

# Металлы 4 группы А подгруппы.

Презентацию  
подготовил и  
оформил  
Заполочнюк  
Сергей

# Углерод

- ▣ **Углерод** (химический символ — C, лат. *Carboneum*) — химический элемент четырнадцатой группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы четвёртой группы), 2-го периода периодической системы химических элементов. Порядковый номер 6, атомная масса — 12,0107.

□ Углерод является одним из первых химических элементов, который известен человеку. С незапамятных времён человек использовал уголь и сажу. Когда наши предки овладели огнём, а это было около 100 тысяч лет назад, они имели дело с углём и сажей. По всей видимости, люди знакомы очень давно с разновидностями углерода, аллотропными модификациями-алмазом и графитом и каменным углем.

Углерод является одним из элементов, имя первооткрывателя которого неизвестно, неизвестно и то, какая из форм элементарного углерода – алмаз или графит – была открыта раньше. И то и другое случилось слишком давно, ещё до возникновения письма.

# Основоположники теории

## тона



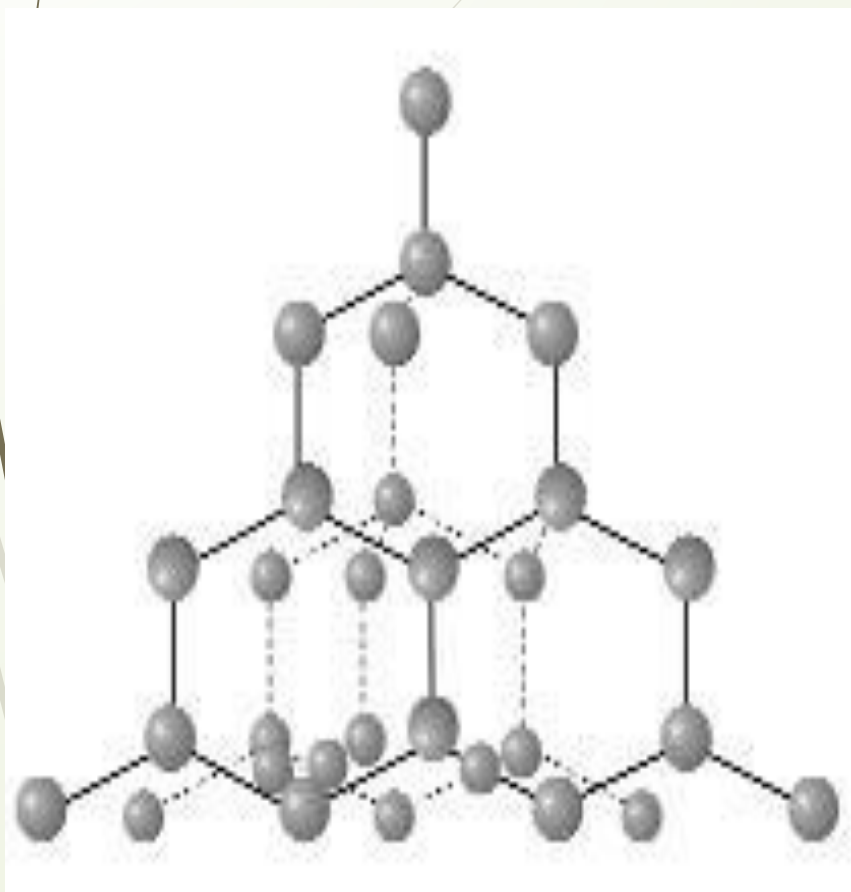
Иоганн Иоахим Бехер



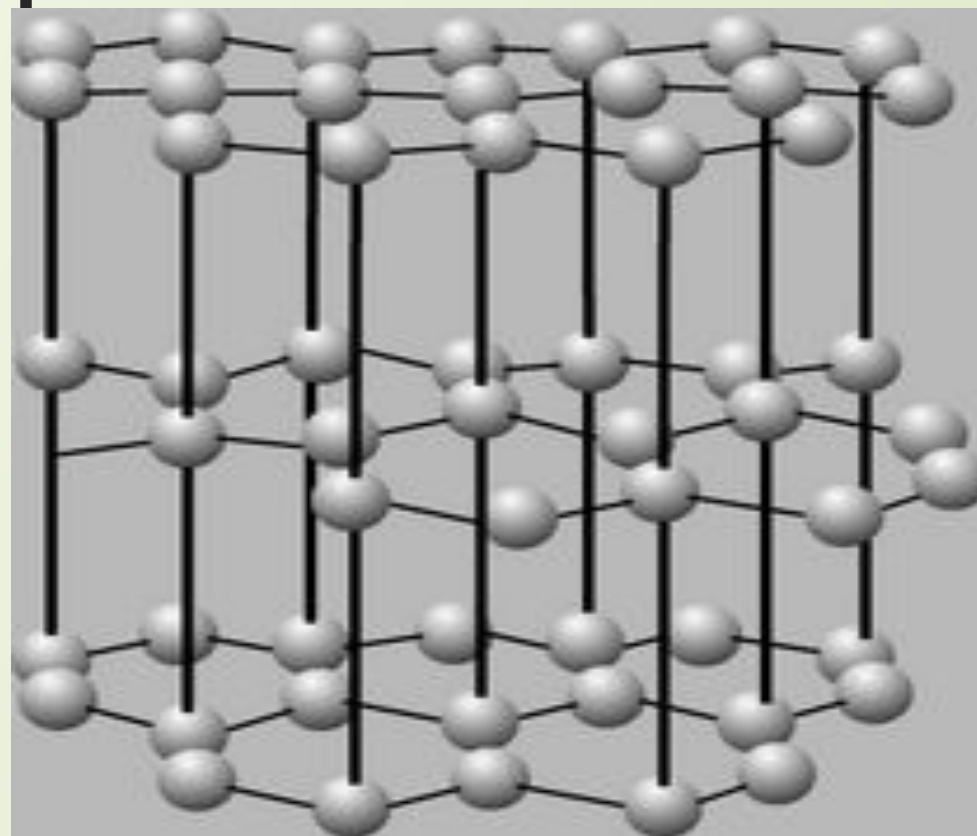
Георг Эрнст Шталь

- В 1791 г. английский химик Теннант первым получил свободный углерод; он пропускал пары фосфора над прокаленным мелом, в результате чего образовывался фосфат кальция и углерод.
- Международное название Carboneum происходит от лат. carbo (уголь). Слово это древнего происхождения. Со словом "carbo" связаны названия углерода и на других европейских языках (carbon, charbone и др.). Немецкое Kohlenstoff происходит от Kohle - уголь (старогерманское kolo, шведское kylla -- нагревать). Древнерусское угорати, или угарати (обжигать, опалять) имеет корень гар, или гор, с возможным переходом в гол; уголь по-древнерусски югъль, или угъль, того же происхождения. Слово алмаз (Diamante) происходит от древнегреческого - несокрушимый, непреклонный, твердый, а графит от греческого - пишу.
- В начале XIX в. старое слово уголь в русской химической литературе иногда заменялось словом "углетвор" (Шерер, 1807; Севергин, 1815); с 1824 г. Соловьев ввел название углерод, которым мы сейчас и пользуемся.

# Кристаллические решётки аллотропных модификаций углерода



алмаз



граф

# Кре́мний

- **Кре́мний** — элемент главной подгруппы четвёртой группы третьего периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 14. Обозначается символом **Si** (лат. *Silicium*), неметалл.

□ Природные соединения кремния или силиция (англ. Silicon, франц. и нем. Silicium) - двуокись кремния (кремнезем) - известны очень давно. Древние хорошо знали горный хрусталь, или кварц, а также драгоценные камни, представляющие собой окрашенный в разные цвета кварц (аметист, дымчатый кварц, хальцедон, хризопраз, топаз, оникс и др.) Элементарный кремний был получен лишь в XIX в., хотя попытки разложить кремнезем предпринимались еще Шееле и Лавуазье, Дэви (с помощью Вольтова столба), Гей-Люссаком и Тенаром (химическим путем). Верцелиус, стремясь разложить кремнезем, нагревал его в смеси с железным порошком и углем до  $1500^{\circ}\text{C}$  и получил при этом ферросилиций. Лишь в 1823 г. при исследованиях соединений плавиковой кислоты, в том числе  $\text{SiF}_4$ , он получил свободный аморфный кремний ("радикал кремнезема") взаимодействием паров фтористого кремния и калия. Сент Клер-Девиль в 1855 г. получил кристаллический кремний.



- Название силиций или кизель (Kiesel, кремьн) было предложено Берцелиусом. Еще ранее Томсон предложил название силикон (Silicon), принятое в Англии и США, по аналогии с борон (Boron) и карбон (Carbon). Слово силиций (Silicium) происходит от силика (кремнезем); окончание "а" было принято в XVIII и XIX вв. для обозначения земель (Silica, Alumina, Thoria, Terbia, Glucina, Cadmia и др.). В свою очередь слово силика связано с лат. Silex (крепкий, кремьн).
- Русское название кремний происходит от древнеславянских слов кремьн (название камня), кремьк, крепкий, кресмень, кресати (ударять железом о ремень для получения искр) и др. В русской химической литературе начала XIX в. встречаются названия кремнезем (Захаров, 1810), силиций (Соловьев, Двигубский, 1824), кремьн (Страхов, 1825), кремнистость (Иовский, 1827), кремнеземий и кремний (Гесс, 1831).

# Гермáний

- **Гермáний** — химический элемент 14-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы четвёртой группы) 4 периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 32. Обозначается символом Ge (нем. *Germanium*). Простое вещество **германий** (номер CAS 7440-56-4) — типичный полупроводник серо-белого цвета, с металлическим блеском.

□ Германий был открыт в 1886 году немецким химиком Клеменсом Винклером при изучении им минерала аргиродита.

В природе германий встречается в сульфидных рудах, железной руде, обнаруживается почти во всех силикатах.

- Германий используется в электротехнической промышленности в качестве полупроводника в транзисторах и других электронных устройствах. Также германий широко применяется в волоконной и инфракрасной оптиках.
- Германий не является важным элементом для живых организмов. Но некоторые органические соединения германия изучаются как потенциальные лекарственные средства, эффективность таких средств пока не доказана.
- Некоторые соединения германия обладают токсичностью.

# История открытия и ЭТИМОЛОГИЯ



В своём докладе о периодическом законе химических элементов в 1869 году русский химик Дмитрий Иванович Менделеев предсказал существование нескольких неизвестных на то время химических элементов, в частности и германия. В статье, датированной 11 декабря (29 ноября по старому стилю) 1870 года, Д. И. Менделеев назвал неоткрытый элемент *экасилицием* (из-за его местонахождения в Периодической таблице) и предсказал его атомную массу и другие свойства.

В 1885 году в Фрайберге (Саксония) в одной из шахт был обнаружен новый минерал аргиродит. При химическом анализе нового минерала немецкий химик Клеменс Винклер обнаружил новый химический элемент. Учёному удалось в 1886 году выделить этот элемент, также химиком была отмечена схожесть германия с сурьмой. Об открытии нового элемента Винклер сообщил в двухстраничной статье, датированной 6 февраля 1886 года и предложил в ней имя для нового элемента *Germanium* и символ Ge. В последующих двух больших статьях 1886—1887 гг. Винклер подробно описал свойства германия.

## Нахождение в природе.

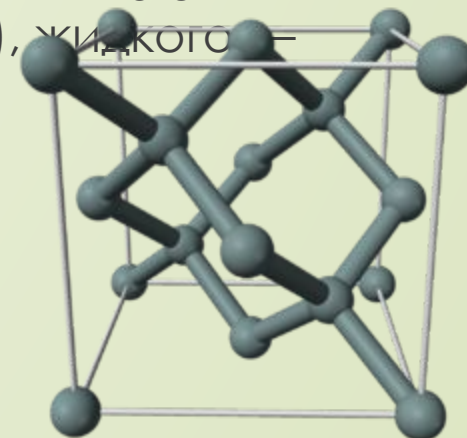
Общее содержание германия в земной коре  $1,5 \cdot 10^{-4}$  % по массе, то есть больше, чем, например, сурьмы, серебра, висмута. Германий вследствие незначительного содержания в земной коре и геохимического сродства с некоторыми широко распространёнными элементами обнаруживает ограниченную способность к образованию собственных минералов, внедряясь в кристаллические решётки других минералов. Поэтому собственные минералы германия встречаются исключительно редко. Почти все они представляют собой сульфосоли: германит  $\text{Cu}_2(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn})_2(\text{S}, \text{As})_4$  (6—10 % Ge), аргиродит  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (3,6—7 % Ge), конфильдит  $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_6$  (до 2 % Ge) и др. редкие минералы (ультрабазит, ранерит, франкеит). Основная масса германия рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов. Так, например, в некоторых сфалеритах содержание германия достигает килограммов на тонну, в энаргитах до 5 кг/т, в пираргирите до 10 кг/т, в сульваните и франкеите 1 кг/т, в других сульфидах и силикатах — сотни и десятки г/т. Германий концентрируется в месторождениях многих металлов — в сульфидных рудах цветных металлов, в железных рудах, в некоторых окисных минералах (хромите, магнетите, рутите и др.), в гранитах, диабазгах и базальтах. Кроме того, германий присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти. Концентрация германия в морской воде  $6 \cdot 10^{-5}$  мг/л

# Получение

- Германий встречается в виде примеси к полиметаллическим, никелевым, вольфрамовым рудам, а также в силикатах. В результате сложных и трудоёмких операций по обогащению руды и её концентрированию германий выделяют в виде оксида  $\text{GeO}_2$ , который восстанавливают водородом при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  до простого вещества:
- Получение чистого германия происходит методом зонной плавки, что делает его одним из самых химически чистых материалов

# Физические свойства

- Германий — хрупкий, серебристо-белый полуметалл. Кристаллическая решётка устойчивой при нормальных условиях аллотропной модификации — кубическая типа алмаза.
- Температура плавления 938,25 °С, температура кипения 2850 °С, плотность германия 5,33 г/см<sup>3</sup>.
- Теплоёмкость германия имеет аномальный вид, а именно, содержит пик над уровнем нормальной (колебательной) составляющей, который, как пишет Ф.Зейтц : «не может быть объяснён никакой теорией, предполагающей гуковский закон сил, ибо никакая суперпозиция эйнштейновских функций не даёт кривой с максимумом» и объясняется, как и аномальность поведения теплоёмкостей гафния, алмаза и графита, больцмановским фактором, контролирующим диффузионную (диссоциационную) компоненту.
- Германий является одним из немногих аномальных веществ, которые увеличивают плотность при плавлении. Плотность твёрдого германия 5,327 г/см<sup>3</sup> (25 °С), жидкого — 5,557 г/см<sup>3</sup> (1000 °С). Другие вещества, обладающие этим свойством — вода, кремний, галлий, сурьма, висмут, церий.
- Германий по электрофизическим свойствам является непрямозонным полупроводником.





# Химические свойства

- В химических соединениях германий обычно проявляет валентности 4 или 2. Соединения с валентностью 4 стабильнее. При нормальных условиях устойчив к действию воздуха и воды, щелочей и кислот, растворим в царской водке и в щелочном растворе перекиси водорода.



# Óлово

- **Óлово** (лат. *Stannum*; обозначается символом Sn) — элемент 14-й группы периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элемент главной подгруппы IV группы), пятого периода, с атомным номером 50. Относится к группе лёгких металлов. При нормальных условиях простое вещество олово — пластичный, ковкий и легкоплавкий блестящий металл серебристо-белого цвета. Олово образует три аллотропические модификации: ниже 13,2 °С устойчиво  $\alpha$ -олово (серое олово) с кубической решёткой типа алмаза, выше 13,2 °С устойчиво  $\beta$ -олово (белое олово) с тетрагональной кристаллической решеткой.  $\gamma$ -Олово — белое, в интервале температур 161°С—232 °С (температура плавления), металлическое, хрупкое.



□



# История



- Олово было известно человеку уже в IV тысячелетии до н. э. Этот металл был малодоступен и дорог, поэтому изделия из него редко встречаются среди римских и греческих древностей. Об олове есть упоминания в Библии, Четвёртой Книге Моисеевой. Олово является (наряду с медью) одним из компонентов оловянистой бронзы, изобретённой в конце или середине III тысячелетия до н. э. Поскольку бронза являлась наиболее прочным из известных в то время металлов и сплавов, олово было «стратегическим металлом» в течение всего «бронзового века», более 2000 лет (очень приблизительно: 35—11 века до н. э.).

- 
- 
- Латинское название *stannum*, связанное с санскритским словом, означающим «стойкий, прочный», первоначально относилось к сплаву свинца и серебра, а позднее к другому, имитирующему его сплаву, содержащему около 67 % олова; к IV веку этим словом стали называть собственно олово.
  - Слово олово — общеславянское, имеющее соответствия в балтийских языках (ср. лит. *alavas, alvas*, латыш. *alva* — «олово», прусск. *alwis* — «свинец»). Оно является суффиксальным образованием от корня *ol-* (ср. древневерхненемецкое *elo* — «жёлтый», лат. *albus* — «белый» и пр.), так что металл назван по цвету

# Нахождение в природе

- Олово — редкий рассеянный элемент, по распространенности в земной коре олово занимает 47-е место. Кларковое содержание олова в земной коре составляет, по разным данным, от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-3}$  % по массе. Основной минерал олова — касситерит (оловянный камень)  $\text{SnO}_2$ , содержащий до 78,8 % олова. Гораздо реже в природе встречается станнин (оловянный колчедан) —  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (27,5 % Sn). Мировые месторождения олова находятся в основном в Китае и Юго-Восточной Азии — Индонезии, Малайзии и Таиланде. Также есть крупные месторождения в Южной Америке (Боливии, Перу, Бразилии) и Австралии.
- В России запасы оловянных руд расположены в Чукотском автономном округе (Пыркакайские штокверки; рудник/посёлок Валькумей, Иультин — разработка месторождений закрыта в начале 1990-х годов), в Приморском крае (Кавалеровский район), в Хабаровском крае (Солнечный район, Верхнебуреинский район (Правоурмийское месторождение)), в Якутии (месторождение Депутатское) и других районах.

# Свинѐц

- **Свинѐц** (лат. *Plumbum*; обозначается символом **Pb**) — элемент 14-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы IV группы), шестого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 82 и, таким образом, содержит магическое число протонов. Простое вещество свинец (CAS-номер: 7439-92-1) — ковкий, сравнительно легкоплавкий металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом.

# Исторические сведения

- Свинец используется многие тысячелетия, поскольку он широко распространён, легко добывается и обрабатывается. Он очень ковкий и легко плавится. Выплавка свинца была первым из известных человеку металлургических процессов. Бусины из свинца, датируемые 6400 г. до н.э., были найдены в культуре Чатал-Хююк<sup>[5]:8</sup>. Самым древним предметом, сделанным из свинца, часто считается<sup>[5]:8</sup> статуэтка стоящей женщины в длинной юбке времён первой династии Египта, датируемая 3100—2900 гг. до н.э., хранящаяся в Британском музее (инвентарный номер EA 32138)<sup>[6]</sup>. Она была найдена в храме Осириса в Абидосе и привезена из Египта в 1899 году<sup>[7]</sup>. В Древнем Египте использовались медальоны из свинца. В раннем бронзовом веке свинец использовался наряду с сурьмой и мышьяком. Указание на свинец как на определённый металл имеется в Ветхом Завете.

□ Самым крупным производителем свинца доиндустриальной эпохи был Древний Рим, с годовым производством 80 000 тонн. Добыча римлянами свинца происходила в Центральной Европе, римской Британии, на Балканах, в Греции, Малой Азии и Испании. Римляне широко применяли свинец в производстве труб для водопроводов, свинцовые трубы часто имели надписи римских императоров. Правда, ещё Плиний и Витрувий считали, что это нехорошо для общественного здоровья. После падения Римской империи в V в. н.э. использование свинца в Европе упало и оставалось на низком уровне около 600 лет. Затем свинец начали добывать в восточной Германии. Свинец стали добавлять в вино для улучшения его вкусовых качеств, это стало широко распространено и продолжалось даже после запрета папской буллой в 1498 году. Такое использование свинца в средние века приводило к эпидемиям свинцовой колики<sup>[8]</sup>. В Древней Руси свинец использовали для покрытия крыш церквей, а также широко применяли в качестве материала навесных печатей к грамотам<sup>[9]:119-120</sup><sup>[5]:16,28</sup>. Позднее, в 1633 году, в Кремле был сооружён водопровод со свинцовыми трубами, вода по которому шла из Водовзводной башни, он просуществовал до 1737 года<sup>[5]:101</sup>.

# Нахождение в природе

Содержание в земной коре —  $1,6 \cdot 10^{-3}$  % по массе. Самородный свинец встречается редко, круг пород, в которых он установлен, достаточно широк: от осадочных пород до ультраосновных интрузивных пород. В этих образованиях он часто образует интерметаллические соединения (например, звягинцевит  $(\text{Pd,Pt})_3(\text{Pb,Sn})$  и др.) и сплавы с другими элементами (например,  $(\text{Pb} + \text{Sn} + \text{Sb})$ ). Он входит в состав 80 различных минералов. Важнейшие из них: галенит  $\text{PbS}$ , церуссит  $\text{PbCO}_3$ , англезит  $\text{PbSO}_4$  (сульфат свинца); из более сложных — тиллит  $\text{PbSnS}_2$  и бетехтинит  $\text{Pb}_2(\text{Cu,Fe})_{21}\text{S}_{15}$ , а также сульфосоли свинца — жемсонит  $\text{FePb}_4\text{Sn}_6\text{S}_{14}$ , буланжерит  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ . Всегда содержится в рудах урана и тория, имея часто радиогенную природу. В природных условиях часто образует крупные залежи свинцово-цинковых или полиметаллических руд стратиформного типа (Холоднинское, Забайкалье), а также скарнового (Дальнегорское (бывшее Тетюхинское), Приморье; Брокен-Хилл в Австралии) типа; галенит часто встречается и в месторождениях других металлов: колчеданно-полиметаллических (Южный и Средний Урал), медно-никелевых (Норильск), урановых (Казахстан), золоторудных и др. Сульфосоли обычно встречаются в низкотемпературных гидротермальных месторождениях с сурьмой, мышьяком, а также в золоторудных месторождениях (Дарасун, Забайкалье). Минералы свинца сульфидного типа имеют гидротермальный генезис, минералы окисного типа часты в корах выветривания (зонах окисления) свинцово-цинковых месторождений. В кларковых концентрациях свинец входит практически во все породы. Единственное место на земле, где в породах больше свинца по сравнению с ураном — Кохистанско-Ладакхская дуга на севере Пакистана<sup>[15]</sup>.