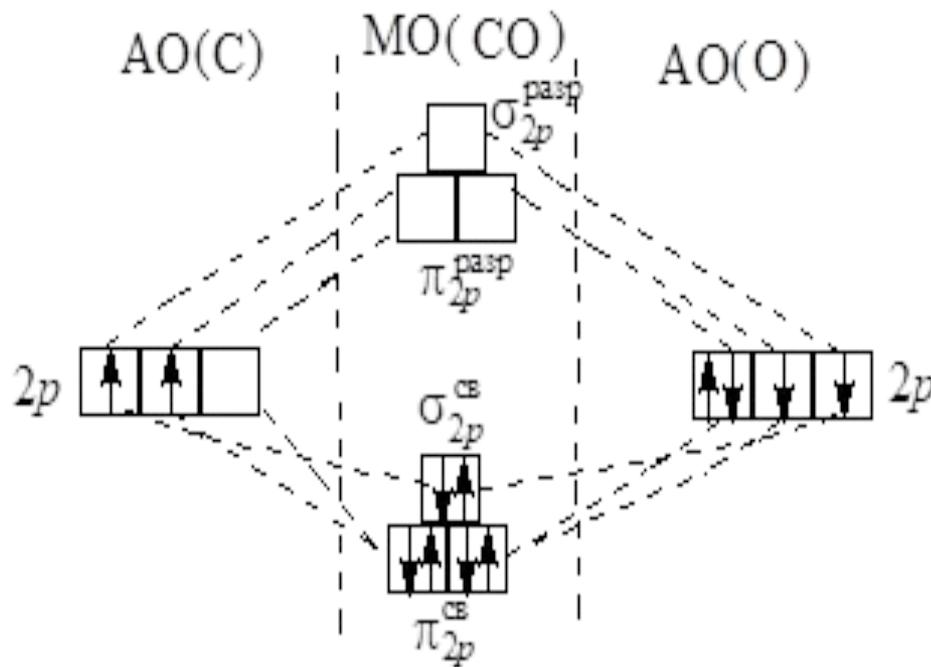
Оксид углерода (II) - угарный газ

CO



CO – несолеобразующий оксид

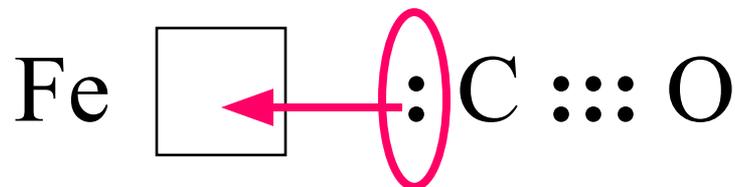
Бесцветный газ, без запаха, легче воздуха, малорастворим в воде, т.кип. $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ядовит («угарный газ»).



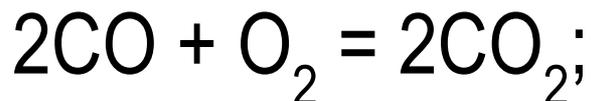
Оксид углерода(II) CO

Донорные свойства:

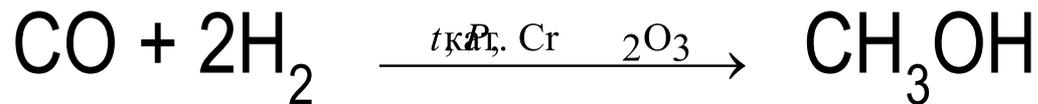
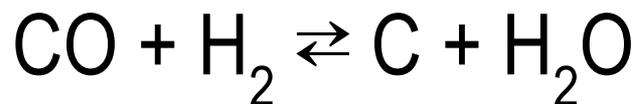
CO образует прочные комплексы (карбонилы), например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.



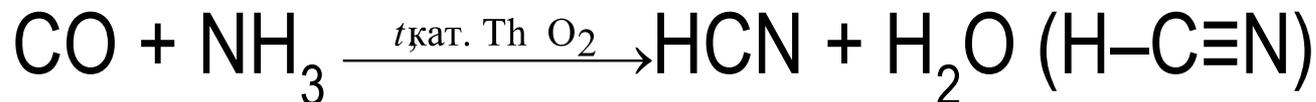
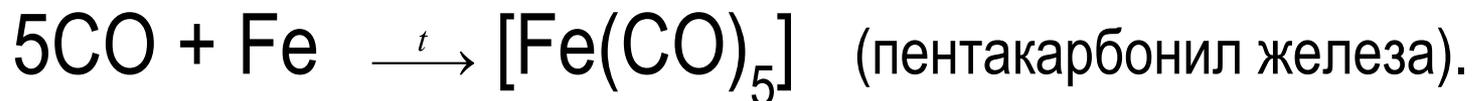
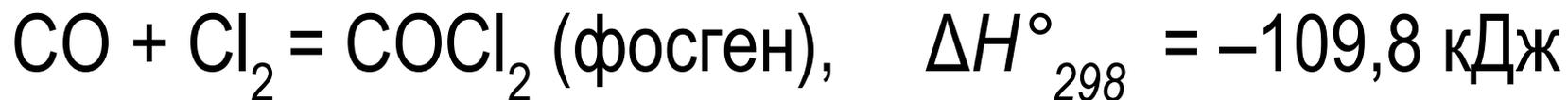
Химические свойства CO



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

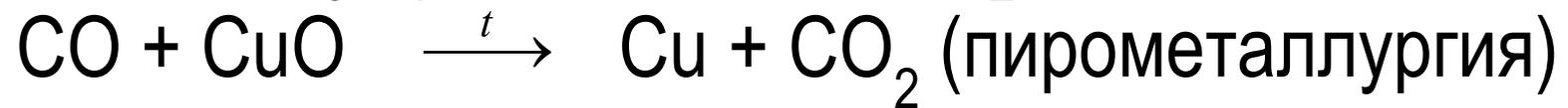
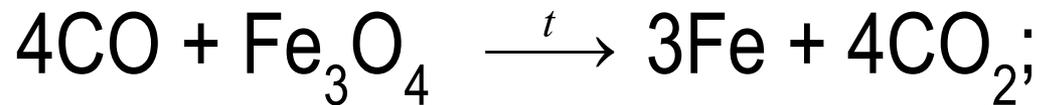


Химические свойства CO

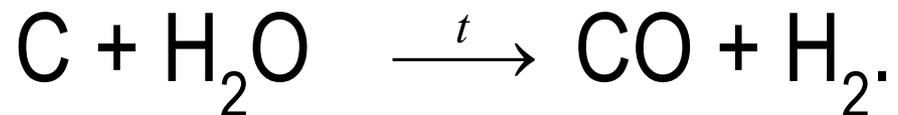
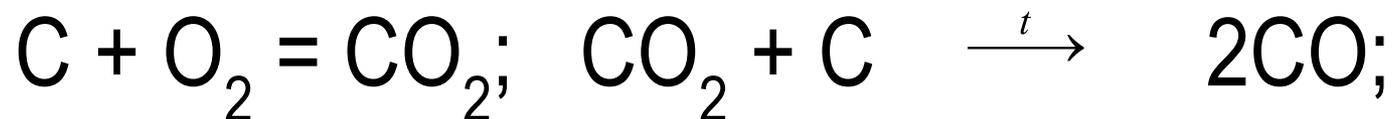


$$\Delta S^\circ_{298} = -134 \text{ Дж/К}$$

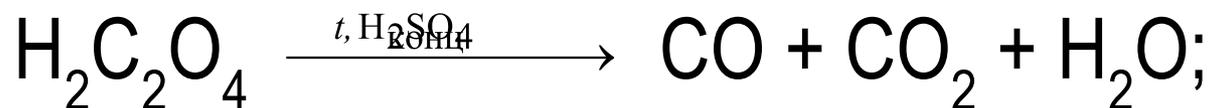
Восстановительные свойства CO



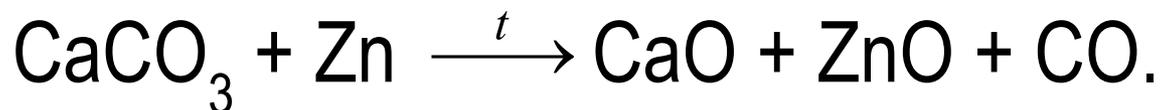
Получение CO в промышленности



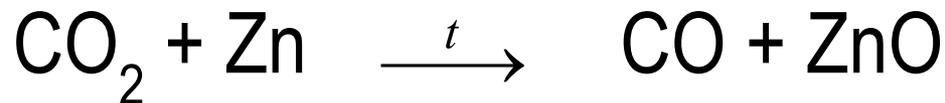
Получение CO в лаборатории



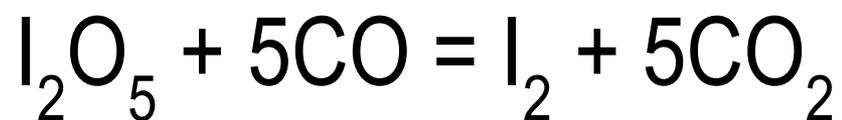
- Нагревание карбоната кальция с цинком:



- Взаимодействие углекислого газа с цинком:



Обнаружение CO



Оксид углерода(IV) CO_2 (кислотный оксид)

Бесцветный газ, без запаха, тяжелее воздуха, мало растворим в воде (при 15°C в 1 л воды – около 1 л CO_2).
В тв. сост. («сухой лёд») – молекулярная крист. решетка; т. возгонки -78°C , т.пл. -57°C ($P = 5 \text{ атм}$).



«Сухой лёд»





sp-гибридизация

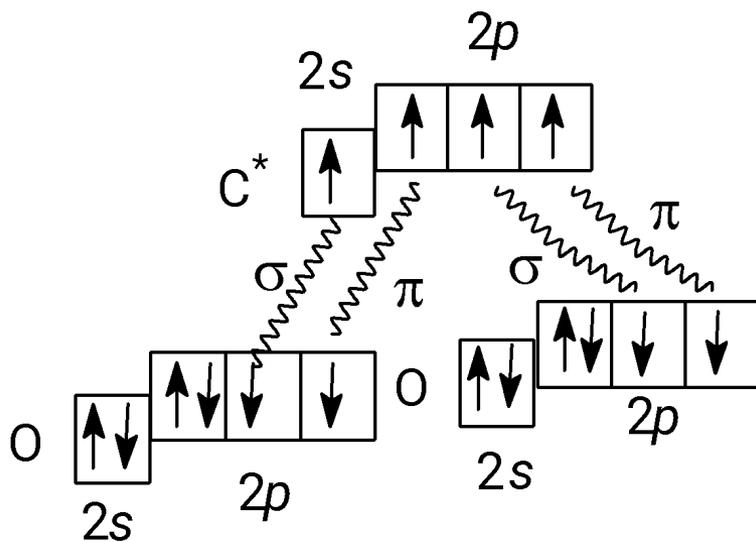
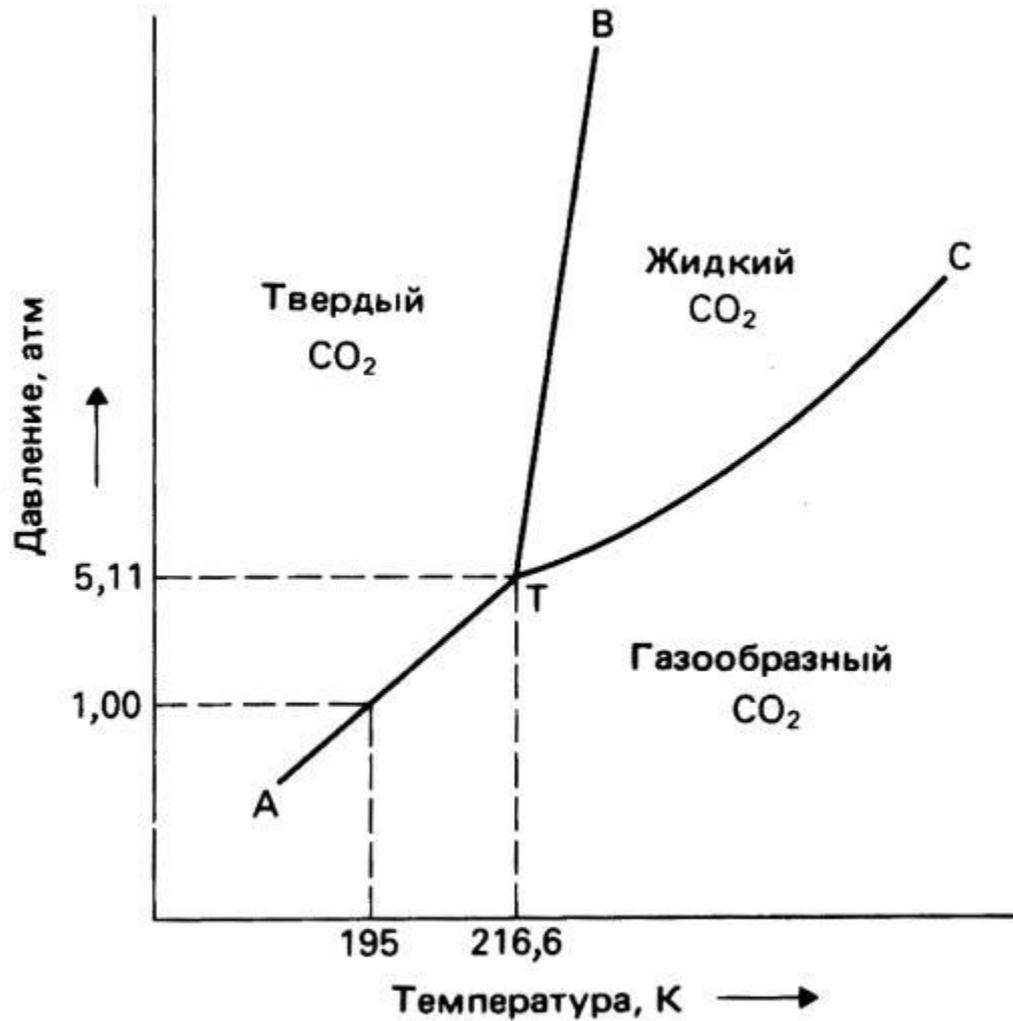


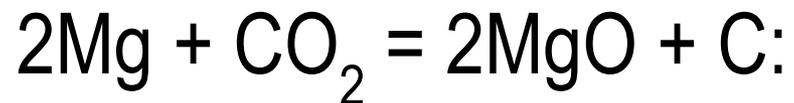
Диаграмма состояния CO₂

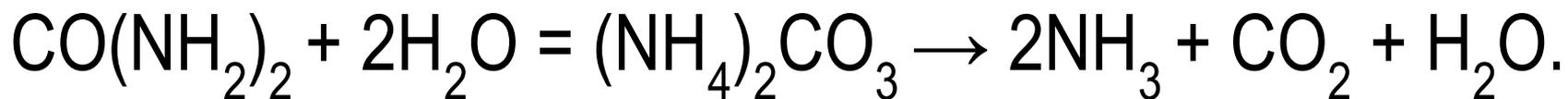
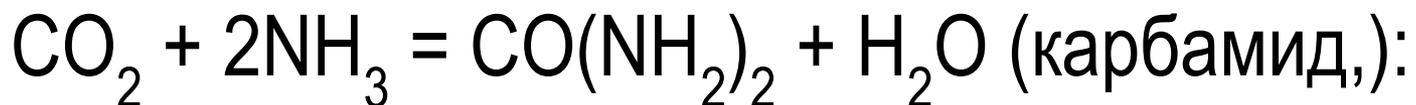


Химические свойства CO₂

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

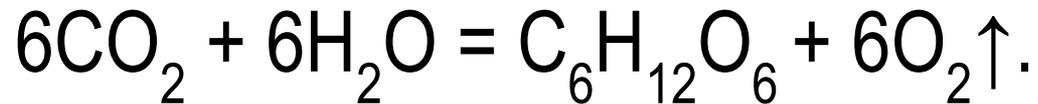
Магний, зажженный на воздухе, продолжает гореть
и в атмосфере углекислого газа



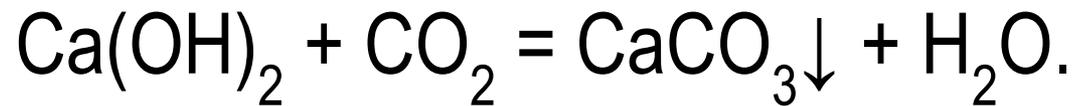




Фотосинтез глюкозы на свету при участии хлорофилла:



Качественная реакция на CO_2 :

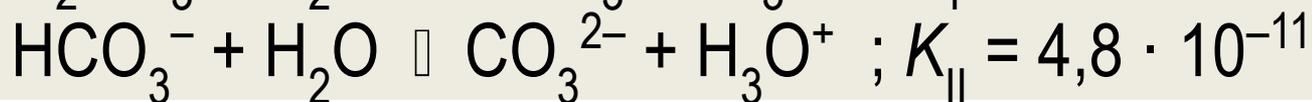
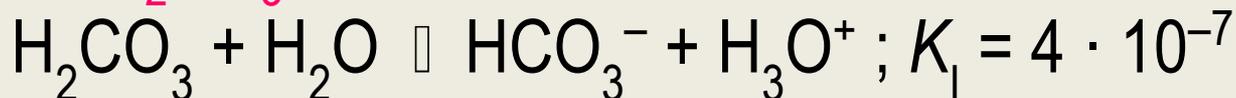


Моногидрат $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и угольная кислота H_2CO_3

- В водном растворе:



- H_2CO_3 – слабая двухосновная кислота:

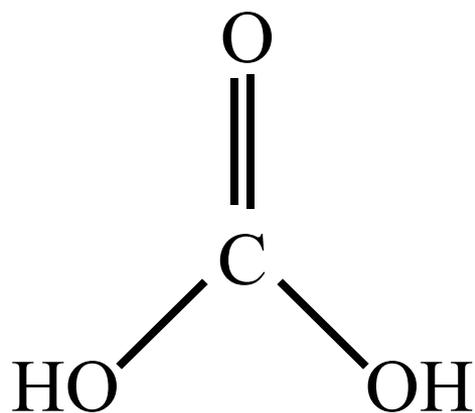


- ◆ Соли – карбонаты и гидрокарбонаты M_2CO_3 и MHCO_3 подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$).

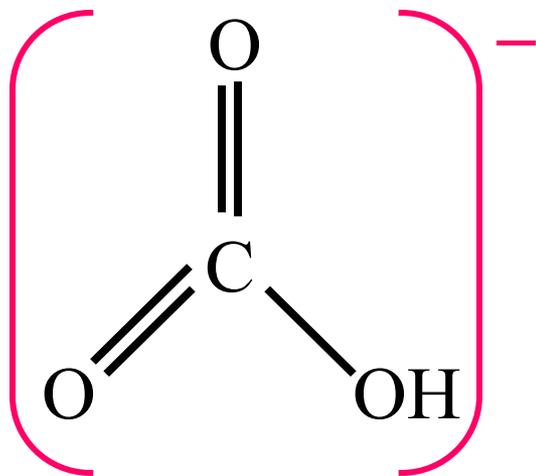
- ◆ Термическое разложение гидрокарбонатов:



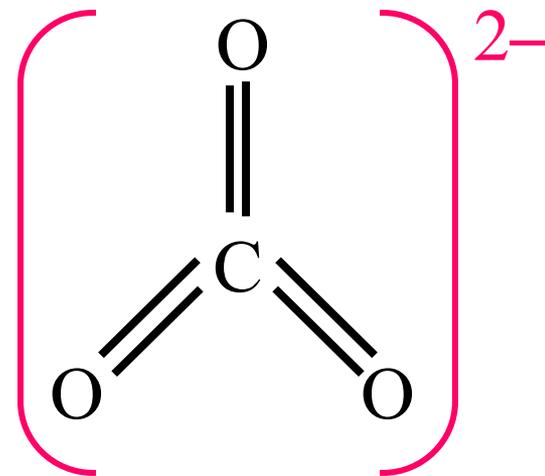
Строение: sp^2 -гибридизация



Угольная
кислота



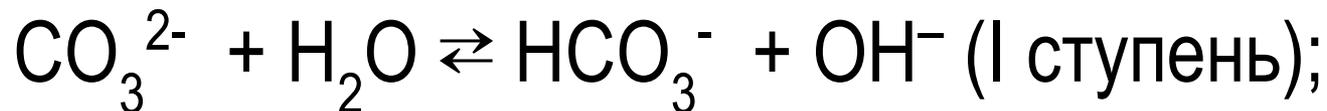
Гидрокарбонат-ион



Карбонат-ион

Гидролиз

- Растворимые карбонаты подвергаются гидролизу по аниону:

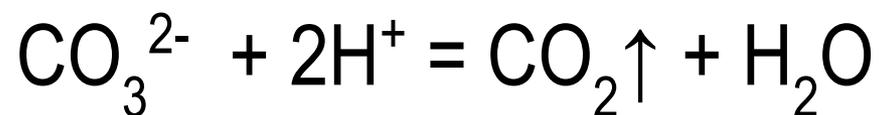


- в молекулярной форме:



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

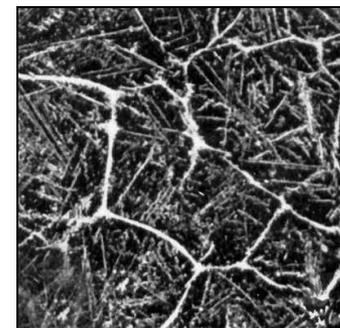
Качественная реакция



Практическое значение имеют соли Na_2CO_3 (сода), CaCO_3 (мел, мрамор, известняк), K_2CO_3 (поташ), 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

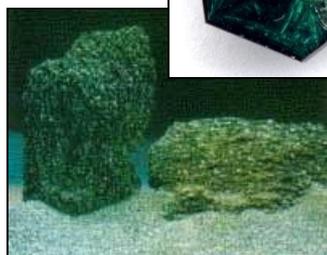


Ионно-ковалентные
(солеобразные)
(CaC_2 , Al_4C_3)



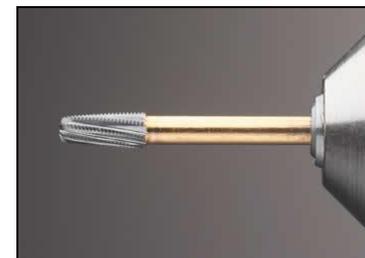
Карбид кальция

Ковалентные
(SiC , B_4C ,
 B_{12}C_2)



Карбид
кремния

Металлоподобные
(Fe_3C , WC)



Резец из победита
(сплав на основе
 WC)

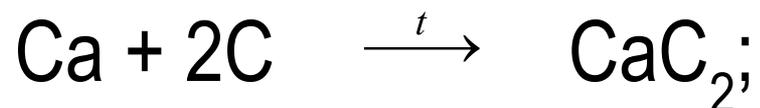
Ионно-ковалентные

образуют щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий, редкоземельные элементы, а также актиноиды. Разлагаются водой с образованием метана (метаниды Al_4C_3 , Be_2C), ацетилена (ацетилениды CaC_2):

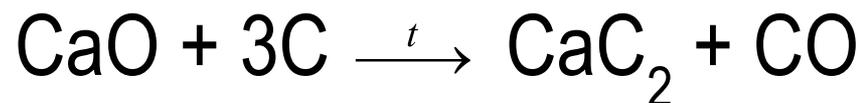


Получение карбидов

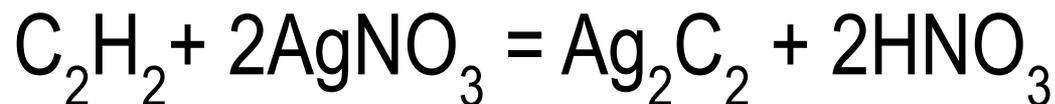
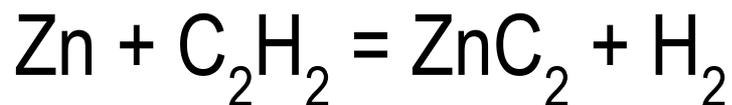
- Ионноковалентные 1) из элементов:



- 2) восстановлением оксидов углеродом:

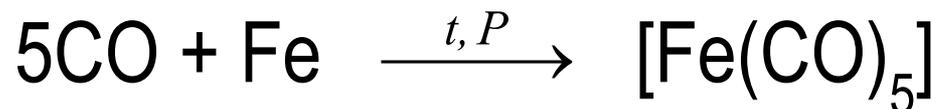


- Ацетилениды:

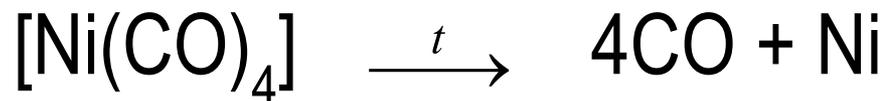


Карбонилы

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



- термическое разложение карбониллов:



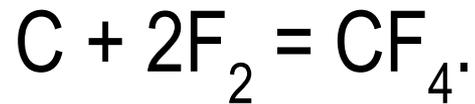
Карбонилы

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

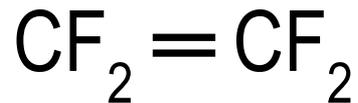


Соединения углерода с галогенами

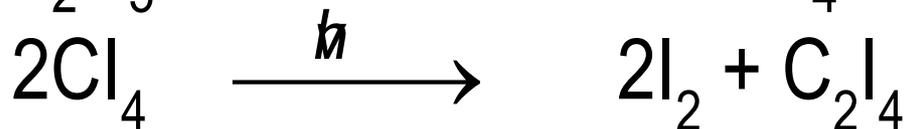
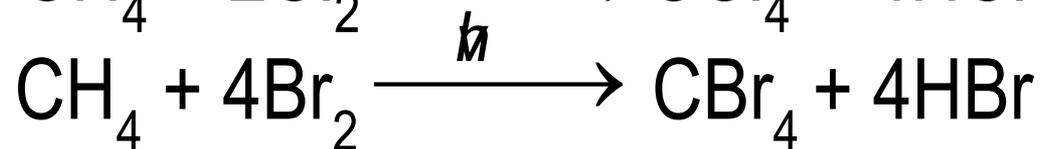
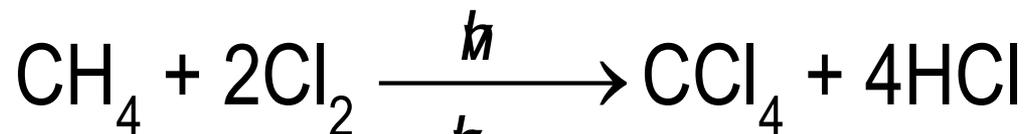
Углерод непосредственно реагирует только с фтором:



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 $\text{C}-\text{Г}$
(кДж/моль):

	$\text{C}-\text{F}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Br}$	$\text{C}-\text{I}$
Е связи, кДж/моль	-487	-340	-285	-214

хлороформ CHCl_3 ; иодоформ CHI_3

Фосген COCl_2

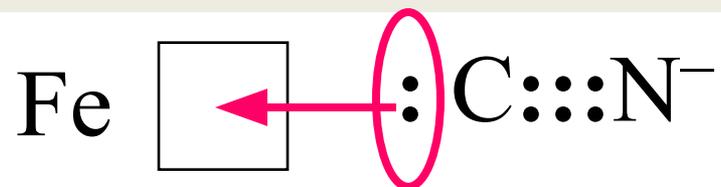
- $\text{COCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$
- $\text{COCl}_2 + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

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 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

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

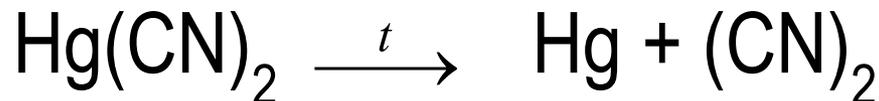
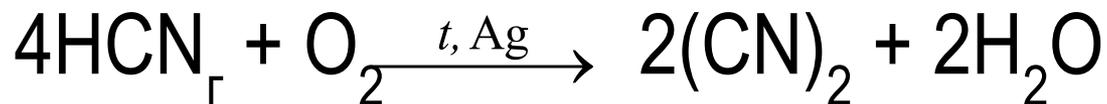
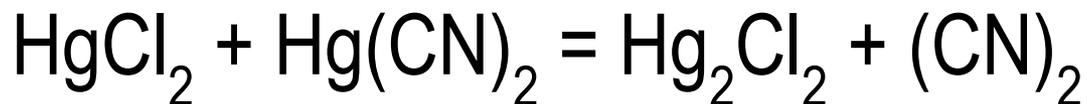
Дициан C_2N_2

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)

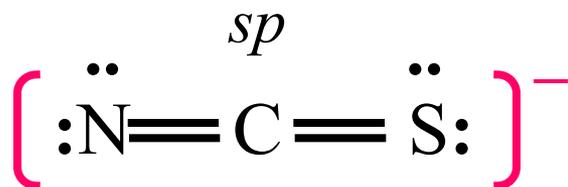
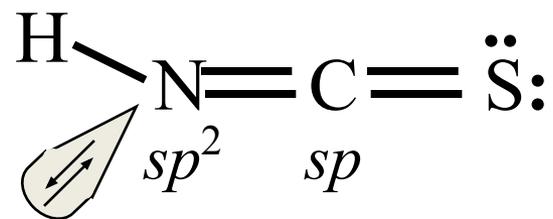


Псевдогалогениды

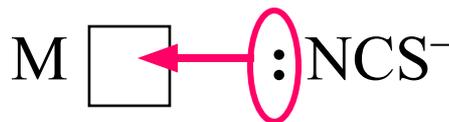
- Неорганические вещества, молекулы которых состоят более чем из двух электроотрицательных атомов, которые в свободном состоянии проявляют химические и физические свойства, характерные для галогенов.

Псевдогалогениды

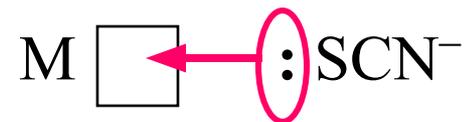
- **Тиоцианат водорода**
HNCS («родановодород») не ядовит.
- Ион NCS^- : слабые донорные свойства



Тиоцианат-ион
 NCS^- (сравн. строение
 CO_2)



тиоцианато-N



тиоцианато-S

Родановодородная (тиоциановая) кислота

HNCS

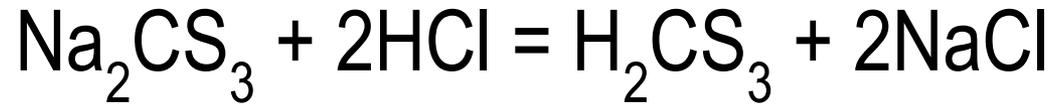


- Роданиды (тиоцианаты) образуют комплексные соединения, в которых донорным атомом может быть как атом **N**, так и атом **S**.

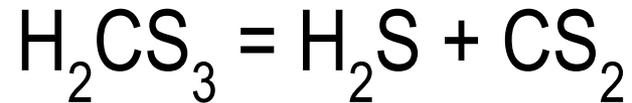
Сероуглерод

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

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

- 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

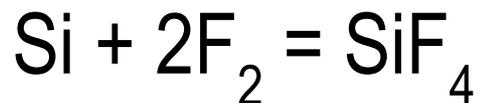
Физические свойства кремния

Кристаллический кремний

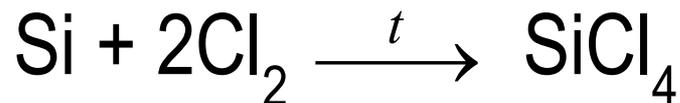


Кремний аморфный

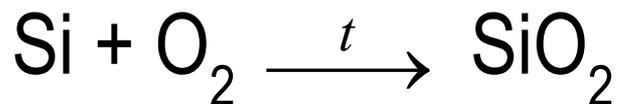
Химические свойства Si



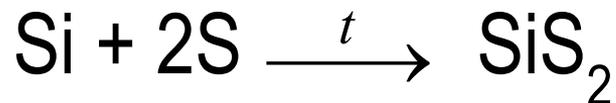
- С хлором при t 400–600°C:



- Измельченный t 400 – 600°C с O_2 :

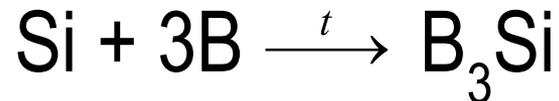
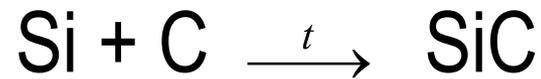


- При t с серой:

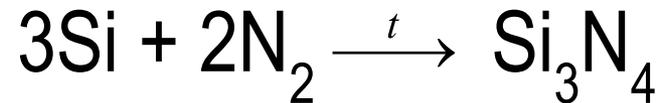


Химические свойства Si

- При температуре около 2000°C:

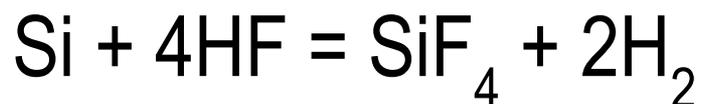


- При 1000°C с азотом:

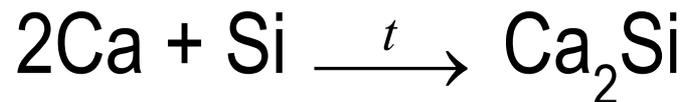


Химические свойства Si

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

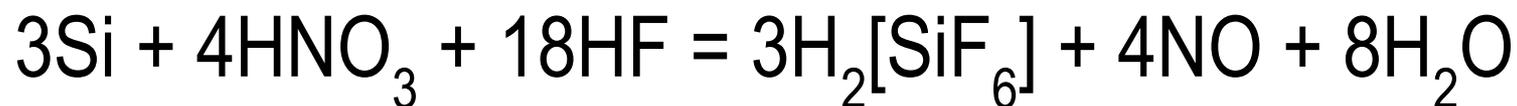


- с металлами образует силициды:

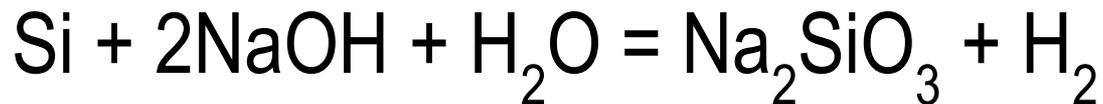


Химические свойства Si

- Кремний взаимодействует только со смесью плавиковой и азотной кислот:

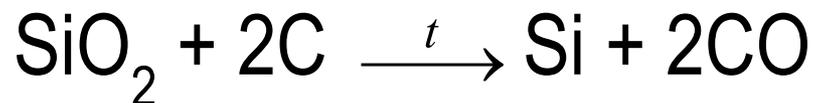


- Растворяется в щелочах, образуя силикат и водород:

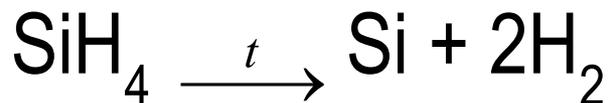
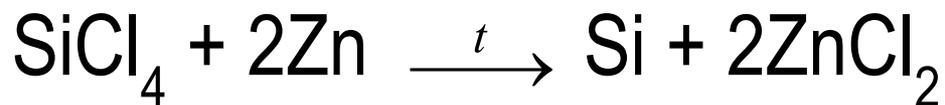
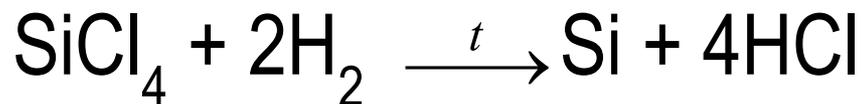


Получение Si в промышленности

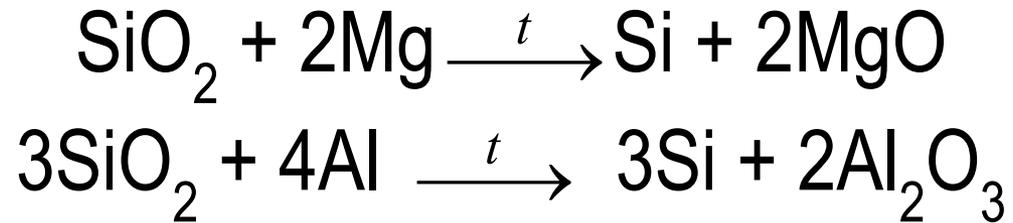
восстановлением оксида коксом в электрических печах:



чистый кремний:



Получение кремния в лаборатории



Силаны

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

Моносилан SiH_4

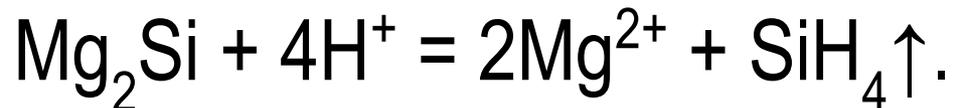
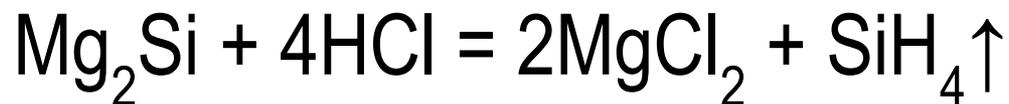
Дисилан Si_2H_6

Трисилан Si_3H_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

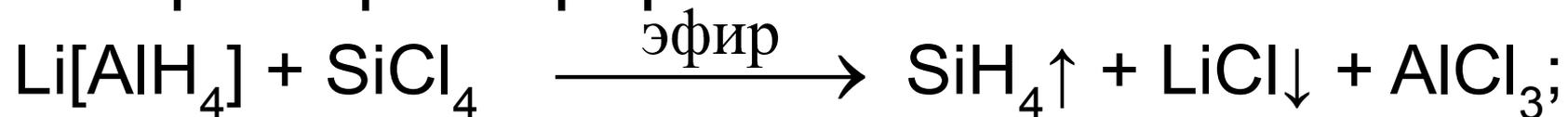
- **Силаны** получают, разлагая кислотами (HCl, H₂SO₄) силициды металлов:



Выход SiH₄ небольшой, т. к. SiH₄ реагирует с водой.

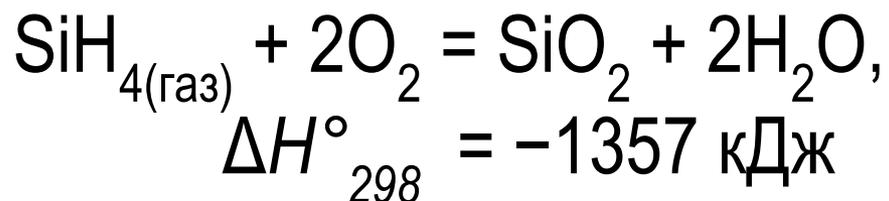
Получение силанов

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

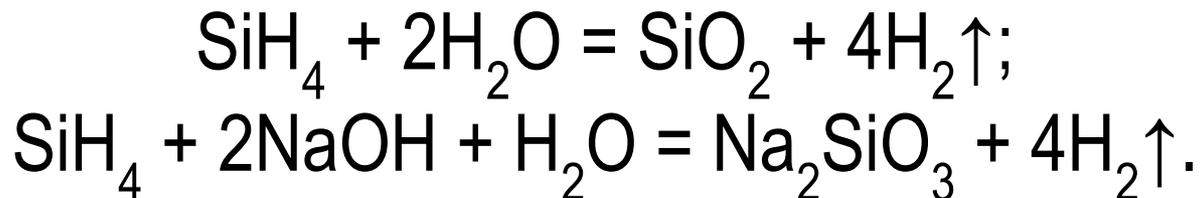


Свойства силанов

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).

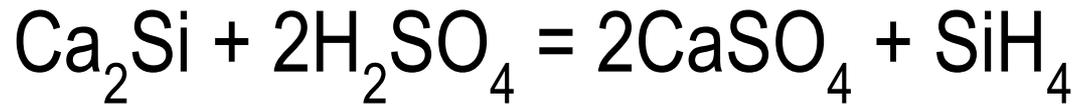
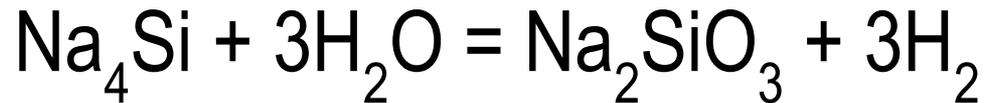


Силаны легко гидролизуются даже в присутствии малейших следов OH^- -ионов:



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.

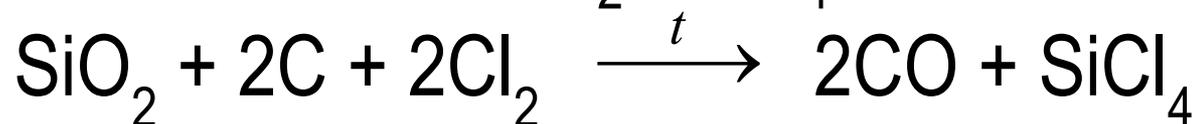
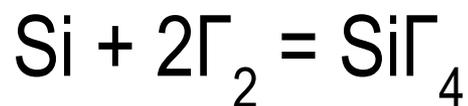
- Карборунд SiC имеет структуру алмаза. Он характеризуется высокой твердостью и температурой плавления, а также высокой химической устойчивостью.

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



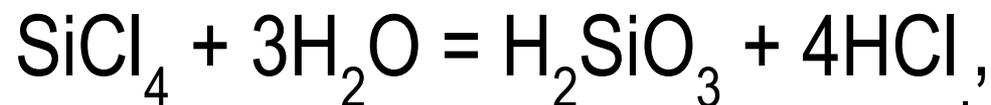
Ж



ТВ

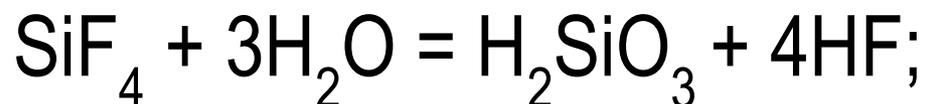
Прочность уменьшается, длина связи увеличивается

Гидролиз



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

Гидролиз SiF_4 :



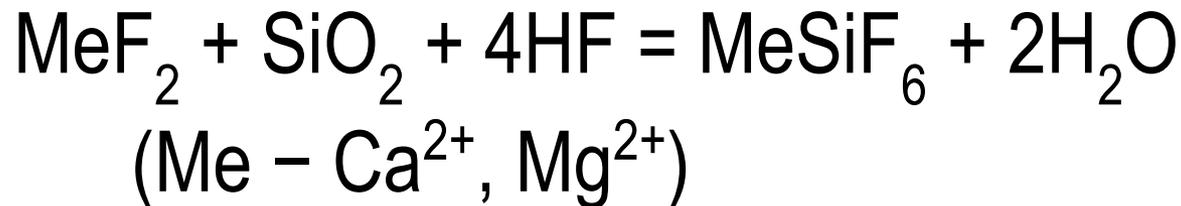


- *гексафторокремниевая* кислота в свободном виде не получена. При упаривании растворов разлагается:

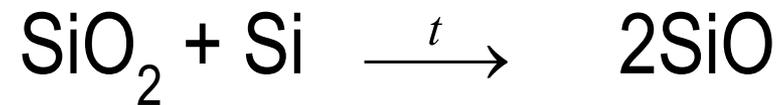
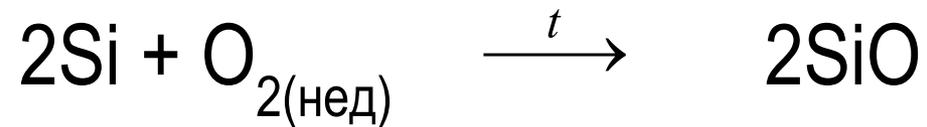


При охлаждении насыщенного водного раствора выпадает дигидрат $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- Фторосиликаты металлов получают:



Оксид кремния (II) SiO



Оксид кремния (IV) SiO_2

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

Кварц скрученный



Кварц (с гематитом)



Кварц горный хрусталь



Кварц (андрадит)

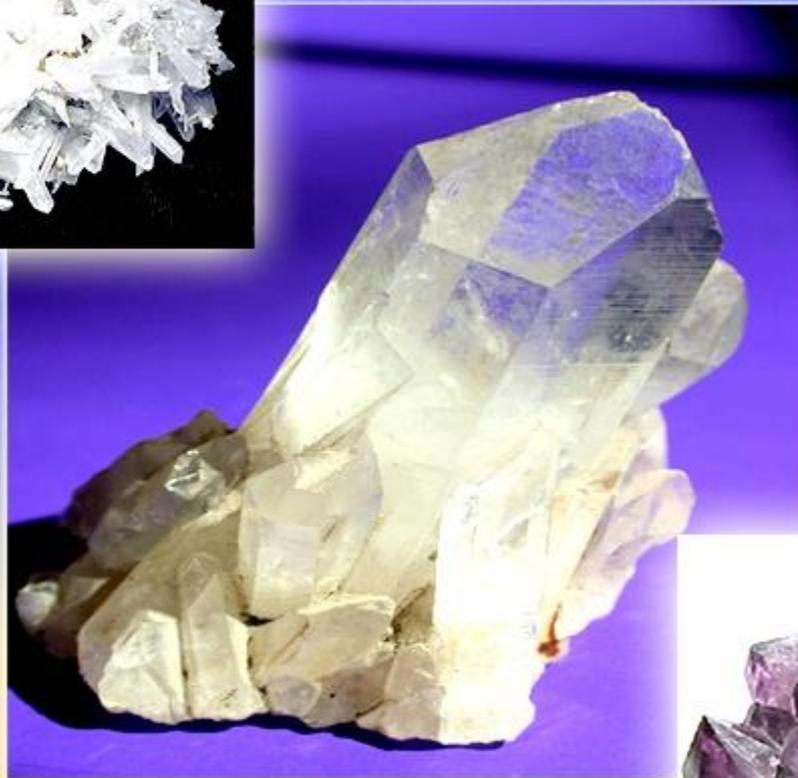


Оксид кремния в природе



Горный хрусталь

Кварц



Аметист



халцедон



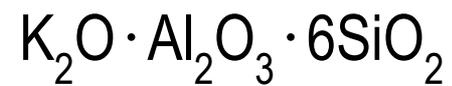
изумруд



каолин (белая глина)

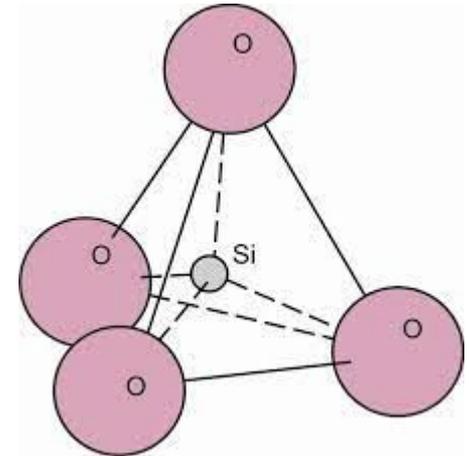
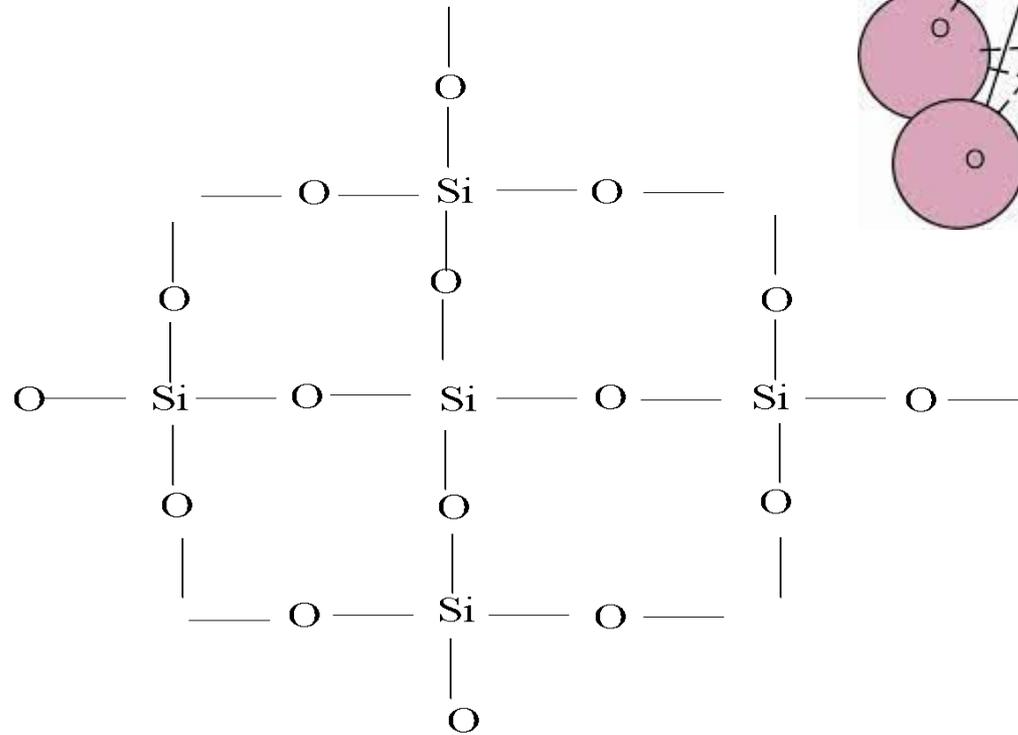


полевои шпат –





В основе тетраэдр [SiO₄]:

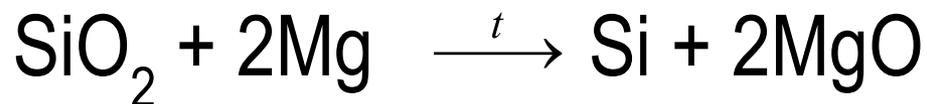


Физические свойства SiO_2

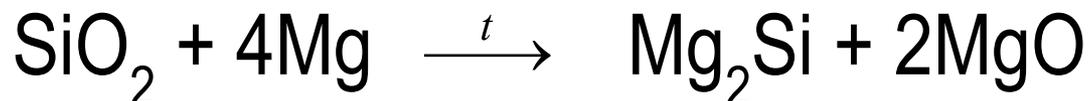
Аллотропные модификации:

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

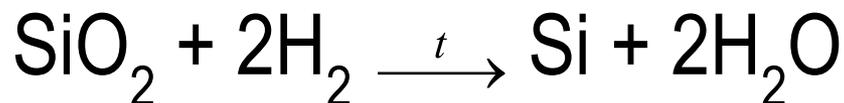
Химические свойства SiO₂



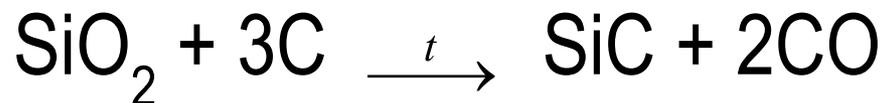
- при избытке металла – силициды:



- Реагирует с водородом:



- Взаимодействует с углеродом:



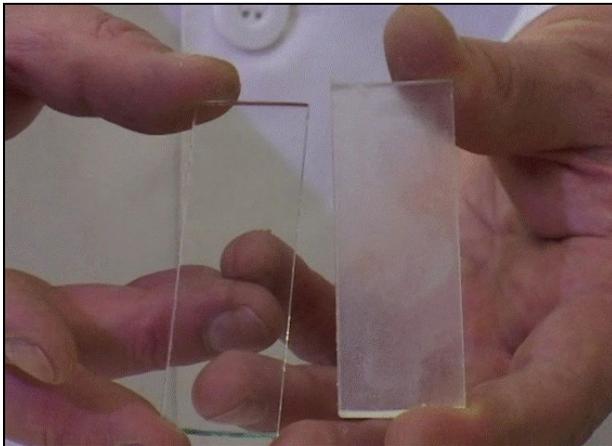
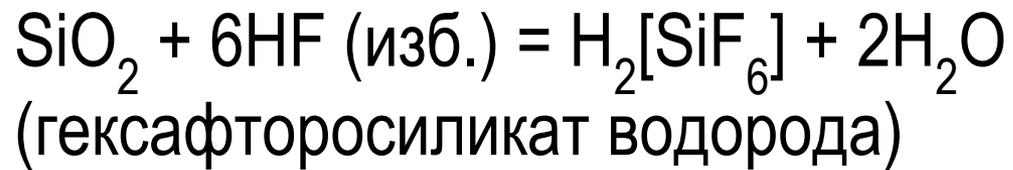
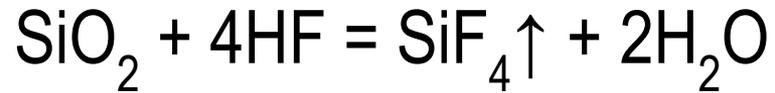
Свойства SiO₂

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



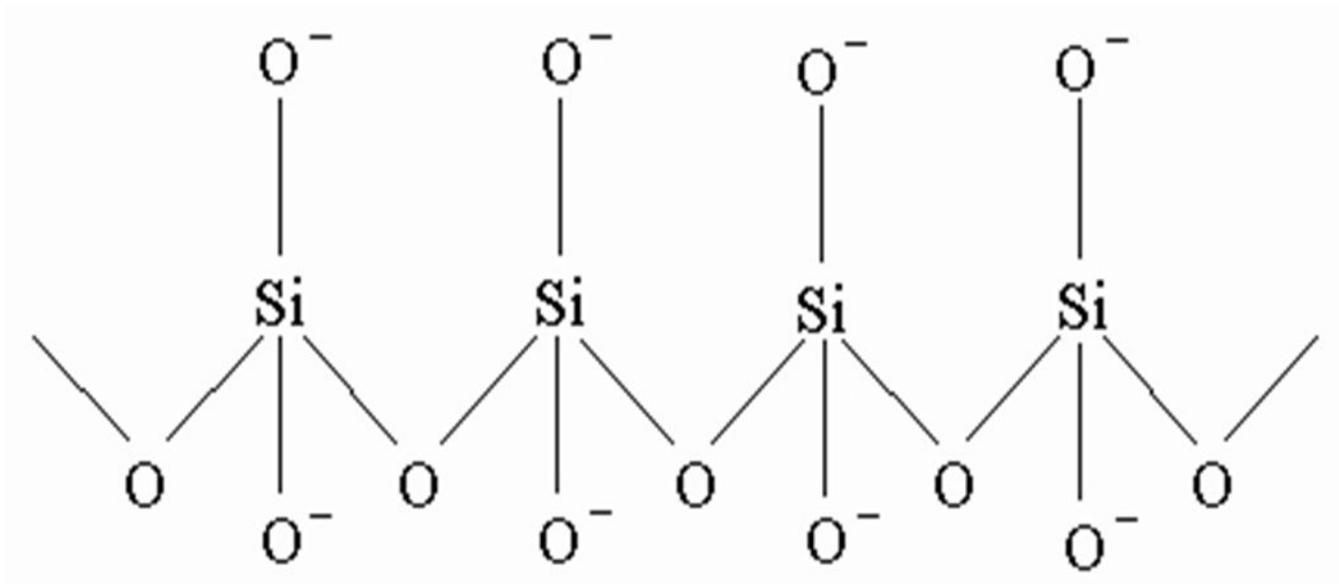
- **Силикагель** (SiO₂)_n - адсорбент
- Мелкодисперсный аморфный белый порошок диоксида кремния SiO₂ - **белая сажа**.

Травление стекла



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

- $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2SiO_3) – метакремниевая кислота



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

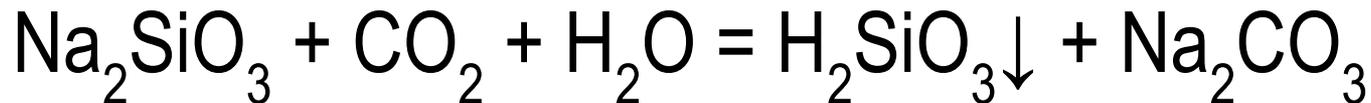
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_4SiO_4) – ортокремниевая



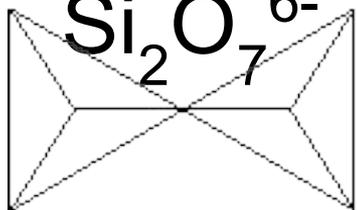
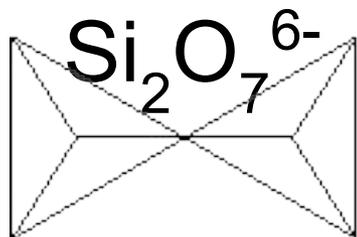
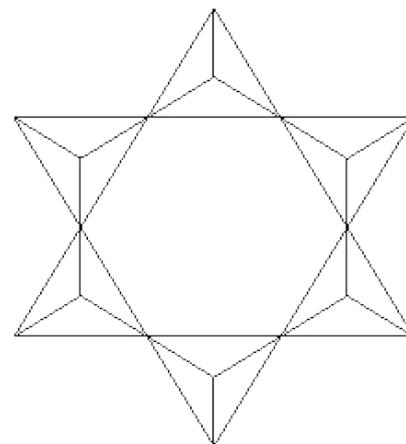
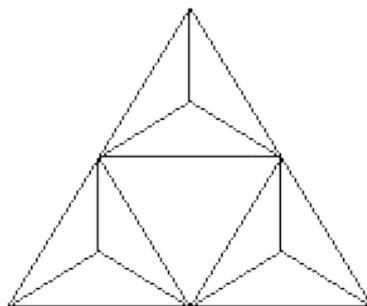
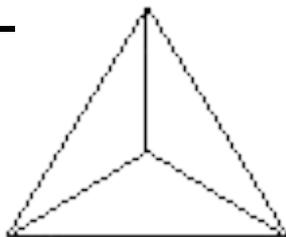
- Получение:



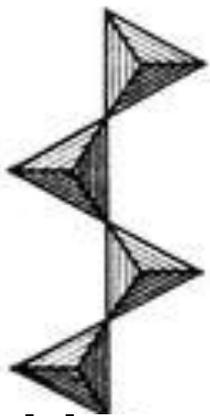
- Все кремниевые кислоты – слабые кислоты.



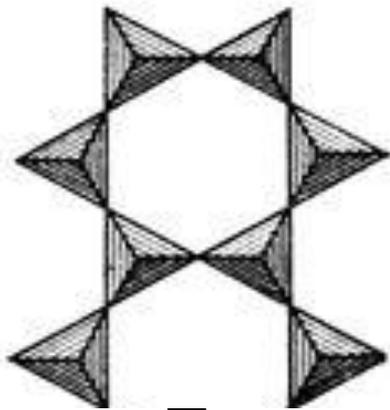
СТРУКТУРЫ СИЛИКАТОВ



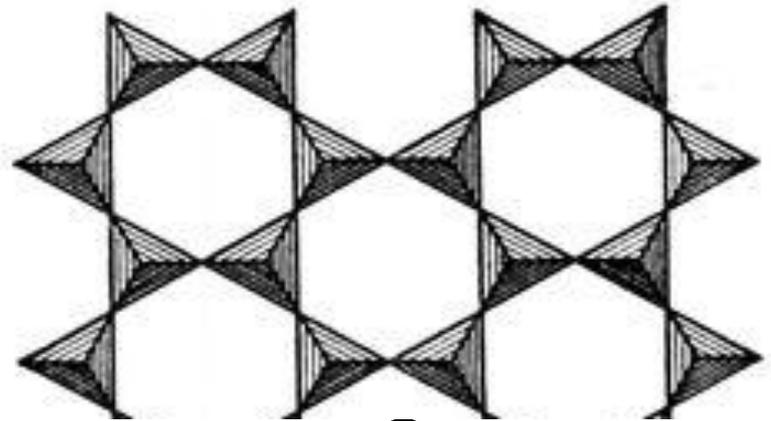
- структурные единицы могут объединяться в полимерные цепочки, ленты, слои, трехмерные решетки:



Цепочки



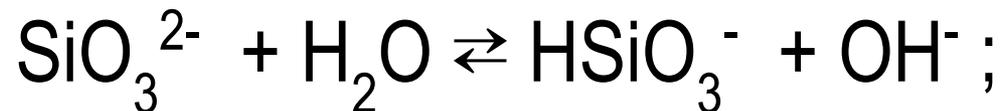
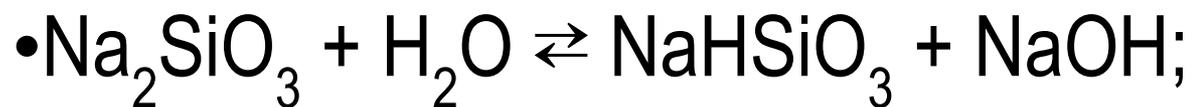
Ленты



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

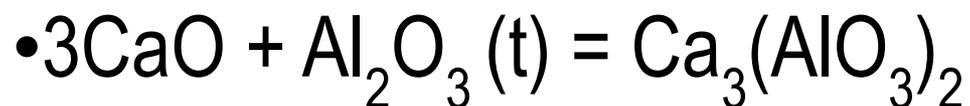
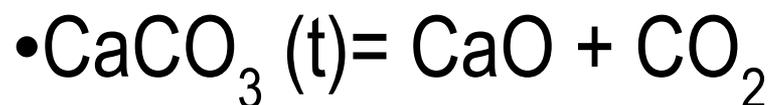


Цемент

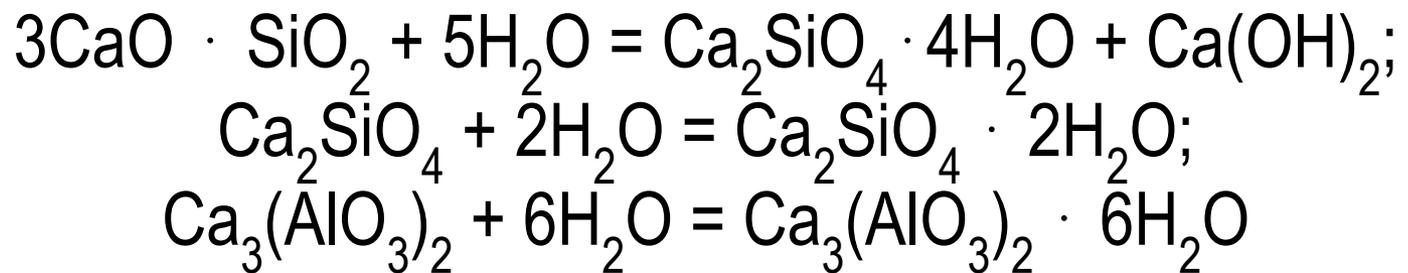
Цементы – вяжущие вещества, употребляемые в строительстве для скрепления между собой твёрдых предметов. Цементы различают на воздушные и гидравлические. В технике цементом называют только гидравлические.

Цемент

получают путем прокаливания глины $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с известняком CaCO_3 и песком SiO_2

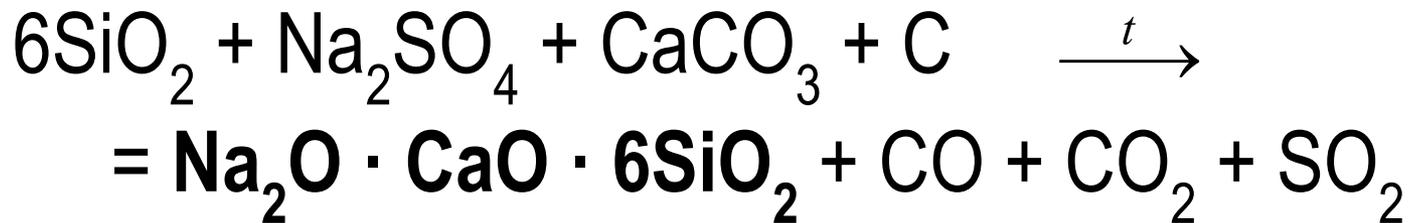
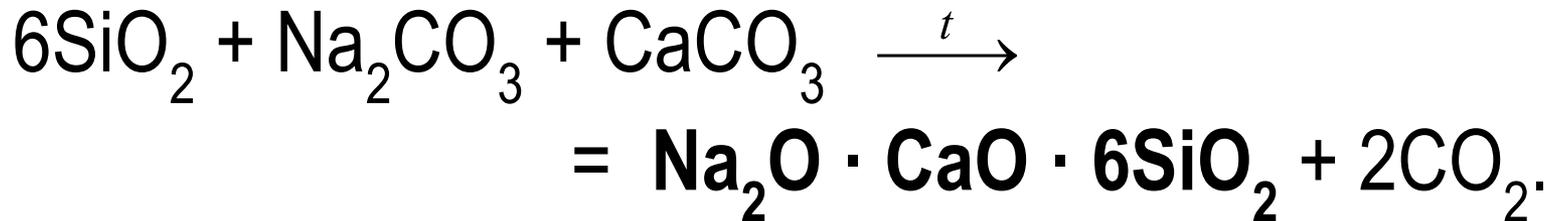


При замешивании цемента с водой «схватывание») получается тестообразная, через некоторое время отвердевающая масса. Схватывание цемента объясняется сложными процессами гидратации и поликонденсации составных частей клинкера, приводящих к образованию высокомолекулярных силикатов и алюминатов кальция:



- **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

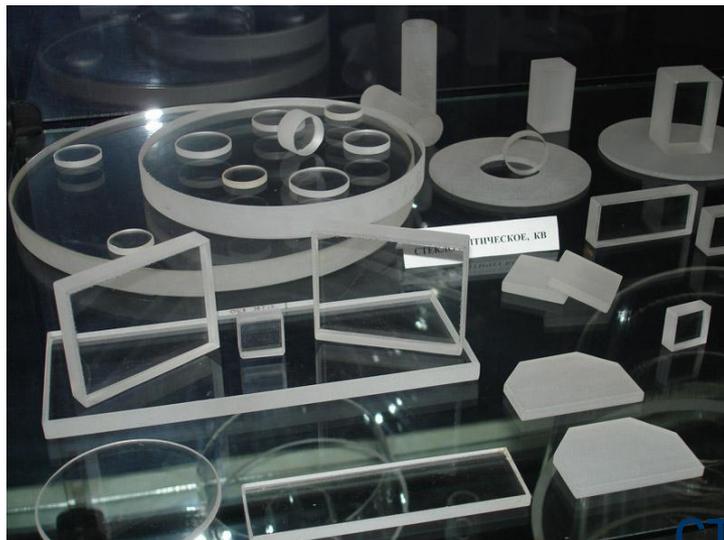




Кварцевое стекло



Хрустальное
стекло

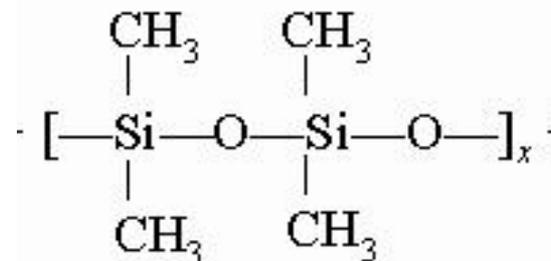


Кварцевое
стекло

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

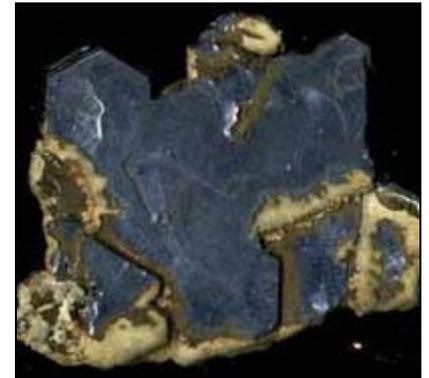


Свинец

Природные соединения



Касситерит SnO_2



Галенит PbS



Галенит Galena PbS
K2198
Рыхальский Н.А. 1944

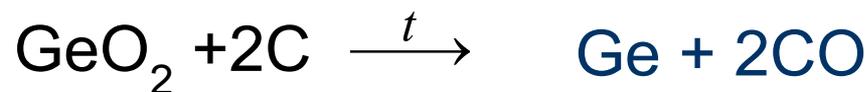
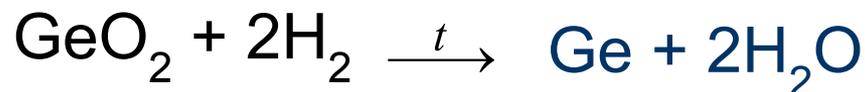


Аргиродит $(\text{Ag}_8^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})\text{S}_6$

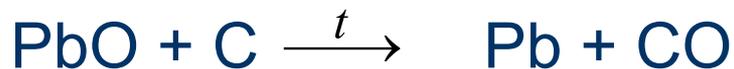
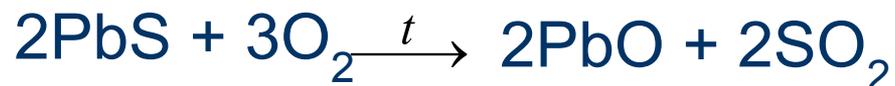
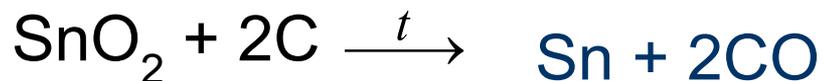
Германит $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}_6^{\text{I}}\text{Ge}_2)\text{S}_8$



Получение германия, олова и свинца



Ge очищают зонной плавкой



Sn, Pb Очищают электрорафинированием

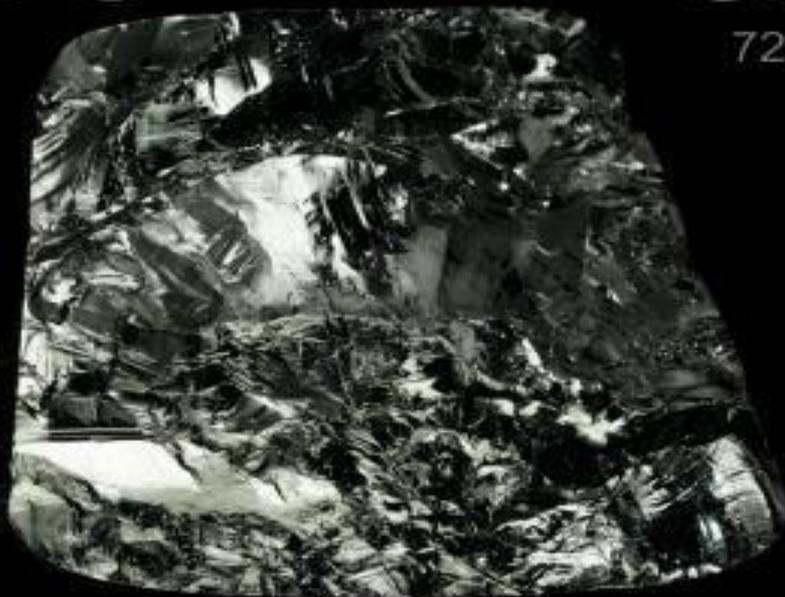
Физические свойства германия

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 (α -Sn), белое олово (β -Sn) и γ -Sn:

Серое олово (α -Sn) \rightleftharpoons

плотность **5,75 г/см³**

Белое олово (β -Sn) \rightleftharpoons

плотность **7,23 г/см³**

γ -Sn

плотность **6,56 г/см³**



Белое β -Sn

Серое α -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 GeO_2 , SnO_2 и PbO или Pb_3O_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°C)

Химические свойства

- С галогенами образуются GeF_4 , SnF_4 , PbF_2 .
- С серой - GeS или GeS_2 , SnS или SnS_2 и 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

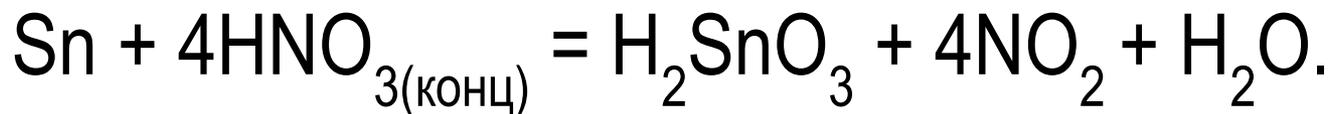
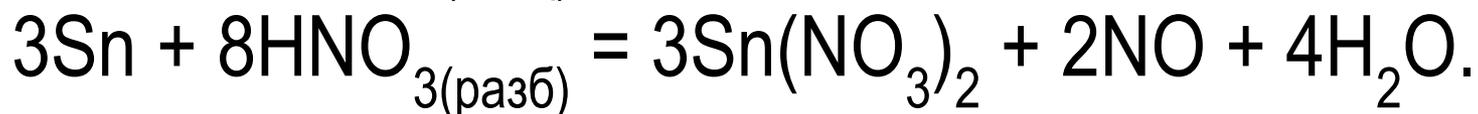
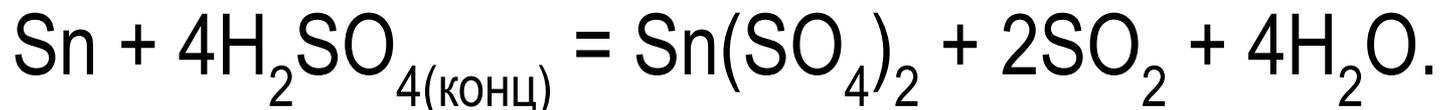
В концентрированной HCl скорость растворения увеличивается, происходит образование комплексов :



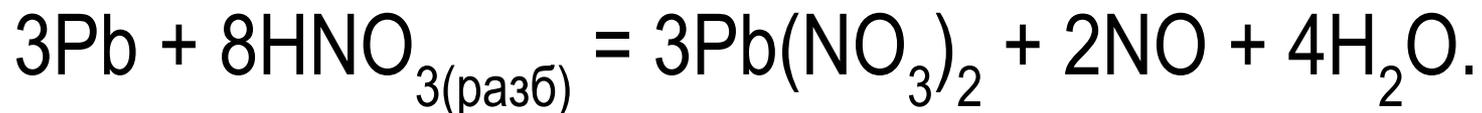
С кислотами

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

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



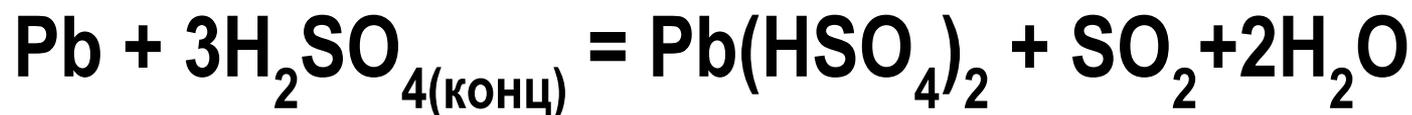
С кислотами



Концентрированная азотная кислота «пассивирует» свинец. По причине малой растворимости в воде PbCl_2 и PbSO_4 свинец практически не растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 .

С кислотами

Концентрированная серная кислота реагирует со СВИНЦОМ :



В CH_3COOH свинец может растворяться, особенно при нагревании и в присутствии O_2 :

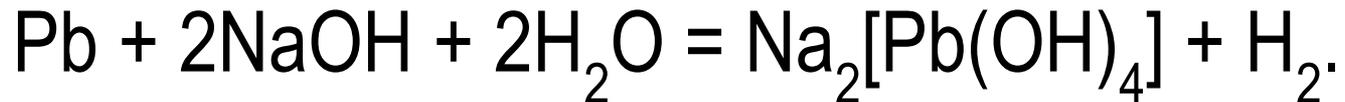
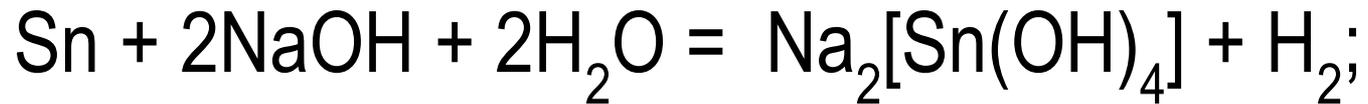


Со щелочами

Германий со щелочами взаимодействует только при наличии окислителей:

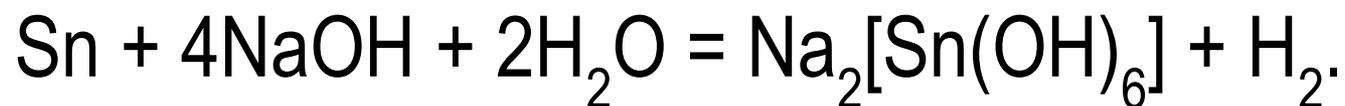


Олово и свинец медленно растворяются в щелочах:



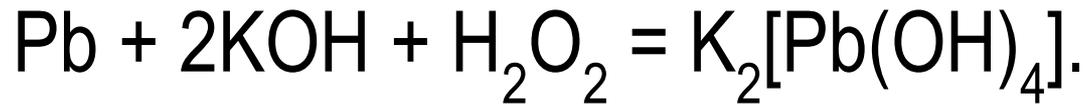
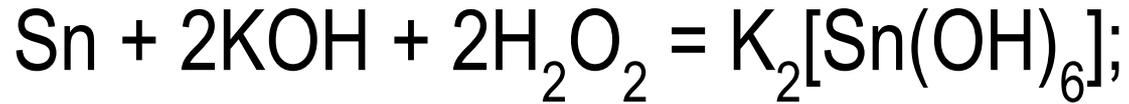
Со щелочами

При кипячении с растворами щелочей олово растворяется с образованием гидроксостаннатов:

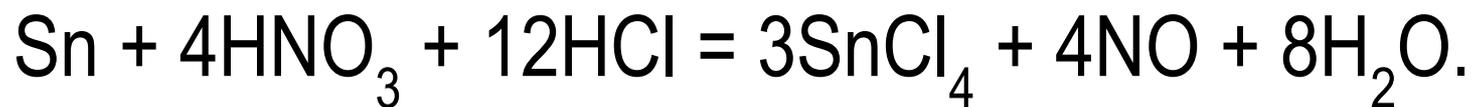


Со щелочами

При добавлении окислителя (H_2O_2) Ge, Sn, Pb активно растворяются в щелочах при комнатной температуре:



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

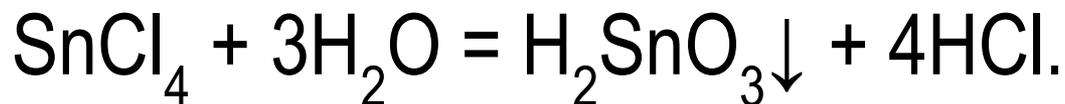


Галогениды германия, олова и свинца

Гидролиз GeF_4 , GeCl_4 аналогично SiF_4 :



SnCl_4 полностью гидролизуется:



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

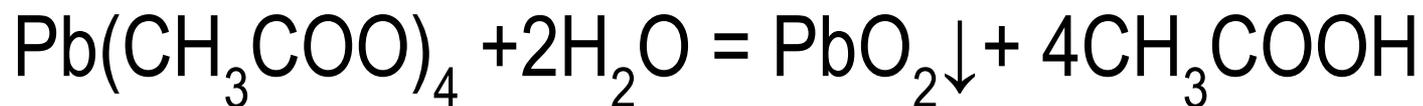
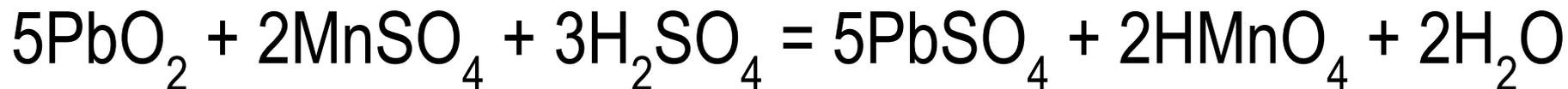
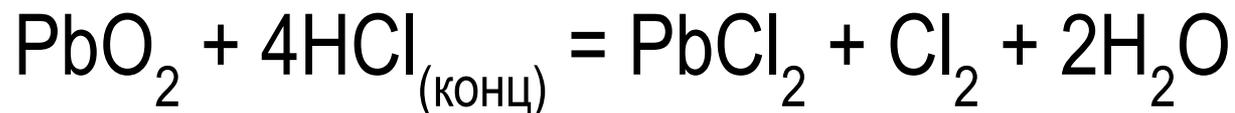
$\text{CO}_2(\text{г})$	уст.	} Кислотные оксиды
$\text{SiO}_2(\text{т})$	уст.	
$\text{GeO}_2(\text{т})$	уст.	
$\text{SnO}_2(\text{т})$	уст.	
$\text{PbO}_2(\text{т})$	с.окисл.	

+II

CO	} Восстан. св-ва	} Несолеобразующие оксиды
SiO		
GeO		} Амфот. оксиды
SnO		
PbO уст.		

Оксиды

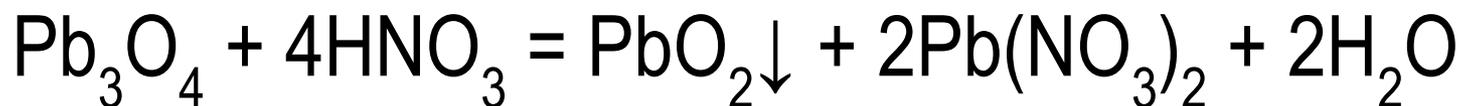
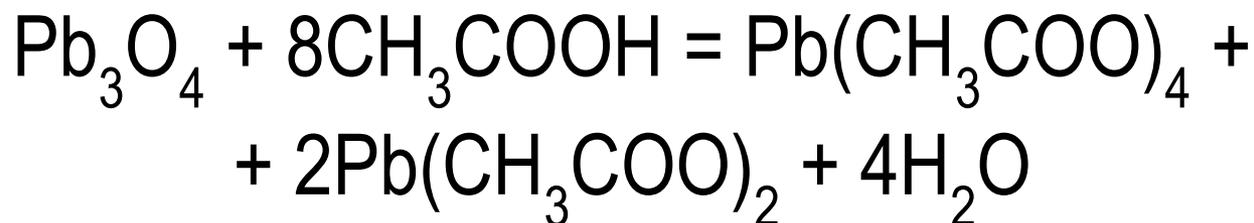
PbO₂ - очень **сильный окислитель** ($E^{\circ}_{298} = +1,46 \text{ В}$),
выделяет хлор из HCl конц.:



Свинцовый сурик Pb_3O_4



Pb_2PbO_4 – ортоплюмбат свинца (II):

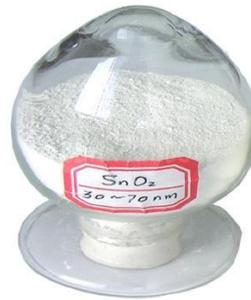


Окислительные свойства:



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



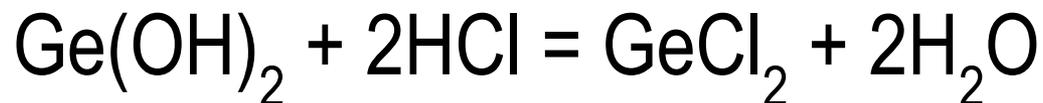
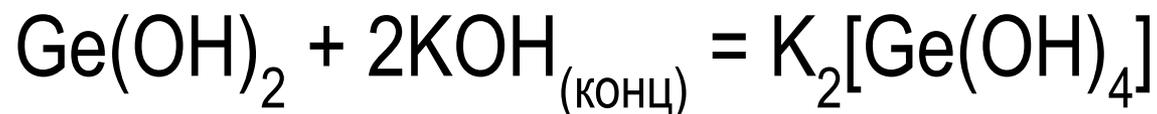
Pb₃O₄

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)

Ge(OH)_2 имеет амфотерные свойства:

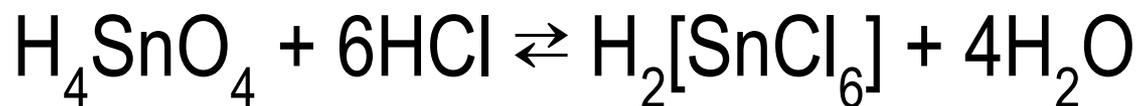
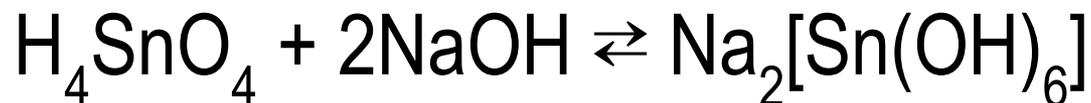


Получение:



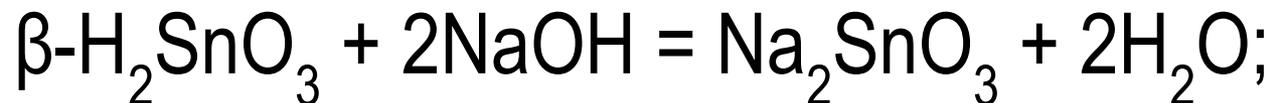
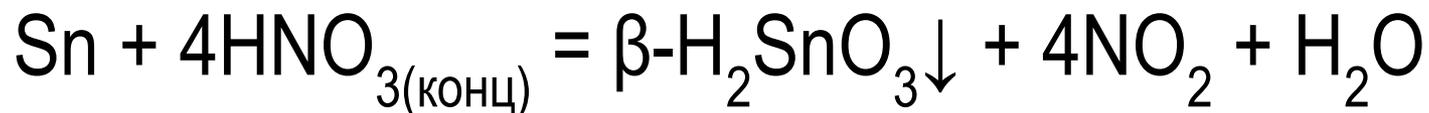
Оловянные кислоты $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

H_4SnO_4 – ортооловянная (α -) кислота:



Оловянные кислоты

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



Гексагидроксостаннаты образуются при
нейтрализации оловянных кислот растворами
щелочей:



В избытке HCl:



Гидроксид олова (II)

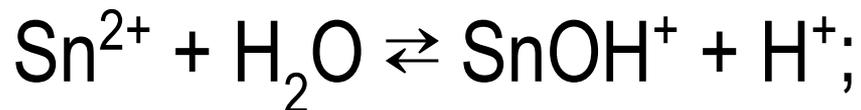
- Sn(OH)_2 – амфотерный гидроксид



- В горячих растворах гидроксокомплексы олова (II) диспропорционируют:



Соли 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

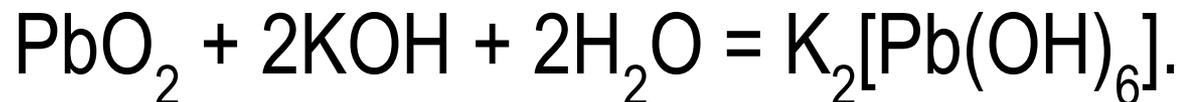
$\text{Me}^{\text{I}}_2\text{PbO}_3$ и $\text{Me}^{\text{II}}\text{PbO}_3$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$,
 $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ и т. д.).

Получают:



Гексагидроксоплюмбаты

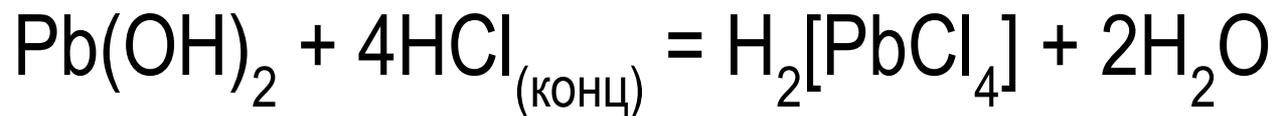
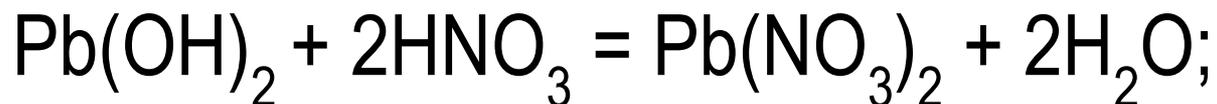
- получают растворением PbO_2 в горячих концентрированных щелочах:

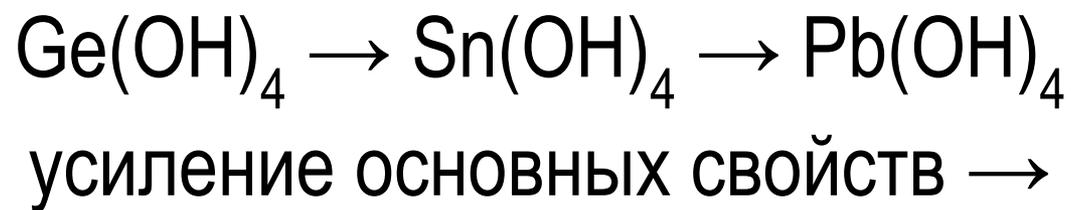
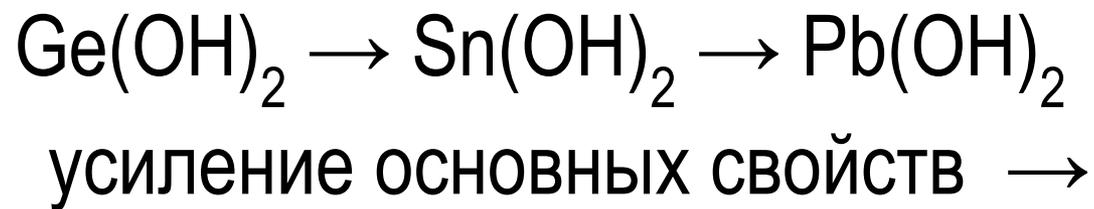


- при нагревании теряют воду и переходят в метаплюмбаты.
- Число устойчивых соединений Pb^{4+} невелико: $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$; $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. Все сильные окислители.

Гидроксид свинца (II)

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



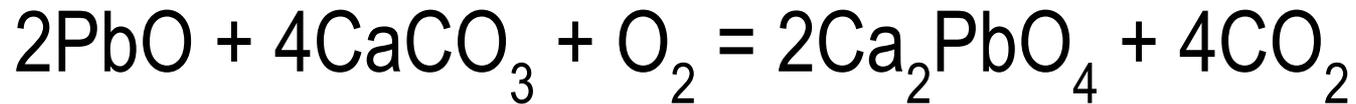


Ортоплюмбаты

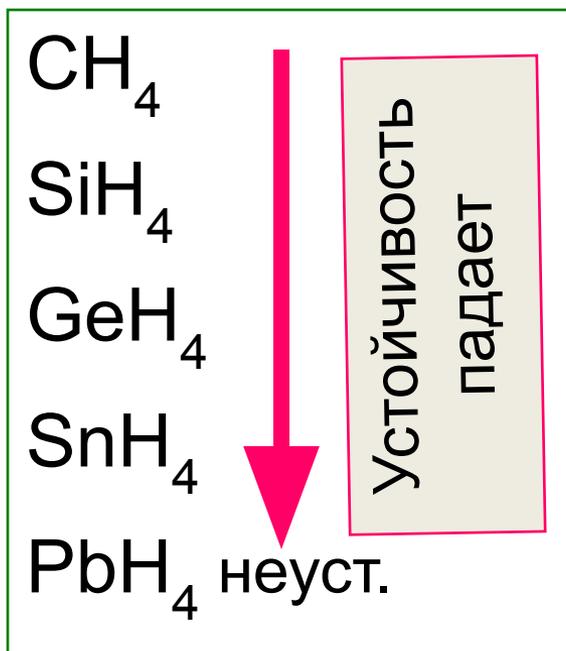
Me_2PbO_4 (где $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) получают сплавлением PbO_2 с оксидами или карбонатами:



или из PbO в присутствии окислителей:



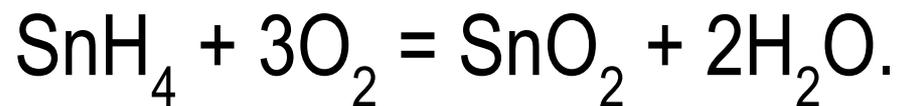
Водородные соединения элементов IVA-группы



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

уменьшается

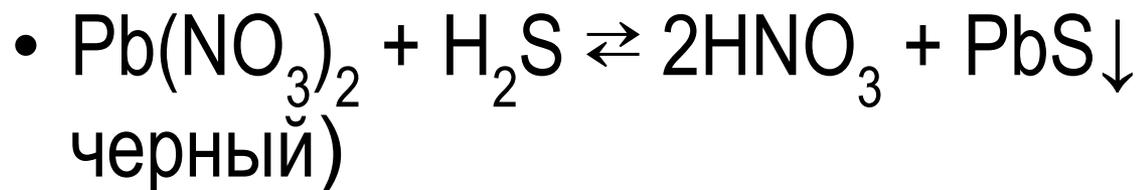
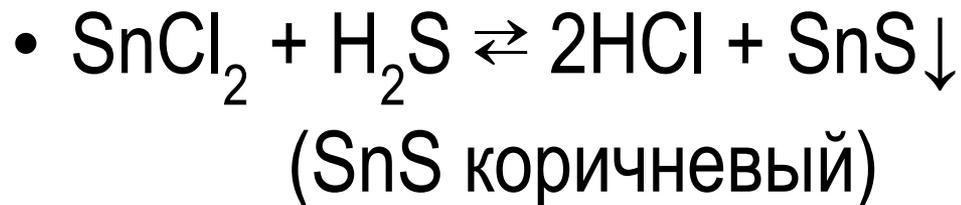
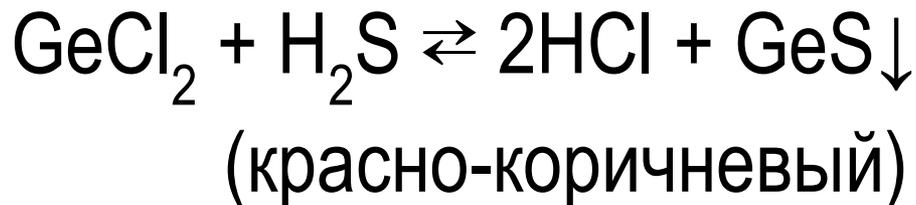
- Все гидриды обладают восстановительными свойствами и горят на воздухе. SnH_4 горит пламенем василькового цвета:



- Эту реакцию применяют для качественного обнаружения олова.

Моносulfиды MS

- малорастворимые соли, их получают:



Дисульфиды

GeS₂ и **SnS₂** получают взаимодействием простых веществ при нагревании или пропусканием сероводорода через кислые растворы солей:

