

VI группа периодической системы

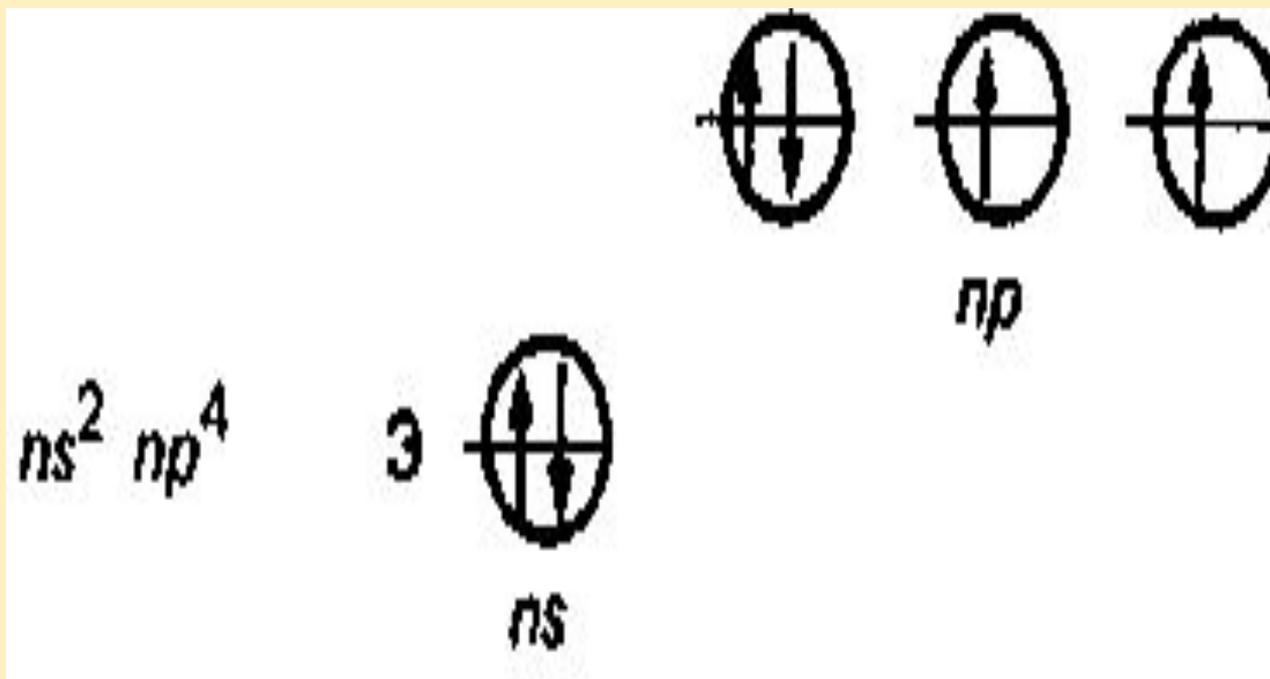
СИСТЕМЫ

VIA-группа



Общая характеристика

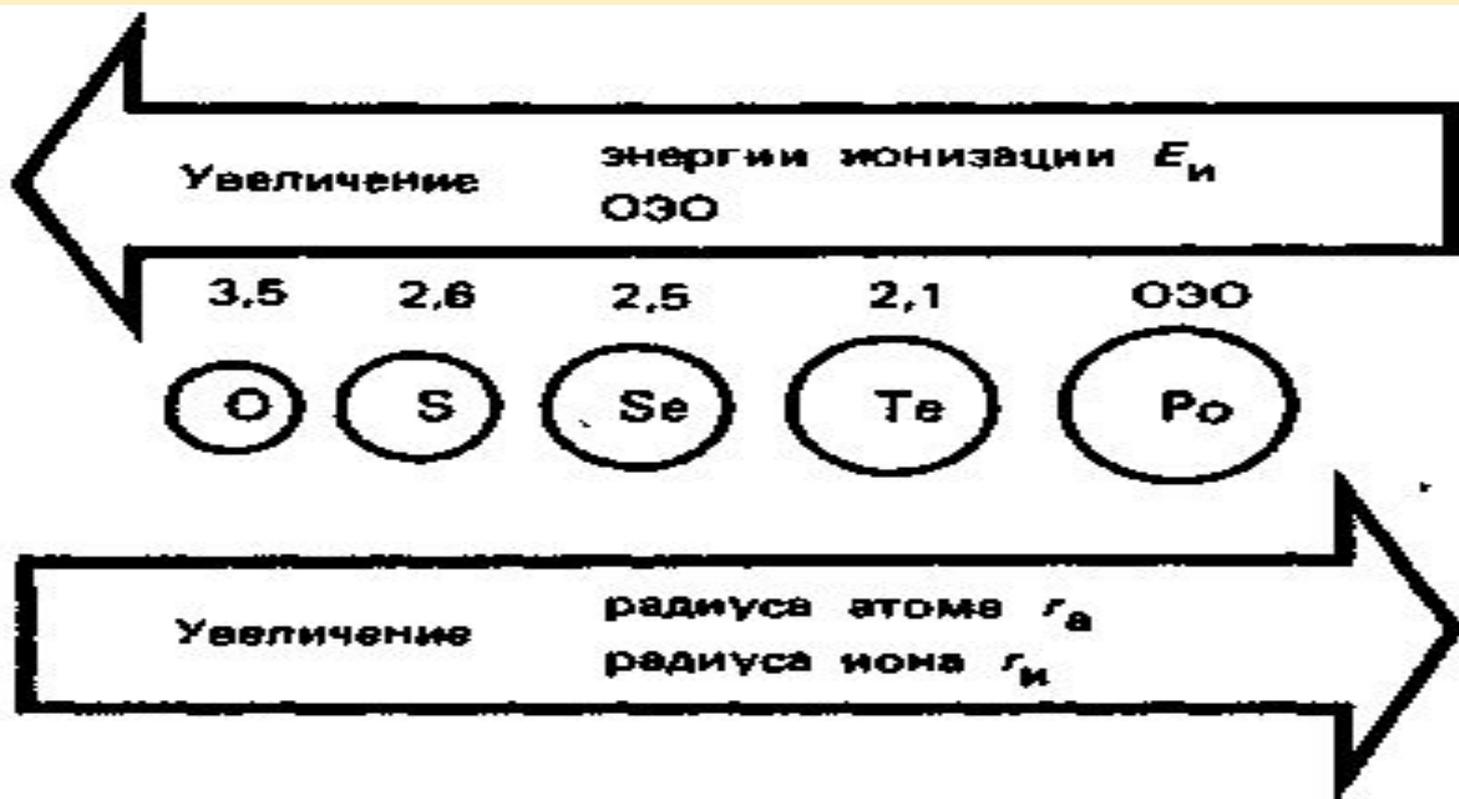
- Электронная формула валентной оболочки атомов элементов VIA-группы



- В зависимости от состояния электронной оболочки проявляются разные степени окисления (СО).
- В соединениях с металлами и водородом элементы этой группы проявляют $CO = -2$.
- В соединениях же с кислородом и неметаллами сера, селен и теллур могут иметь $CO = +4$ и $CO = +6$.
- В некоторых соединениях они проявляют $CO = +2$. В

- Кислород (ОЭО = 3,5)
- Во фтороксиде F_2O О кислорода положительна и равна 4-2.
- С остальными элементами кислород проявляет обычно в соединениях степень окисления — 2,
- за исключением водородпероксида H_2O_2 и его производных, в которых кислород имеет степень окисления —1.
- В живых организмах кислород, сера и селен входят в состав биомолекул в степени окисления —2.

- Все это приводит к ослаблению неметаллических свойств халькогенов при переходе от кислорода к теллуру.



- В нормальных условиях водородные соединения H_2E элементов VIA-группы, за исключением воды, — газы с очень неприятным запахом.
- Термодинамическая стабильность этих соединений уменьшается от воды к водородтеллуриду H_2Te .
- В водных растворах H_2E проявляют слабокислотные свойства. В H_2O — H_2S — H_2Se — H_2Te сила кислот возрастает:
- Это объясняется увеличением радиусов ионов E^{2-} и соответствующим ослаблением связей $E-H$.
- В том же направлении растет восстановительная способность H_2E .

- Сера, селен, теллур образуют два ряда кислотных оксидов: ЭО_2 и ЭО_3 .
- Им соответствуют кислотные гидроксиды состава $\text{H}_2\text{ЭО}_3$ и $\text{H}_2\text{ЭО}_4$.
- Кислоты $\text{H}_2\text{ЭО}_3$ в свободном состоянии неустойчивы. Соли этих кислот и сами кислоты проявляют окислительно-восстановительную двойственность, так как элементы S, Se и Te имеют в этих соединениях промежуточную степень окисления + 4.
- Кислоты состава $\text{H}_2\text{ЭО}_4$ более устойчивы и в реакциях ведут себя как окислители (высшая степень окисления элемента +6).

- **Химические свойства кислорода.**

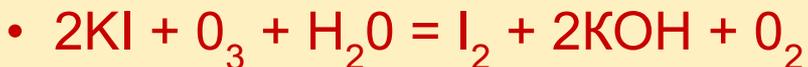
- Кислород — самый распространенный элемент в земной коре (49,4 %)
- Элемент кислород существует в виде двух простых веществ (аллотропные модификации):) O₂ и озона O₃.
- O₃ — имеет более высокие температуры плавления и кипения, обладает резким запахом (отсюда его название).
- В O₂ имеется тройная связь, а сама молекула представляет собой бирадикал с параллельными спинами неспаренных электронов а следовательно обладает парамагнетизмом.
- Под действием света молекулярный кислород переходит в *синглетное* состояние, т.е. в синглетный кислород O₂¹, в котором все электроны спарены:
- Синглетный кислород неустойчив, период полураспада – 45 минут:
-
- $\downarrow\uparrow\text{O}:::\text{O} + e \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ (супероксидный анион-радикал)
- Окислительная способность различных активных форм кислорода возрастает в следующей последовательности: O₂ < O₂¹ < O₂^{-·}

- Озон — сильнейший окислитель. Окисляет металлы, бурно реагирует с органическими веществами, при низкой температуре окисляет соединения, с которыми кислород не реагирует.



-

Широко известна качественная реакция:



- Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов.



- радикалы инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами — липидами, белками, ДНК. Такие реакции приводят к повреждению и гибели клеток.

- На этом основано применение озона для стерилизации питьевой воды и воды плавательных бассейнов.

- Кислород – один из самых активных неметаллов.
- Он образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона.
- С большинством элементов он взаимодействует непосредственно (кроме галогенов, золота и платины).

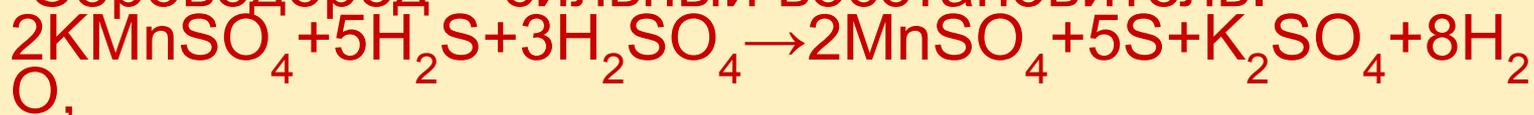
- Главная химическая функция кислорода в организме – окисление веществ, которое сопровождается выделением энергии.
- Для клетки очень важно, чтобы происходила полная утилизация кислорода:
- $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$.
- Если процесс восстановления кислорода нарушается, то образуются различные активные формы кислорода, способствующие свободнорадикальному окислению биосубстратов.
- Защита от вредного действия активных форм кислорода осуществляется с помощью антиоксидантной системы, в которую входят ферменты супероксиддисмутаза (СОД) и каталаза:
- $2O_2^{\cdot -} + 2H^+ \xrightarrow{\text{СОД}} H_2O_2 + O_2$,
- $2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} 2H_2O + O_2$.

- **Сера и ее соединения.**
- Сера входит в состав белков, липидов, также в состав некоторых витаминов и биорегуляторов.
- Для серы характерна аллотропия — *ромбической, моноклинической и пластической* серы.
- Сера способна образовывать устойчивые гомоцепи, которые имеют зигзагообразную форму.
- Сера – достаточно активный неметалл. Даже при умеренном нагревании она окисляет многие простые вещества:
- $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{CuS}$
- $\text{Zn} + \text{S} \rightarrow \text{ZnS}$
- $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$.
- Довольно легко окисляется кислородом и галогенами:
- $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- $\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SCl}_2$.
- Сера растворяется в горячих растворах щелочей и в некоторых кислотах:
- $3\text{S} + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \leftrightarrow 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{S} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

- **Сероводород** Очень ядовит, т.к. за счет связывания атомов меди в цитохромоксидазе блокирует перенос электронов с этого фермента дыхательной цепи на кислород. и наступает обморочное состояние и даже смерть от паралича дыхания.

- Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом гниющего белка.

- Сероводород – сильный восстановитель.



- $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$

- $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HBr}.$

- H_2S образует два типа солей: средние – *сульфиды* (K_2S) и кислые – *гидросульфиды* (KHS), которые в водных растворах легко гидролизуются:

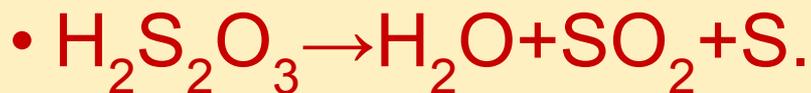
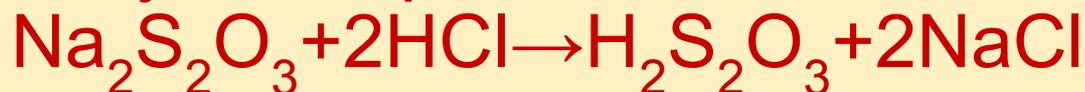
- $\text{Na}_2\text{S} + \text{HON} \leftrightarrow \text{NaHS} + \text{NaOH},$

- $\text{S}^{2-} + \text{HON} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-.$

- Для оксида SO_2 , кислоты H_2SO_3 и ее солей характерна окислительно-восстановительная двойственность:
- $2\text{SO}_2(\text{восстановитель}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$
- $\text{SO}_2(\text{окислитель}) + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{восстановитель}) + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
- $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{восстановитель}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{окислитель}) + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{окислитель}) + \text{S} \rightarrow \underline{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$
- Однако восстановительные свойства у соединений серы (IV) преобладают.
- При нагревании сульфиты диспропорционируют:
- $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$.



- – соль *тиосерной кислоты* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Тиосерная кислота неустойчива и при получении распадается:

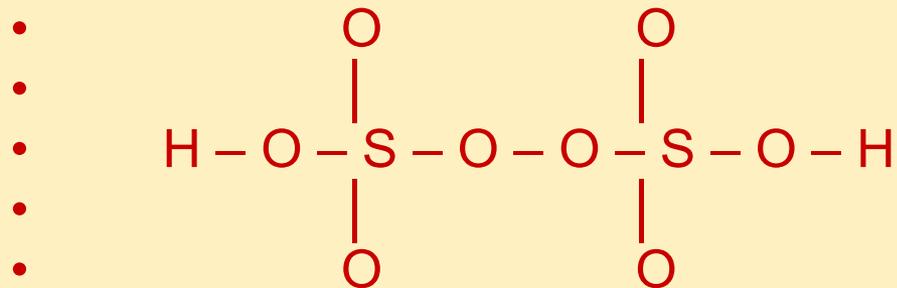


- Тиосульфат-ион образует прочные комплексные соединения со многими катионами металлов-токсикантов: кадмия, меди (II), ртути (II), свинца (II), серебра. – т. е. он -Антидот при отравлениях

- Диоксид серы может присоединять кислород, переходя в *триоксид серы*:
- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \text{ (Pt,t)} \rightarrow 2\text{SO}_3$.
- Растворение его в воде приводит к образованию сильной *серной кислоты*:
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$.
- *Оксид серы (VI)* является типичным кислотным оксидом. Безводная серная кислота – тяжелая, бесцветная, маслянистая жидкость.
- Смешивать концентрированную серную кислоту с водой следует осторожно, вливая серную кислоту тонкой струйкой в воду!
- Концентрированная серная кислота поглощает пары воды, и поэтому ее применяют в качестве осушителя.
- Она отнимает воду и от органических веществ (углеводов и др.), обугливая их:
- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow 12\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

- В разбавленных растворах серная кислота – **окислитель за счет катионов водорода**, которые восстанавливаются до элементарного водорода:
- $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$.
- **Концентрированная серная кислота является окислителем за счет S+6**, окисляя металлы и неметаллы, превращаясь при этом в SO_2 , S или H_2S , в зависимости от условий проведения реакции и свойств веществ:
- $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Чем активнее металл, тем сильнее восстанавливается кислота:
- $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 3\text{ZnSO}_4 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$,
- $4\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 4\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Концентрированная серная кислота окисляет и сложные вещества:
- $8\text{HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 4\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$,
- $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

- Раствор триоксида серы в серной кислоте называется *олеумом*. В олеуме часть молекул SO₃ соединяется с серной кислотой.
- При этом получается *дисерная* или *пиросерная кислота* H₂S₂O₇: SO₃+H₂SO₄↔H₂S₂O₇.
- *Пероксодисерная кислота* H₂S₂O₈ получается при электролизе серной кислоты или гидросульфатов. При этом на аноде протекает реакция: 2HSO₄⁻ - 2e → H₂S₂O₈. Пероксодисерная кислота является производной пероксида водорода:



- Пероксодисерная кислота и ее соли – *пероксосульфаты* – являются сильнейшими окислителями:
- $5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{HMnO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$.
- Применяют пероксосульфаты в качестве отбеливателей.

- **. Селен и теллур.**

- По химическим свойствам *селен* и *теллур* похожи на серу.
- С водородом они образуют летучие соединения H_2Se и H_2Te .
- Как и сероводород, они в сильной степени обладают восстановительными свойствами. При нагревании они разлагаются.
- Прочность молекул в ряду $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ уменьшается. Их соли – *селениды* и *теллуриды*.
- При сжигании селена и теллура на воздухе образуются оксиды SeO_2 и TeO_2 , являющиеся ангидридами *селенистой* H_2SeO_3 и *теллуристой* H_2TeO_3 кислот.
- Соли селенистой и теллуристой кислот – *селениты* и *теллуриты*.

- Соединения Se^{+4} и Te^{+4} проявляют преимущественно окислительные свойства, легко восстанавливаясь до свободных селена и теллура. Например:
- $\text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se} \downarrow$
- $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se} \downarrow$.
- Сильные окислители переводят соединения Se^{+4} и Te^{+4} в производные этих элементов в степени окисления +6:
- $5\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

- SeO_3 и TeO_3 – кислотные оксиды. Кислородные кислоты – *селеновая* H_2SeO_4 и *теллуровая* H_2TeO_4 – кристаллические вещества. Их соли – селенаты и теллулаты.
- Селеновая кислота принадлежит к сильным кислотам. Она малолетуча, обугливает органические вещества, энергично соединяется с водой.
- Селеновая кислота – более сильный окислитель, чем серная.
- Теллуровая кислота, в отличие от селеновой и серной, очень слабая кислота. Все соединения селена и теллура ядовиты.

- S -Макроэлемент [0,16%],.
- Суточная потребность 4-5 г.
- Входит в состав
- +++белков, гормонов, витаминов.
- +++тиоловых соединений, участвующих
- в окислительно-восстановительных реакциях.
- +++ Известны три серусодержащих аминокислоты: цистин, цистеин и метионин.
- +++ : инсулина, глутатиона, витамина B1, липоевой кислоты
- **2H**
- +++Обратимый переход $R1-S-S-R2 \rightleftharpoons R1SH + R2SH$ защищает организм от радиационных поражений.
- +++Образование дисульфидных мостиков стабилизирует и определяет третичную структуру белка.
- +++Образующаяся в организме H_2SO_4 участвует в обезвреживании ядовитых соединений: фенола вырабатываемых в кишечнике из аминокислот микробами.
- ++++ В соединении с серной кислотой [в виде конъюгатов] выводятся чужеродные вещества.

- ++++. Приём серы внутрь способствует рассасыванию нарывов,
- +++++ сера используется как слабительное средство.
- +++++В виде мазей и присыпок применяется как антимикробное средство при лечении кожных заболеваний.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — тиосульфат натрия — антитоксическое, противовоспалительное средство.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — персульфат натрия — антигипоксическое средство.
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — сульфат натрия — слабительное.
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — сульфат магния — понижает артериальное давление.
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс — используется в хирургической практике.
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — сульфат меди — при анемии.
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — сульфат железа — при анемии.



Кремний

- Вакантные орбитали способны к образованию дополнительного $pp-d$ связей по донорно-акцепторному механизму, если у партнеров есть неподеленные электронные пары. Это приводит к дополнительному упрочнению связей, например, с O_2 , F_2 , Cl_2 и т.д.
- **Si–O** по энергии уступает только **Si–F** (из всех связей для **C** и **Si**) и существенно превосходит все остальные
- **Si–Si** – менее прочная, чем **C–C**
- Для всей химии **Si** характерно высокое сродство к кислороду. Для кремния нехарактерно образование гомоатомных связей

Кремний

- В соответствии с правилом 8-*N* кристаллизуется в структуре алмаза
- Энергия связей меньше, чем в алмазе, существенно уменьшаются $T_{пл}$, $T_{кип}$, ΔE .
- Алмаз $\Delta E = 5,2$ эВ – это диэлектрик
- **Si** $\Delta E = 1,2$ эВ, это полупроводник
- Расплавленный **Si** исключительно реакционноспособен – реагирует с графитом, кварцем, металлами, азотом. Не реагирует с **H₂**

Элементы подгруппы Ge

- Они полные электронные и слоевые аналоги

2 особенности

- Валентной конфигурации ns^2np^2 предшествует полностью завершенной $(n-1)d$ -уровень. Сказывается d -сжатие, особенно заметное у **Ge**, у него $3d$ -уровень – кайносимметричный
- Существует вакантный nd -уровень, к.ч. = 6, sp^3d^2 , **$[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$**

Элементы подгруппы Ge

- Сверху вниз по группе металличность нарастает, но немонотонно (**Ge** близок к **Si**)
- В этом же направлении увеличивается стабильность степени окисления +2
- **Sn** - промежуточное положение (+2 или +4), но ближе к **Ge**
- **Pb** – эффект $6s^2$ инертной электронной пары

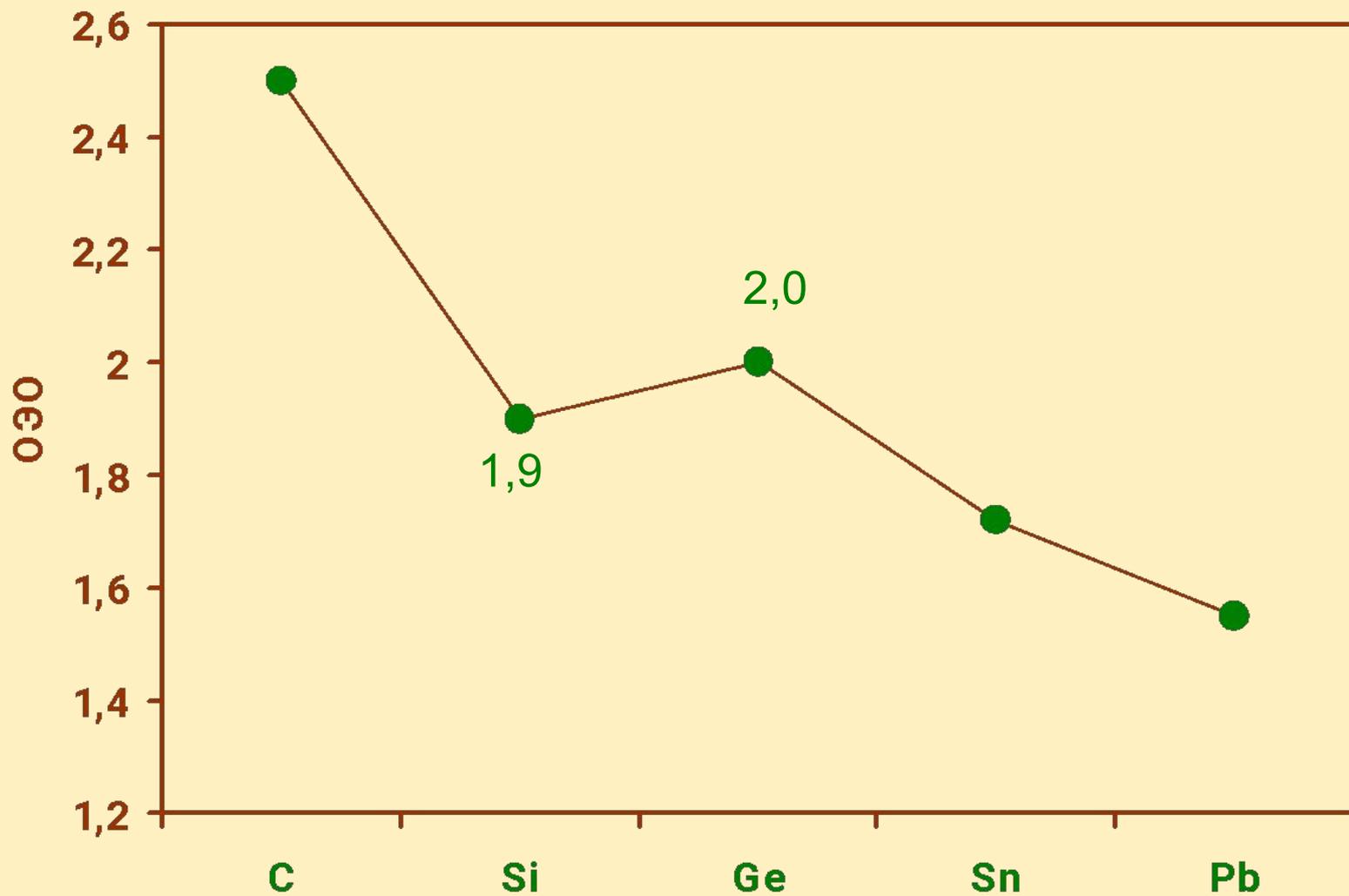
Простые вещества

- **Ge** - структура типа алмаза, известны и фазы высокого давления
- **Sn** – тетрагональная решетка, но она близка к ГЦК, только слегка вытянута по оси С. Ниже +13 °С т/д стабильна α-модификация со структурой типа алмаза и полупроводниковыми свойствами. Кинетически этот переход заторможен
- **Pb** – ГЦК решетка, не подчиняются правилу Юм-Розери
- В ряду стандартных электродных потенциалов **Ge** – после водорода, **Sn** и **Pb** – непосредственно перед

Особенности

- Итак, атомные радиусы в ряду **C – Si – Ge – Sn – Pb** увеличиваются
- Неравномерность их увеличения при переходе от **Si** к **Ge** и от **Sn** к **Pb** обусловлена влиянием внутренних (*3d* и *4f*) электронных оболочек, электроны которых слабо экранируют заряд ядер атомов. Это приводит к сжатию *e*- оболочек **Ge** и **Pb** из-за повышения эффективного заряда ядра
- От **C** к **Pb** энергии ионизации элементов в целом понижаются, что приводит к усилению их металлических свойств, т.е. к росту основности катионов

Особенности



Особенности

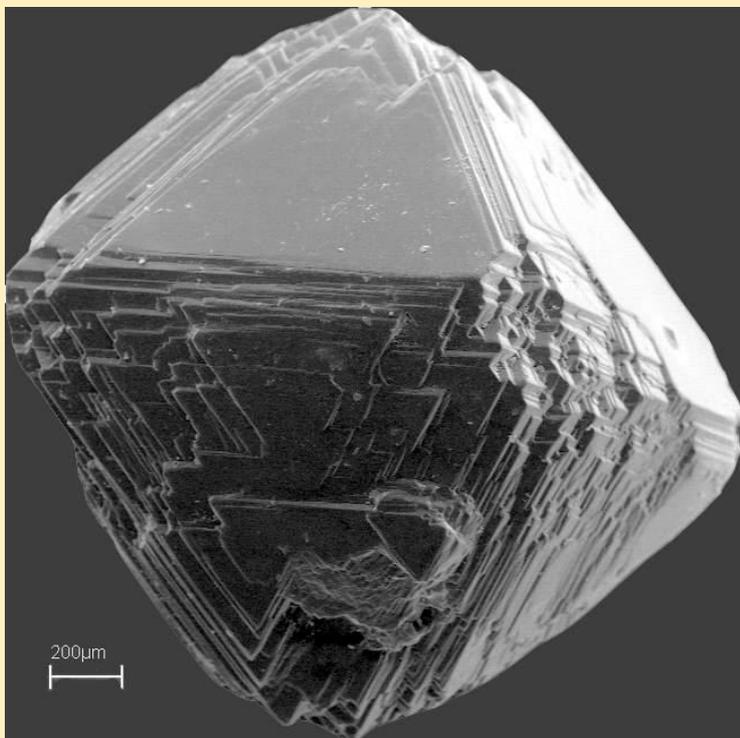
- В химических соединениях элементы IVA группы проявляют степени окисления -4 , 0 , $+2$, $+4$
- Устойчивость соединений с высшей степенью окисления максимальна для **Si** и постепенно понижается в ряду **Ge – Sn – Pb**
- Устойчивость степени окисления $+2$ в этом ряду возрастает. Поэтому неорганические соединения **Pb(IV)** сильные окислители, а соединения **Si** не проявляют окислительных свойств. Соединения же **Si(II)** **Ge(II)** и **Sn(II)** – сильные восстановители, для **Pb(II)** восстановительные свойства нехарактерны

Особенности

- При движении сверху вниз по группе происходит последовательный переход от неметаллов к металлам, окислительные свойства соединений с высшей степенью окисления усиливаются
- Восстановительные свойства соединений с низкой степенью окисления ослабляются

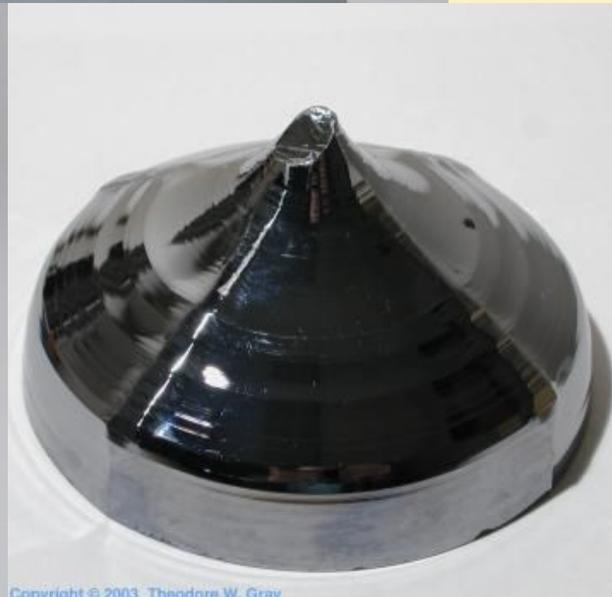
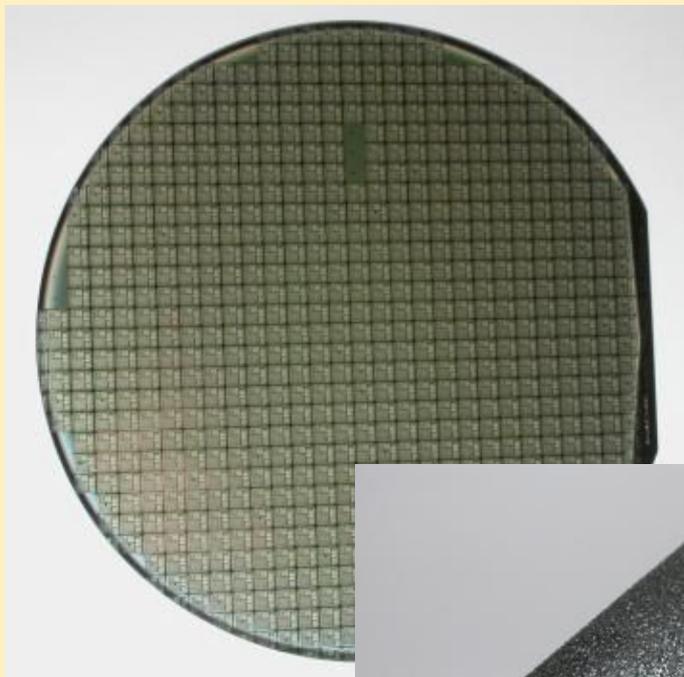
Нахождение в природе и получение

- Содержание: **C** (0,048 %) в живых организмах: в организме человека массой 70 кг содержится 16 кг **C**, т.е. 22,9 мас. % в древесине содержание **C** достигает 40 %



Нахождение в природе и получение

- Si самый распространенный после O элемент: 25,7 масс. %



Нахождение в природе и получение

- **Ge** и **Sn** ($2,1 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ %) соответственно
- **Pb** ($1,3 \cdot 10^{-4}$ масс. %)



Sn



Pb



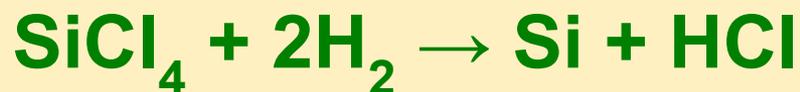
Получение

- Кремний

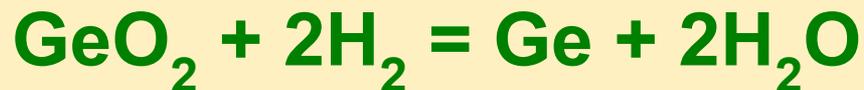


- а так же при термическом разложении SiH_4

- Или особочистый:



- Германий

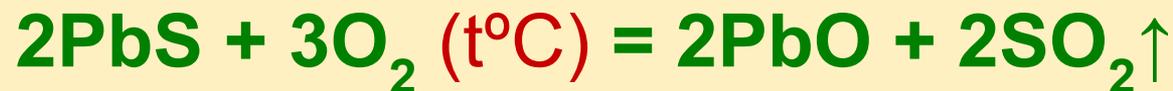


Получение

- Олово



- Свинец – обжиг галенита



- Полученный металл очищают электролитическим рафинированием

Химические свойства

- **Углерод** взаимодействует из галогенов лишь с F_2 , не вступает в реакцию с N_2 и P – низкая реакционная способность
- Наиболее инертен **алмаз**, в атмосфере O_2 при температуре выше $730^\circ C$ сгорает с образованием CO_2 , инертен по отношению к щелочам и кислотам
- **Графит** – с O_2 и F_2 при более низких t° , и также:



(водяной газ)

Химические свойства

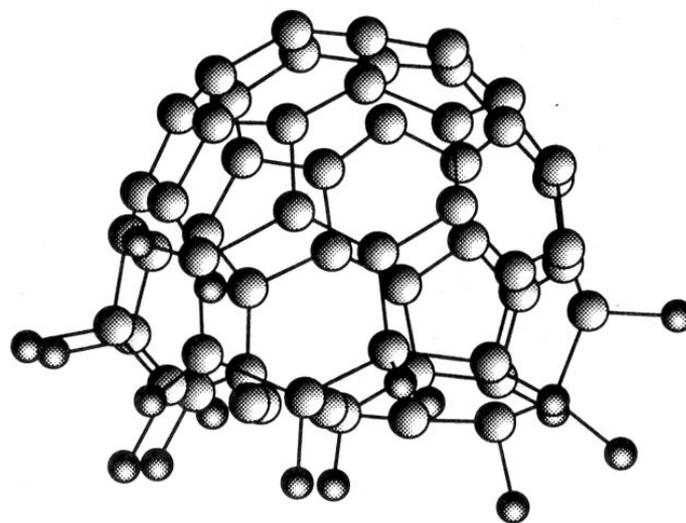
- Аморфный уголь – восстановитель:



- Для фуллеренов характерны реакции восстановления и присоединения

- С Hal: $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{20}$ и т.д. — до $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ — продукты присоединения

строение молекулы
фторфуллерена

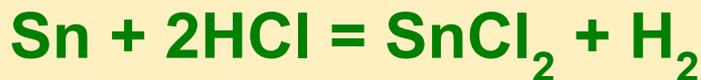
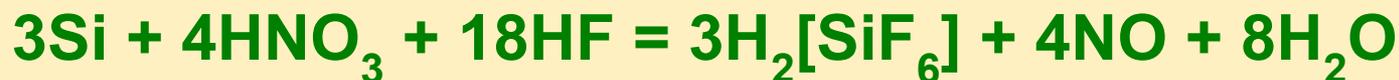


Химические свойства

- Реакционная способность простых веществ в ряду **Si – Ge – Sn – Pb** возрастает по мере уменьшения энергии связи между атомами
- При нагревании они взаимодействуют с большинством неметаллов
- **Ge** и **Sn** образуют соединения в высшей степени окисления: ЭO_2 , а свинец обычно окисляется до +2
- Расплавленный свинец окисляется на воздухе до **PbO**, а при 500°C в избытке кислорода — до **Pb₃O₄**

Химические свойства

- В ряду стандартных электродных потенциалов – **Sn** и **Pb** до водорода, **Ge** – после, поэтому с кислотами-неокислителями реагируют лишь **Sn** и **Pb**. **Si** в кислой среде пассивируется, **Si** и **Ge** растворяются в смеси кислот:

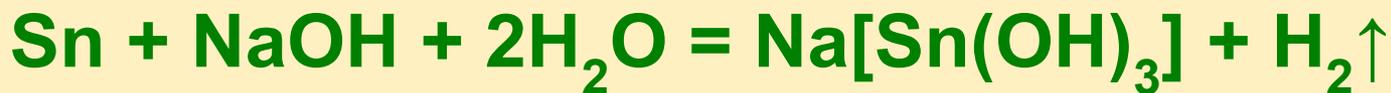
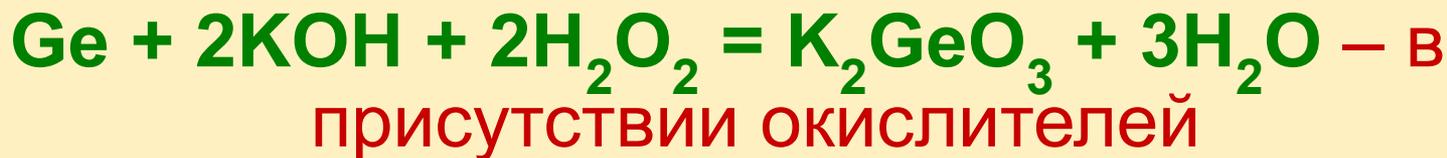


β-олов.кислота



Химические свойства

- С HCl — при нагревании, PbCl_2 малорастворим. В H_2SO_4 и концентрированной HNO_3 пассивируется
- Мелкодисперсный кремний растворяется в щелочах

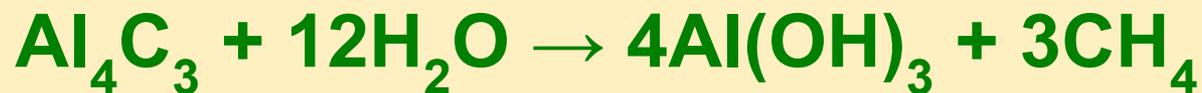


горячий раствор

- Pb не реагирует со щелочами

Водородные соединения

- Углеводороды — в курсе органической химии
- CH_4 – карбид водорода:
ОЭО ($\text{C} = 2,6$, $\text{H} = 2,1$)
- Но у других проблемы:
ОЭО $\text{Si} = 1,9$; $\text{Ge} = 2,0$
- CH_4 при обычных условиях устойчив
- Получение:



Водородные соединения

- Водородные соединения **Si, Ge, Sn, Pb** – силаны, германы, станнаны, п्लумбаны
- Силаны и германы $\text{Э}_n\text{H}_{2n+2}$ ($\text{Э} = \text{Si, Ge}$) напоминают гомологический ряд углеводородов
- Энергия связей $\text{Э}-\text{Э}$ и $\text{Э}-\text{H}$ в ряду **C – Si – Ge – Sn – Pb** понижается, поэтому уменьшается количество водородных соединений: **Si – 14, Ge – 9, Sn – 2, Pb – 1**, понижается их устойчивость

смесь силанов



- то же — для **Ge, Sn, Pb**

Водородные соединения

- ЭН_4 — тетраэдры
- В ряду $\text{СН}_4 - \text{SiH}_4 - \text{GeH}_4 - \text{SnH}_4$ возрастают $T_{\text{пл.}}$ и $T_{\text{кип.}}$ (рост межмолекулярного взаимодействия)
- С ростом R атома энергия связи $\text{Э} - \text{Н}$ постепенно убывает, падает термическая устойчивость
- PbH_4 практически не охарактеризован
- С несет частичный заряд $-\delta$ (Н в ряду напряжения — между С и остальными элементами IVА группы), у остальных — $+\delta$

Водородные соединения

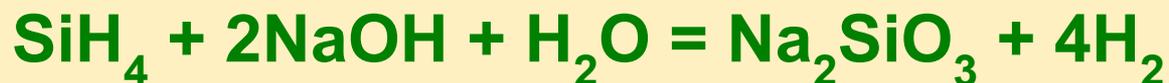
- Возрастание атомного радиуса сверху вниз создает возможность повышения к.ч. и образования промежуточных соединений
- Реакционная способность существенно выше, чем у алканов
- Центральный атом в силане, германе и станнane необычайно чувствителен к нуклеофильной атаке

Водородные соединения

- Хлорирование SiH_4 и SnH_4 интенсивно протекает и в темноте, метана – на свету



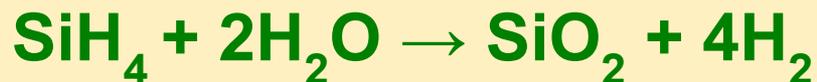
- CH_4 устойчив к гидролизу, а SiH_4 и GeH_4 взаим. (ускорение гидролиза щелочами)



- Силан, герман, станнан – сильные восстановители



- При замещении H на металл — карбиды, силициды, германиды, станниды и плюмбиды

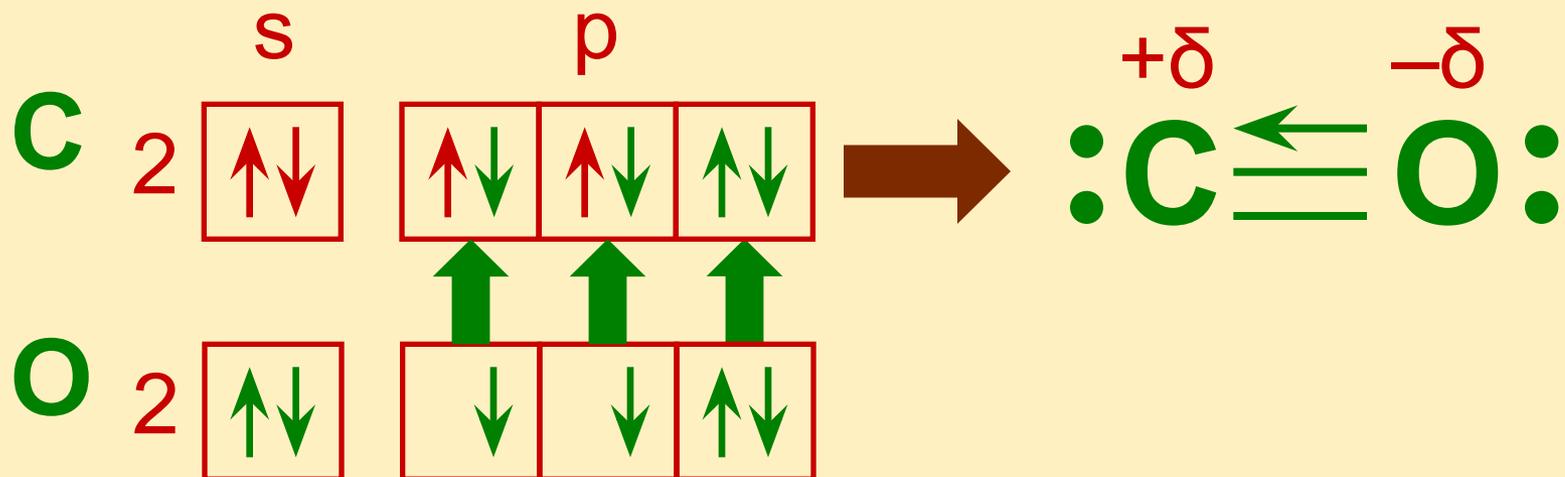


Кислородные соединения

- Элементы IVA группы проявляют степени окисления +2 и +4
- CO и CO₂, неустойчивый C₃O₂ (O = C = Ċ = C = O) (дегидратация малоновой кислоты), C₅O₂
- Получен эпоксид фуллерена C₆₀O

Кислородные соединения - CO

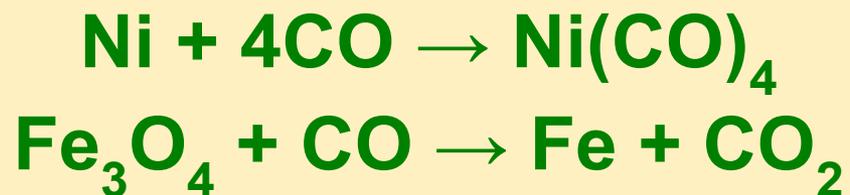
- CO – тройная связь, третья по донорно-акцепторному механизму



- Изоэлектронна N_2 но ее энергия связи выше

Кислородные соединения - CO

- Молекула CO диамагнитна. Сочетает свойства донора и акцептора (наличие e- пары на связывающей 3σ молекулярной орбитали и 2 вакантные 2π-орбитали)
- Карбонилы



Восстановитель!

Кислородные соединения - CO

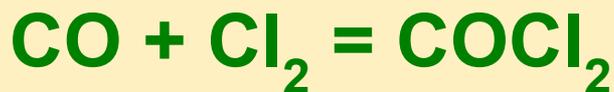
- Это несолеобразующий оксид, формиаты образуются при 100–130°C, $p = 5$ атм с расплавленными щелочами:



- Обладает восстановительными свойствами:



- В присутствии катализатора – разрыв тройной связи:



катализатор
– активированный уголь

фосген
(дихлорид карбонила)

Кислородные соединения – CO₂

- O = C = O - линейная молекула
- 2σ – связи C – O образованы sp-гибридизированной орбиталью атома C и 2P_z-орбиталями атомов кислорода. Не участвующие в sp-гибридизации 2P_x- и 2P_y-орбитали C перекрываются с аналогичными орбиталями атомов O. При этом образуются две π-орбитали расположенные во взаимно перпендикулярных областях

Кислородные соединения – CO₂

- Молекула неполярная => мало растворим в H₂O
- Химически инертен, высокая энергия связи
- С сильными восстановителями – проявляет окислительные свойства при высоких *T*:



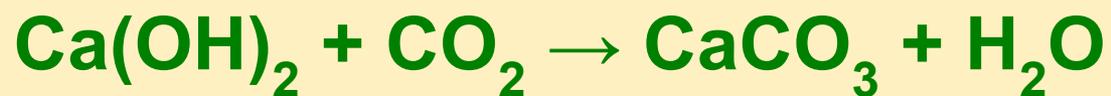
уголь



- зажженный на воздухе **Mg** продолжает гореть и в углекислом газе

Кислородные соединения – CO₂

- Кислотный оксид:



Кислородные соединения – H_2CO_3

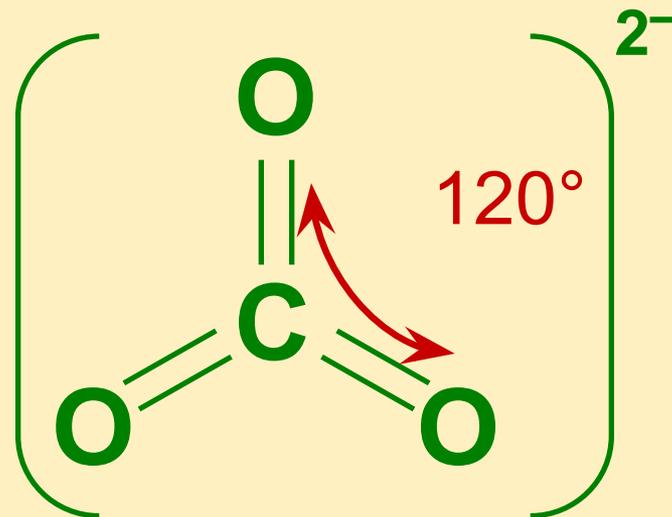
- H_2CO_3 – слабая и неустойчивая кислота, в свободном виде из водных растворов выделить нельзя. В отсутствие H_2O относительно устойчива
- Соли – карбонаты
- Устойчивы только карбонаты щелочных металлов, они плавятся без разложения



Кислородные соединения – H_2CO_3

- CO_3^{2-} – правильный треугольник

sp^2 – гибридизации (3 гибридные орбитали атома **C** участвуют в образовании σ -ковалентные связи с тремя атомами кислорода).
Оставшаяся p -орбиталь, перпендикулярная плоскости треугольника, перекрывается с аналогичной орбиталью каждого атома кислорода, что приводит к образованию делокализованной системы π -связей. В результате кратность связи повышается до 1,33



Кислородосодержащие кислоты и соли



- $K^I_D = 4 \cdot 10^{-7}$, $K^{II}_D = 5 \cdot 10^{-11}$
- Все карбонаты гидролизуются по аниону

$$K_\Gamma = K_W / K_D \quad \text{измеряя pH}$$



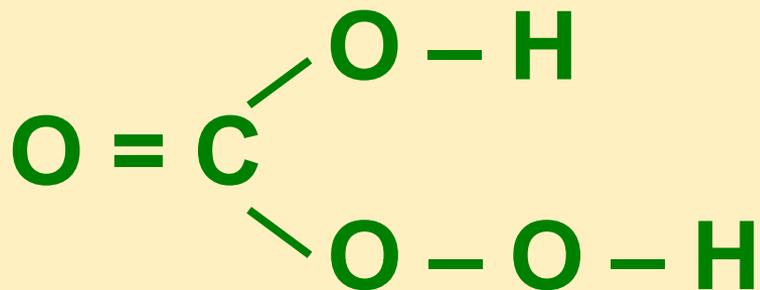
- $\text{CaCO}_3 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{ZnCO}_3 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$



- $K^I_D = 10^{-3}$

Кислородосодержащие кислоты и соли

- Пероксомоноугольная H_2CO_4

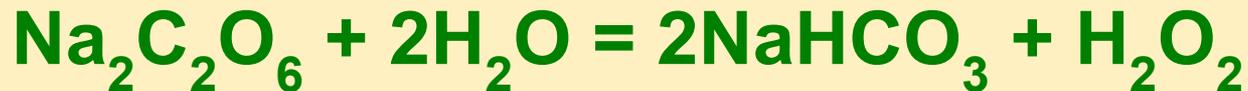


- Пероксодиугольная $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$

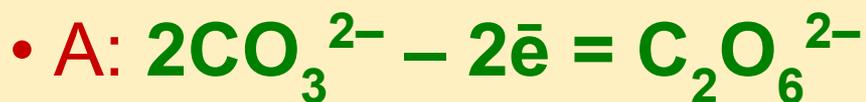


Неизвестны в свободном состоянии

Кислородосодержащие кислоты и соли



- Получают пероксокарбонаты анодным окислением карбонатов



- Они сильные окислители:

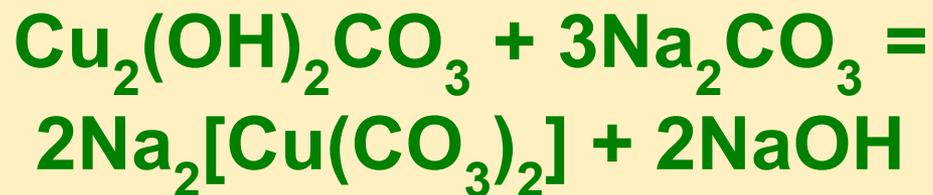


- Для пероксомоноугольной:



Кислородные соединения – H_2CO_3

- Донорные свойства CO_3^{2-} – в реакциях образования комплексов с переходными металлами, когда химическая связь – за счет вакантных d -орбиталей **Me** и p -электронов карбонат-иона:



Кислородные соединения Si

- От **C** к **Si** уменьшается прочность кратной связи **Э – O** и увеличивается прочность одинарной σ -связи. Рост ионной составляющей химической связи – кроме этого
- **SiO**

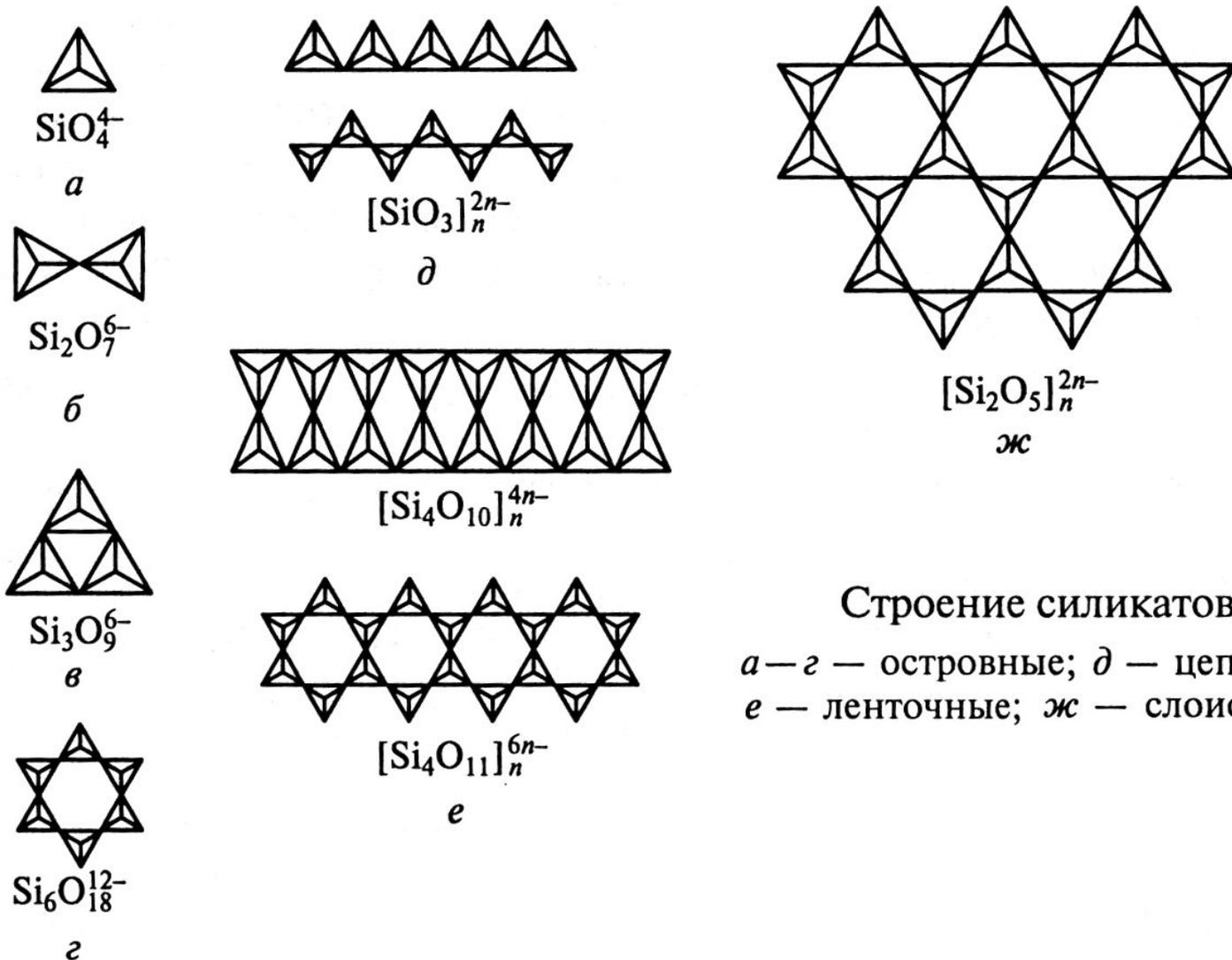


пары
монооксида

Кислородные соединения Si

- SiO_2 – при обычных температурах и давлениях – кварц, тридимит, кристобалит
- Все построены из тетраэдров SiO_4 , соединенных с соседними тетраэдрами всеми 4 атомами кислорода в трехмерные решетки
- Взаимное расположение в кристаллических модификациях различное
- α - и β -формы отличаются углами поворота тетраэдров относительно друг друга и небольшим смещением атомов

Кислородные соединения Si



Строение силикатов:

a — *г* — островные; *д* — цепные;
е — ленточные; *ж* — слоистые

Кислородные соединения Si

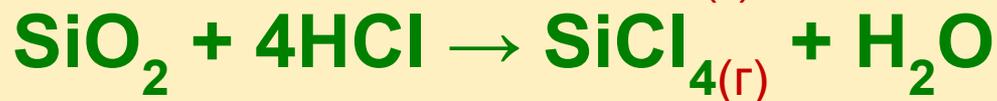
- Взаимные переходы между различными модификациями SiO_2 требуют разрыва связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и их перестройки по другому пространственному мотиву и протекают медленно даже при высоких t°



- Избыток восстановителя:

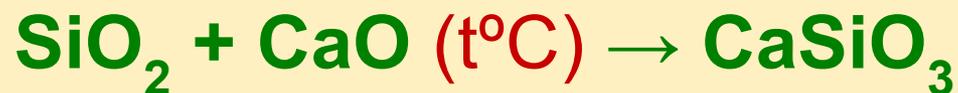


- Газообразный F_2 :



Кислородные соединения Si

- SiO_2 проявляет кислотные свойства с растворами и расплавами щелочей, основными оксидами и карбонатами:



- Все формы SiO_2 устойчивы к воздействию кислот, но растворяются (кроме стишовита) в HF:



- SiO_2 – ангидрид кремниевых кислот

Кислородные соединения Si

- H_4SiO_4 – не выделена, т.к. при концентрировании претерпевает поликонденсацию. Слабая кислота



- В растворах: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - орто-, H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - мета, есть и другие

Кислородные соединения Si

- В H_2O растворимы только силикаты щелочных металлов и аммония, в растворе гидролизуются, формально:



- фактически смесь полисиликатов, при подкислении образуются золи. При нагревании или старении переходят в гели поликремниевых кислот переменного состава
- Метасиликат **Na**:



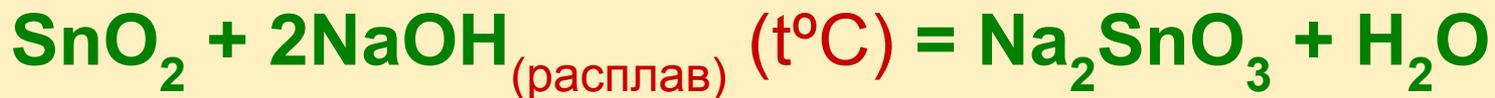
(сплавление с содой)

Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Сверху вниз с увеличением размера Э⁺⁴ их к.ч. в ряду диоксидов и других кислородных соединений возрастают от 4 до 6, понижается прочность связи Э – О, ослабевают кислотные и усиливаются основные свойства
- SiO₂ и CO₂ – кислотные, GeO₂, SnO₂ и PbO₂ – амфотерные, для PbO₂ преобладают основные свойства
- PbO₂ – сильный окислитель, единственный из диоксидов IV группы не может быть получен при окислении Pb кислородом

Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- GeO_2 – окисление $\text{Ge} + \text{O}_2$ или обезвоживание гидратов. Много аналогий с SiO_2 . Амфотерен с преобладанием кислотных свойств. Но существуют соли $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ge}(\text{ClO}_4)_4$, не имеющие аналогов в химии Si – более выраженный металлический характер
- SnO_2 – структура типа рутила, амфотерен с преобладанием основных свойств, не растворим в H_2O и разбавленных растворах кислот и щелочей



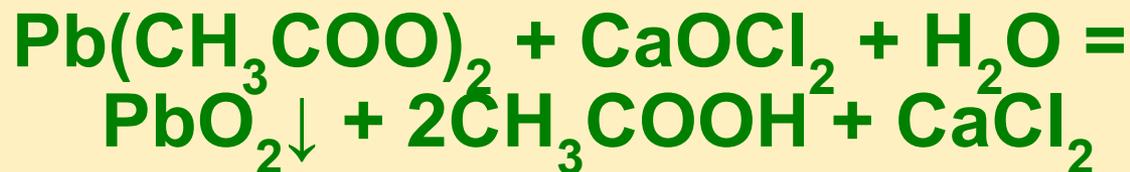
- При обработке водой станната Na – $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Диоксиды GeO_2 , SnO_2 обладают слабыми окислительными свойствами



- PbO_2 – электролиз или окисление растворимых солей Pb(II) сильными окислителями



Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- В H_2O , разбавленных кислотах HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и щелочах не растворяются. С концентрированными кислотами – сильный окислитель:



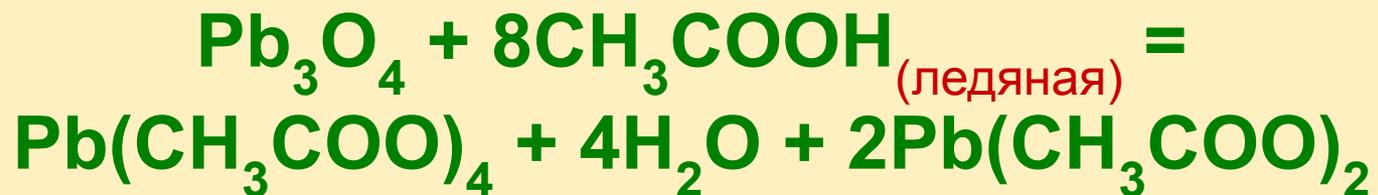
- Способен окислять воду до кислорода. С концентрированными растворами щелочей может образовывать $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ гексагидроксоплюмбат-ионы

Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Еще известны смешанные оксиды Sn_3O_4 , Pb_3O_4



- В нем присутствуют Pb^{+2} и Pb^{+4} , это можно доказать



Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Состав высших гидрооксидов не соответствует $H_2ЭO_3$ или $Э(OH)_4$. Это $ЭO_2 \cdot xH_2O$
- Свойства определяются количеством присоединенной H_2O
- Для **Ge** и **Sn** амфотерны, образуют анионные: $Me_2^{+1}Э^{+4}O_3$, $Me_2^{+1}[Э^{+4}(OH)_6]$ и катионные $Э^{+4}(SO_4)_2$, $Э^{+4}(CH_3COO)_4$ формы
- Анионные: Na_2GeO_3 , K_4GeO_4 – германаты, Na_2SnO_3 , Ca_2PbO_4 – станнаты и плумбаты
- Катионные: $Sn(SO_4)_2$, $Sn(NO_3)_4$, $Pb(CH_3COO)_4$

Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Получают сплавлением



Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- При гидролизе SnCl_4 в присутствии NH_3 образуется гидрат $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Свежеполученный осадок (α -оловянная кислота) растворяется в кислотах и щелочах
- После стояния или слабого нагрева – образуется β -оловянная кислота, растворимая только в расплавленных щелочах. Пониженная реакционная способность β -кислоты объясняется процессами поликонденсации, уменьшением числа активных OH -групп и образованием прочных связей $\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}$

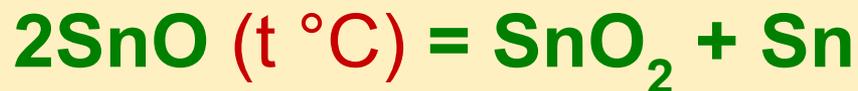
Соединения Э(II)

- Все элементы в степени окисления +2 обладают неподеленной электронной парой, которая обуславливает их стереохимию и донорные свойства
- Э(II) являются восстановителями, от **Si** к **Pb** восстановительная способность убывает. Растет термическая устойчивость и основные свойства

Оксиды (II)

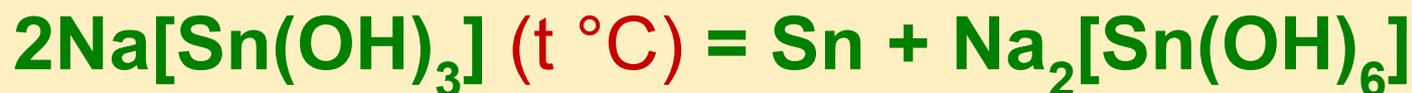


- Склонен к диспропорционированию, на воздухе медленно окисляется до GeO_2
- Sn(II) и Pb(II) – термическое разложение солей или гидратированных оксидов (II) без воздуха



Оксиды (II)

- **SnO** имеет несколько кристаллических модификаций. Это типичное амфотерное соединение. В к-тах – соли и комплексы **Sn(II)**, в щелочах – **[Sn(OH)₃]⁻**
- Гидроксостаннаты (II) диспропорционируют



поэтому при растворении **Me** горячей щелочи образуются производные (IV)



Оксиды (II)

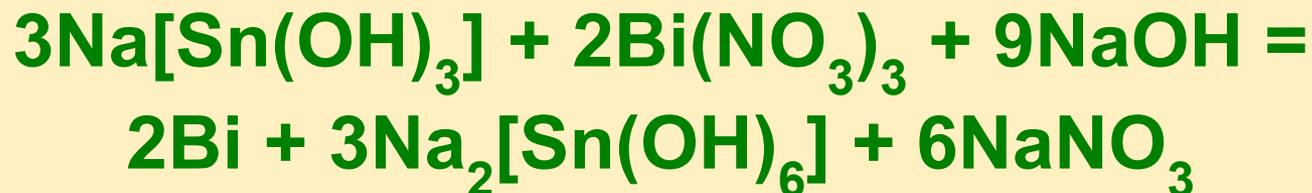
- Для **PbO** – кристаллические формы: красная тетрагональная (глет) и желтая ромбическая (массикот)



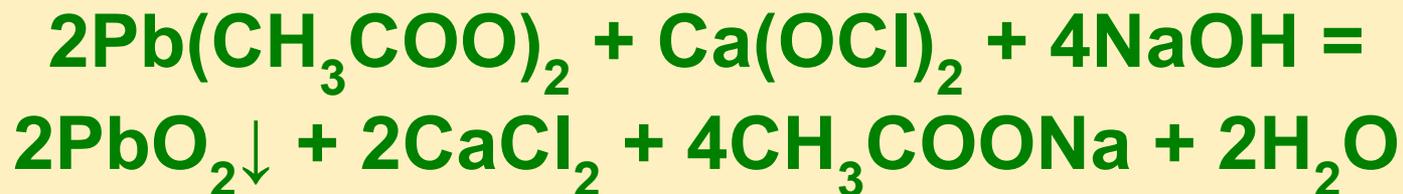
- Проявляет основные свойства, однако, в концентрированных растворах щелочей растворяется – $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{4-}$
- Водные растворы солей **Pb** более устойчивы к гидролизу и окислению, чем растворы аналогичных солей **Sn(II)**

Оксиды (II)

- Восстановительные свойства соединений слабеют в рядах **Ge(II) – Sn(II) – Pb(II)**
- **Ge(II)** и **Sn(II)** в растворах – сильные восстановители

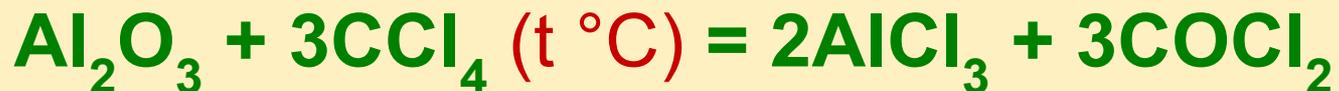


- Соединения **Pb(II)** – только в присутствии сильных окислителей проявляют восстановительные свойства:



Галогениды

- Типа CHal_4 – для всех галогенов, неполярные соединения, тетраэдрические молекулы
- CCl_4 – не смешивается с водой и не реагирует с ней при обычных условиях – валентная и координационная ненасыщенность



- SiHal_4 – координационные ненасыщенные, поэтому гидролизуются (кроме SiF_4) с выделением $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Галогениды

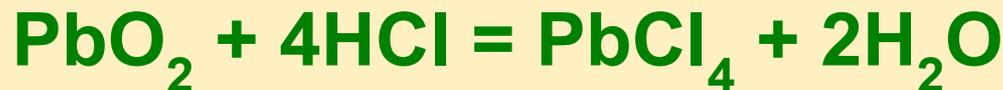


- Частично гидролизуется, а частично реагирует с выделением HF



сил. восстановитель

- При взаимодействии с Hal – GeHal_4 , SnHal_4 , но PbHal_2
- ЭHal_2 – для Ge и Sn. PbHal_2 (кроме PbBr_4 и PbI_4)

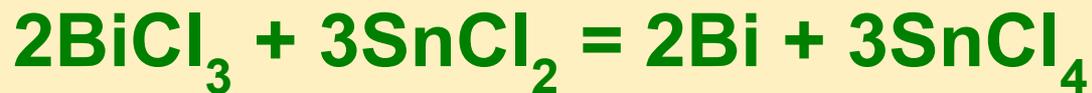


Галогениды

- Дигалогениды диспропорционируют



- SnCl_2 – не диспропорционирует, но является сильным восстановителем



- Дигалогениды **Pb** – типичные соли

Галогениды

- Изменение стабильности 2-х степеней окисления:
- **Si** – диспропорционируют и **SiO**, и **SiHal₂**
- **Ge** – **GeO** не диспропорционирует, а **GeHal₂** диспропорционирует
- **Sn** – **SnO** и **SnHal₂** не диспропорционируют, но восстановители
- **Pb** – **PbO** и **PbHal₂** устойчивы

Галогениды

- Э^{+4} – основные свойства выражены слабо, ЭHal_4 склонны к глубокому гидролизу

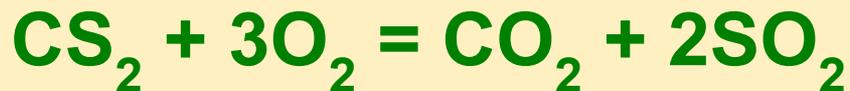


- Их только формально можно рассматривать как соли слабого основания и сильной кислоты, а вообще, они координационно ненасыщенны, льюисовы кислоты, склонны к комплексообразованию



- Для **Ge** – фторокомплексы, **Sn** и **Pb** со всеми **Hal**, в том числе и $\text{H}_2[\text{PbI}_6]$

Соединения с другими неМе



sp-гибридизация

- Проявляет кислотные свойства:

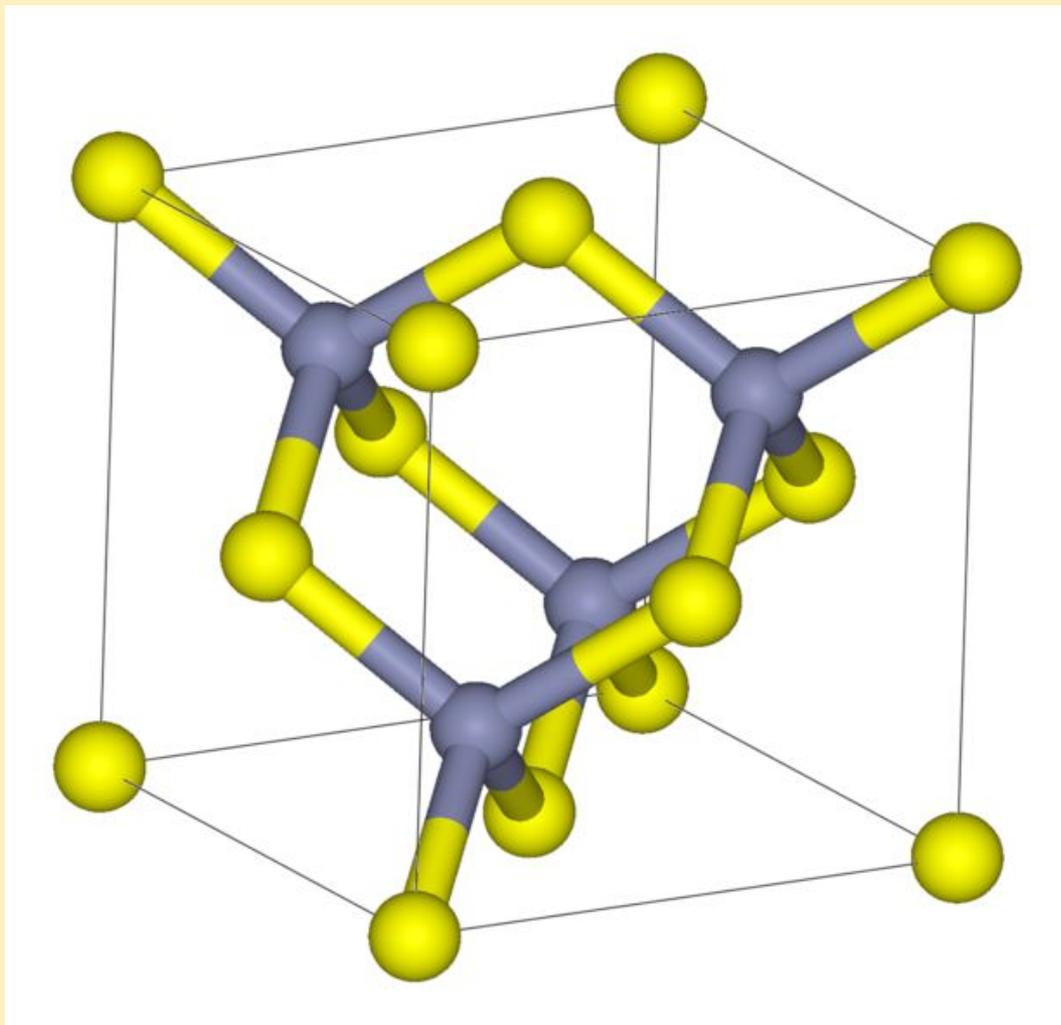


тиоугольная
кислота



Соединения с другими неМе

- SiC – карборунд



Соединения с азотом

- электрическая дуга – $(\text{CN})_2$
- Здесь нечетное число вал. электронов
- $\cdot\text{C} \equiv \text{N}$: мономер $(\text{CN})_2$ дициан
- Делокализованные π -связи между атомами в линейной молекуле



- По хим. свойствам напоминают Hal_2



циановодородная

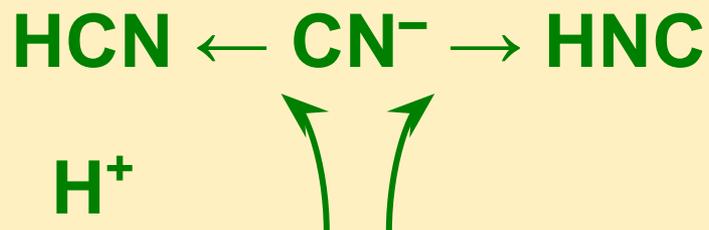
циановая

Соединения с азотом

- Существуют смешанные галогенцианы



- Таутомерия (динамическое равновесие между всеми изомерами)

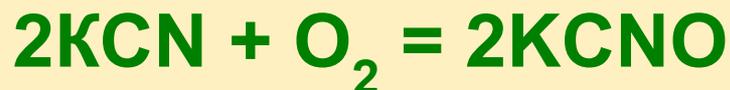


Соединения с азотом

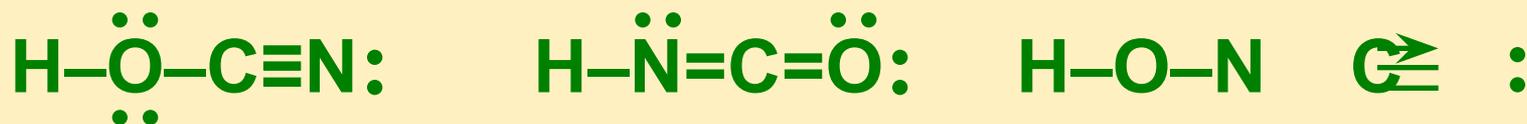
- CN^- – изоэлектронен N_2 (прочность, донорная активность)



- Формальная степень окисления C^{+2} , легко окисляется:



Соединения с азотом



циановая

изоциановая

гремучая

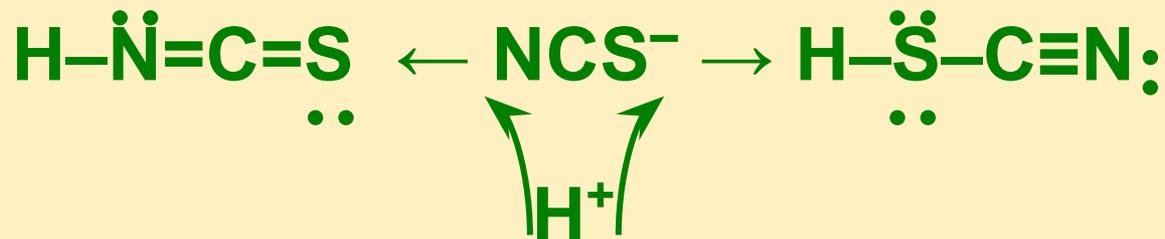
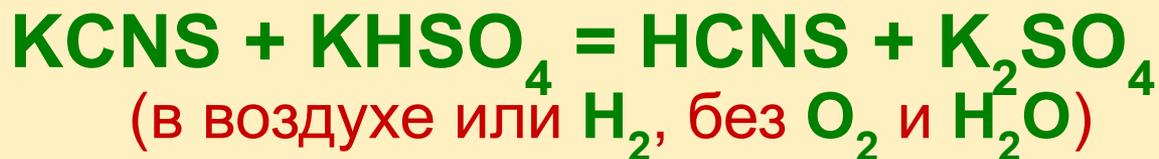


- 3-я форма содержит 4-х ковалентный азот и 3-х ковалентный углерод. Ни в одной из форм **H** не связан с **C**! Соли гремучей кислоты – фульминаты. Это вещества, взрывающиеся от удара (детонаторы)

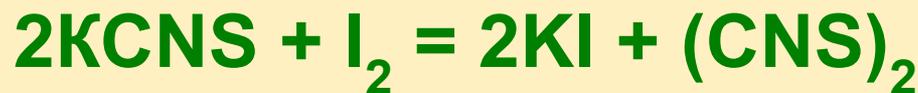


Роданиды

- Me^1CNS – производные тиоциановой (родановой) кислоты HCNS



- Ни в одном из них **H** не связан с **C**! Водный р-р – родановодородная – сильная к-та:



тиоциан
или родан

