



# **p-Элементы IV группы**

**C, Si, Ge, Sn, Pb**

# Атомные характеристики

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Вал. эл-ны	$2s^2 2p^2$	$ns^2 np^2 nd^0$			
$R_{ат}$ , нм	0.077	0.117	0.139	0.158	0.175
I, эВ	11.3	8.2	7.9	7.3	7.4
ЭО	2.5	1.8	2.0	1.7	1.6

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



**неметаллы**
**полупровод.**
**металлы**

# Степени окисления

C -4, +2, +4, (-4 ÷ +4)

Si -4, +2, +4

Ge -4, +2, +4

Sn -4, +2, +4

Pb -4, +2, +4

# Алмаз - С



# Кальцит - $\text{CaCO}_3$



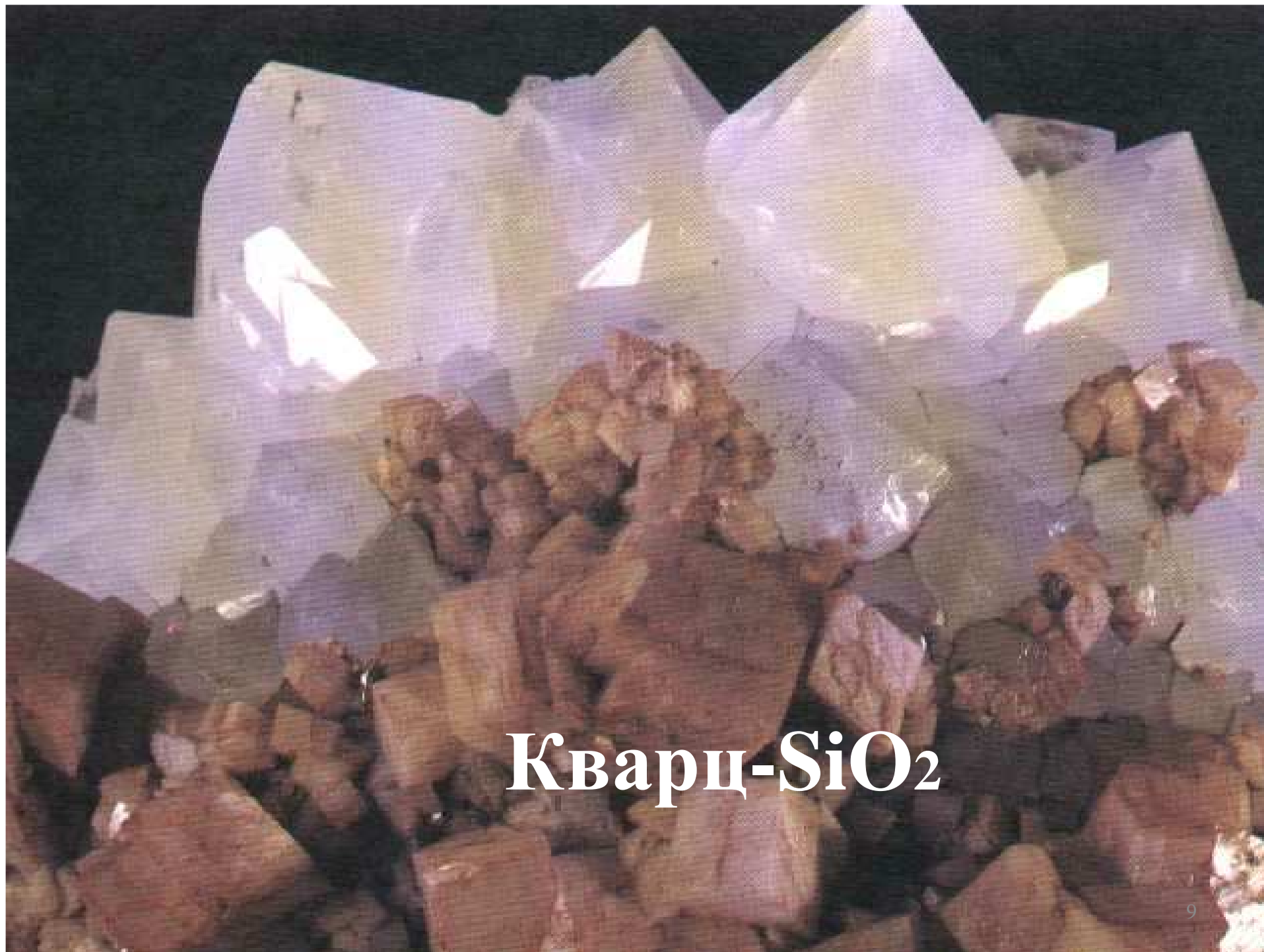
Аметист- $\text{SiO}_2$



# Кварц-SiO<sub>2</sub>



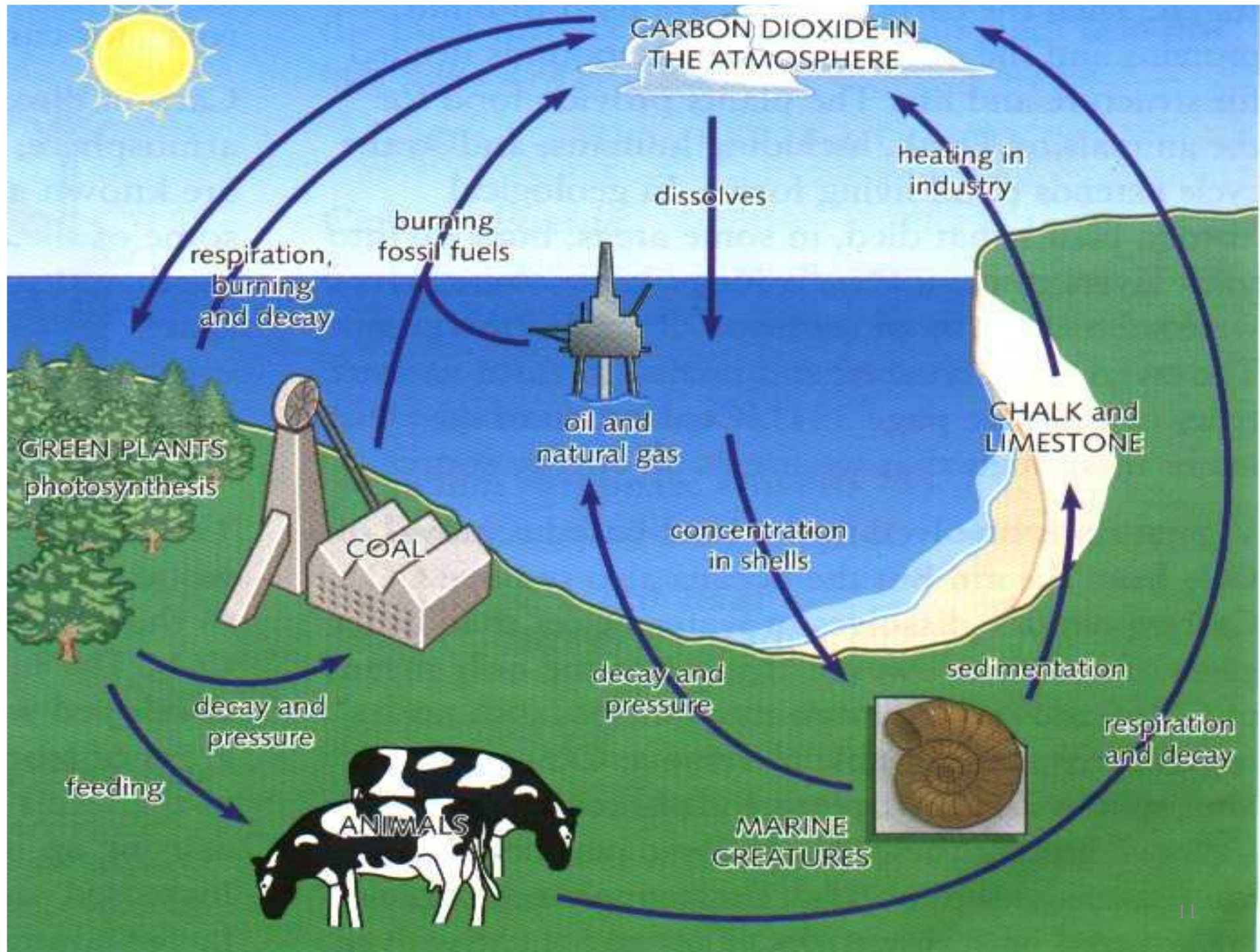




Кварц-SiO<sub>2</sub>

# Опал - $\text{SiO}_2$

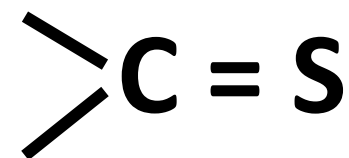
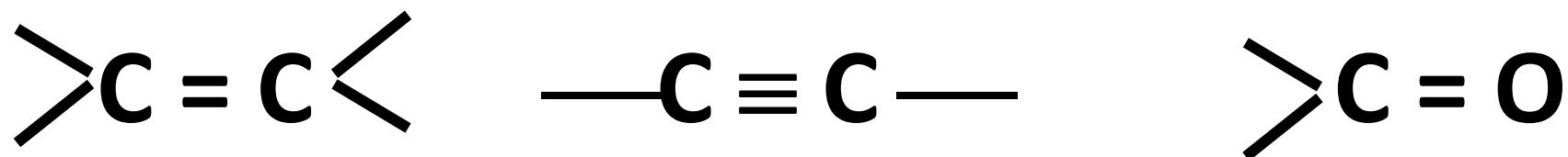






# Химсвязи углерода

Для углерода характерны кратные связи ( $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизация):



# Простые вещества

- **Si** и **Ge** - **атомные** кристаллические решетки, подобные **алмазу**
- **Sn** - две модификации:
- $\alpha$  - **Sn** – **неметалл**, ковал. связи
- $\beta$  - **Sn** - **металлическая структура**
- **Pb** - **металлическая структура**

# Физические свойства

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
▸ $t^{\circ}$ пл.	>3550	1410	937	232	327
▸ $t^{\circ}$ кип.	4827	2355	2830	2270	1744
▸ $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,26гр 3,52алмаз	2,33	5,3	5,8мет 7,3алмаз	11,34

# Химические свойства

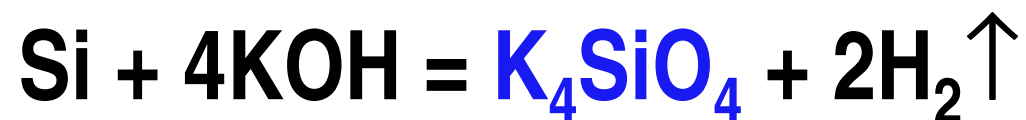
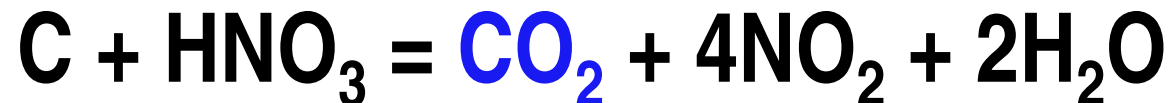


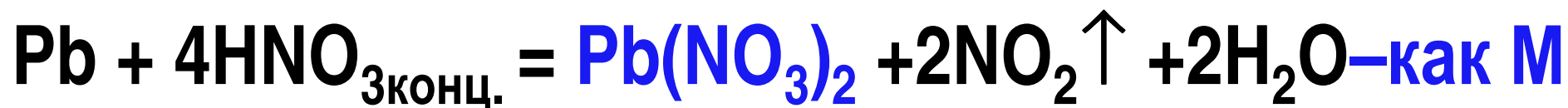
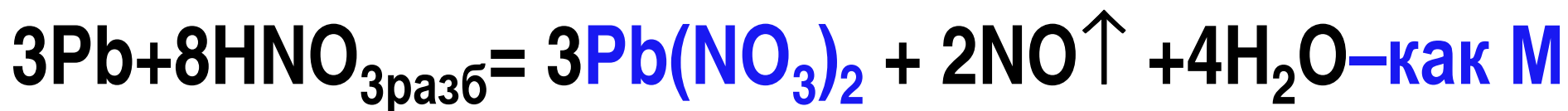
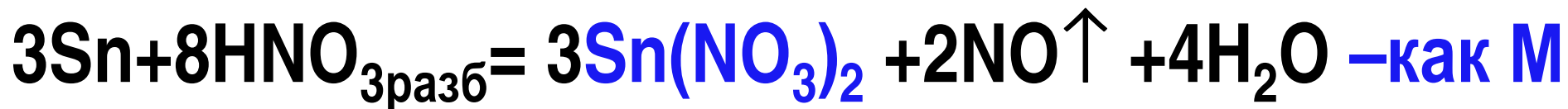
# Реакции с простыми веществами

- Все простые вещества инертны при обычных условиях, реагируют только с  $F_2$
- **C** при нагревании реагирует с  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S$ ,  $H_2$ (кат).
- **C** – активированный уголь - адсорбент
- **Si, Ge, Sn, Pb** реагируют при  $t$  с  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S$ , а с др. неметаллами и металлами – при сплавлении ( $ЭO$ ,  $ЭO_2$ ,  $ЭCl_2$ ,  $ЭCl_4$ ,  $M_4Э$ , ...  $MЭ$ , ...)

# Реакции с кислотами, щелочами и водой

Как неметаллы - восстановители:

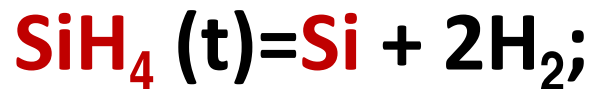
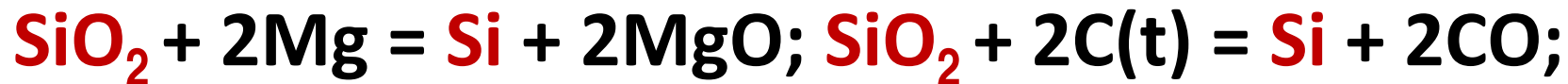




**M**

# Получение

- **Алмаз** – из графита при  $t \sim 2000 \text{ K}$ ,  $p \sim 6 \text{ ГПа}$  **с кат.**  
**Актив. уголь** - разложением орг.соединений без доступа кислорода.



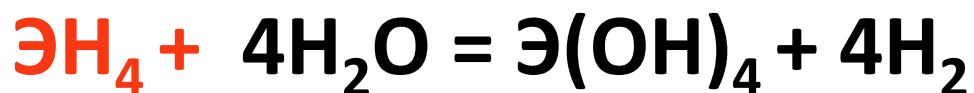
# Бинарные соединения

	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>	GeH <sub>4</sub>	SnH <sub>4</sub>	PbH <sub>4</sub>
С.О. Э	-4	+4	+4	+4	+4
$\Delta_f G^\circ$ , кДж/М	-50,8	57,2	120	190	280

метан, силан, герман, станнан, плюмбан

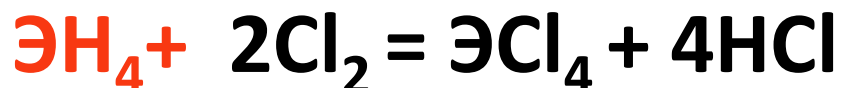
Молекулы **не** полярны, газы;

CH<sub>4</sub> с водой не реагирует ;

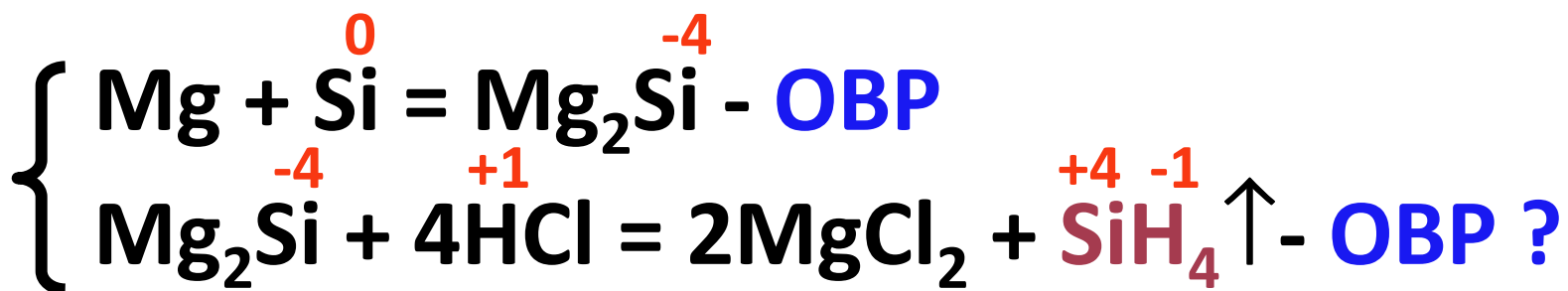
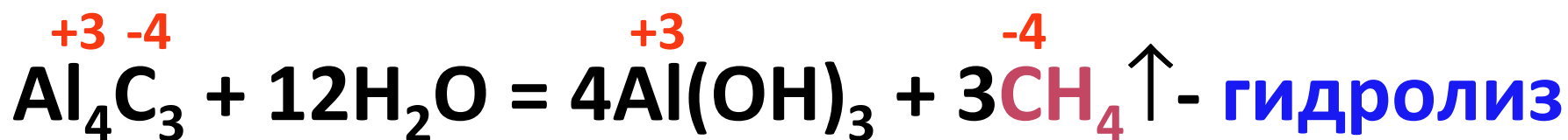
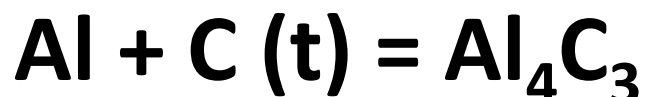


устойчивость **уменьшается** →

Активность **возрастает** →



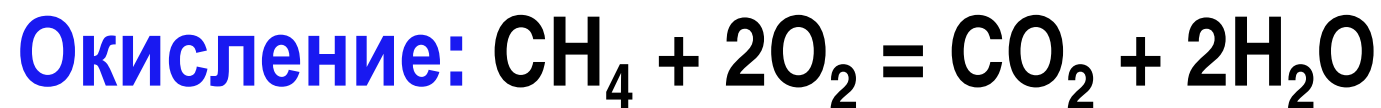
# Получение



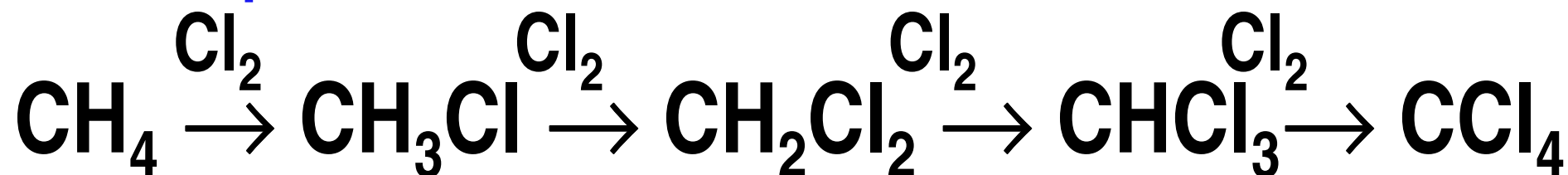
подобно получают  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{PbH}_4$

# Химические свойства

- **CH<sub>4</sub>** - химически инертен (E<sub>a</sub> !)



**Замещение:**

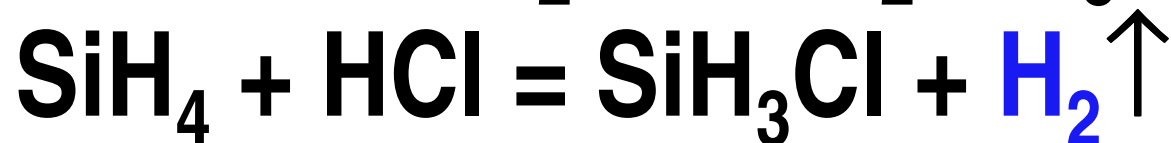
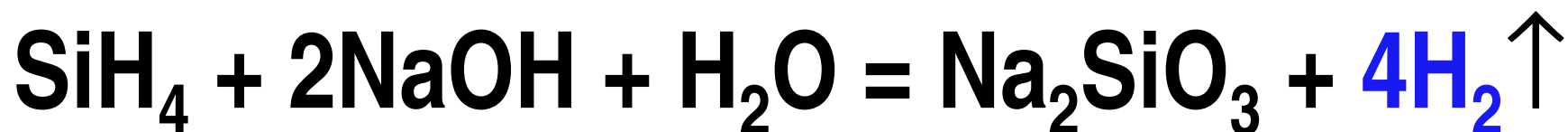
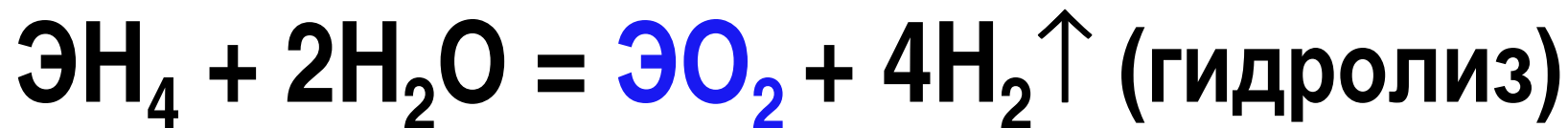
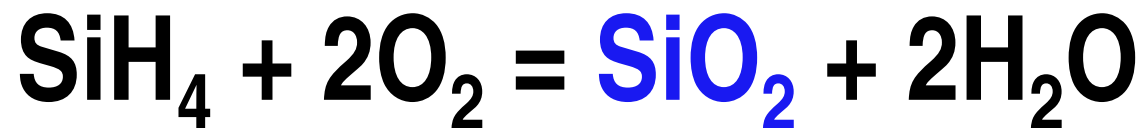




рост восстановительной активности

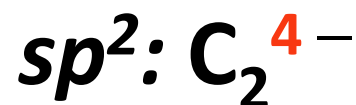
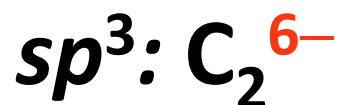
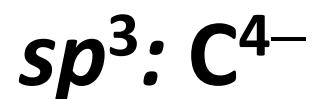
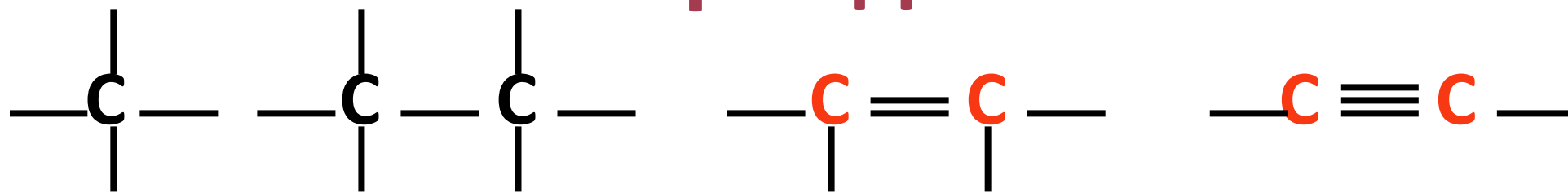
высокая реакционная способность

**SiH<sub>4</sub>** - самовоспламеняется на воздухе





# Карбиды

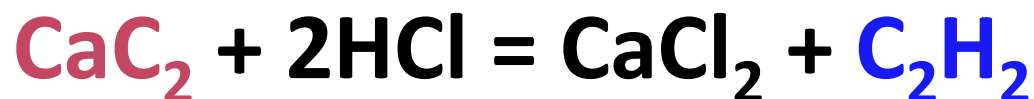
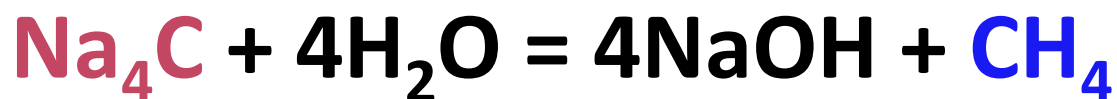


карбиды делят на ионные, ковалентные и металлические

Ионные  
активны

{ метаниды -  $Na_4C$ ,  $Mg_2C$ ,  $Al_4C_3$   
ацетилениды -  $Na_2C_2$ ,  $CaC_2$ ,  $ZnC_2$

Реагир. с  
кислотам  
и и водой



**Ковалентные карбиды (атомные) - SiC и B<sub>4</sub>C<sub>3</sub>**

Плучение:  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ ;  $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$

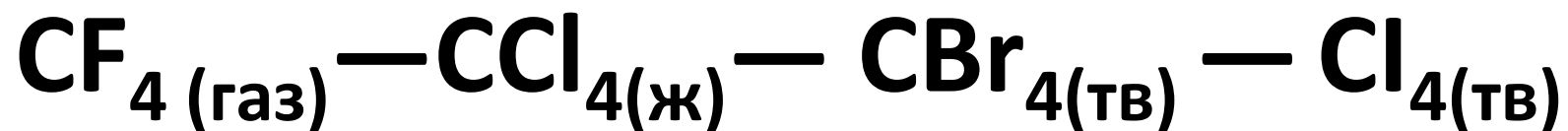
**SiC** (карборунд) и **B<sub>4</sub>C** - очень твердые, химически стойкие (не реаг. с к-ми, щелочами и ок-лями), используют как абразивные материалы

**Металлические карбиды** - V<sub>2</sub>C, TiC, ZrC, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>4</sub>C, WC, W<sub>2</sub>C и др. Получают из Э (t).

X-на нестехиометричность, твёрдые, химически **стойкие**, используют как конструкционные **материалы**

# Галогениды

- Известны все  $\text{ЭГ}_n$  кроме  $\text{СГ}_2$ ,  $\text{PbBr}_4$ ,  $\text{PbI}_4$
- $sp^3$  - гибридизация центр. атома тетрагалогенидов
- Структура молекулы - правильный тетраэдр
- Большинство  $\text{ЭГ}_4$  жидкости или тв. в-ва
- $\text{SnF}_4$  и  $\text{PbF}_4$  - солеобразные тв. вещества
- $\text{СГ}_4$  - химически инертны по отношению к воде, разб. щелочам и не образуют комплексов с галогенидами металлов(?).



**ХИМ. АКТИВНОСТЬ УВ-СЯ**



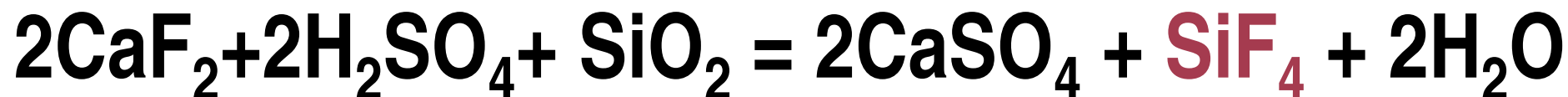
- $\text{CF}_4$  - фторирующий агент в орг. синтезе
- $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  - фреоны - летучие инертные соединения, не токсичны, не воспламеняются, устойчивы к коррозии (исп-т как хладоагенты в холодильных установках)

$(C_2F_4)_n$  – тефлон

$COCl_2$  - фосген - токсичный газ



• **Получение:**



• **Галогенангидриды:**

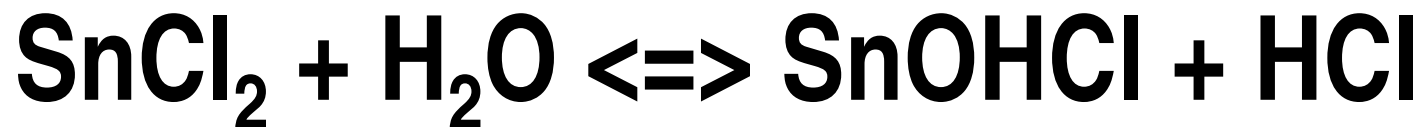


**Неустойчивы:**  $PbBr_4 = PbBr_2 + Br_2$

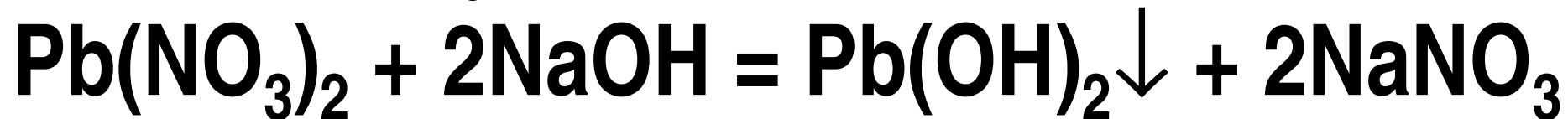


## В низкой с.о. +2

$\text{GeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  – соли **слаб. осн.**



- $\text{PbCl}_2$  - не гидролизуется из-за плохой растворимости; **гидроксиды – н.р.в. :**



- $\text{GeCl}_2$  и  $\text{SnCl}_2$  - сильные вос-ли (**написать п/р**):

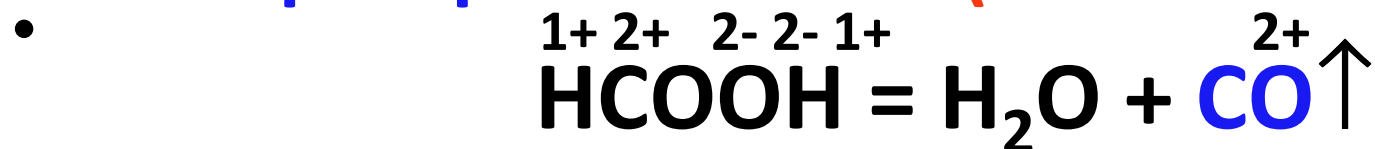


# Оксиды



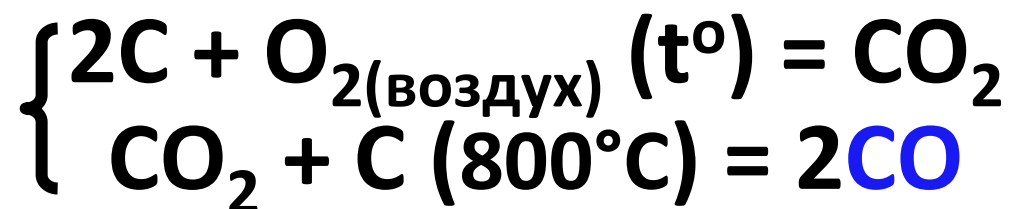
# Получение СО

- Лабораторный способ (ОВР? СО-ангидрид?):

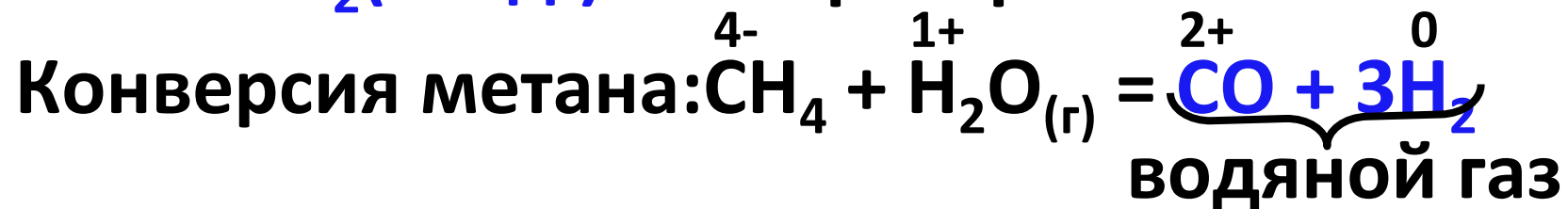


муравьиная к-та

- Промышленный способ:

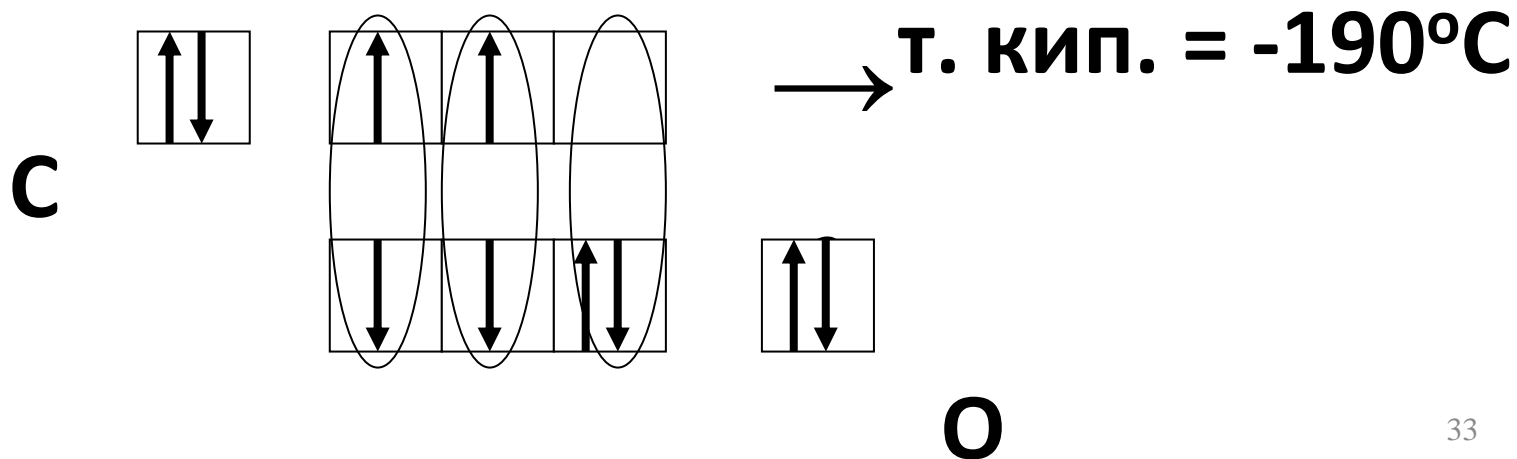


Смесь **СО + N<sub>2</sub>(возд.)** - генераторный газ

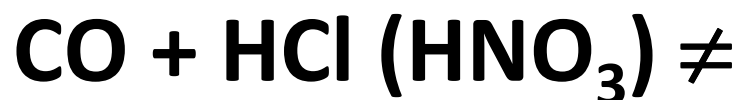




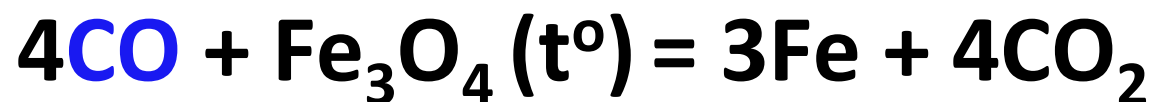
- **Строение и свойства CO**
- **CO** - монооксид углерода, угарный газ
- Согласно методам МО и ВС в молекуле CO тройная связь → по некоторым свойствам похож на азот (изоэлектронные молекулы)



**CO - несолеобразующий оксид**



**CO - восстановитель** (используют в металлургии, в органическом синтезе)



**Активность н.с. e- пары: Fe + CO = Fe(CO)<sub>5</sub>**

**пентакарбонил железа(0) – строение? - МВС**

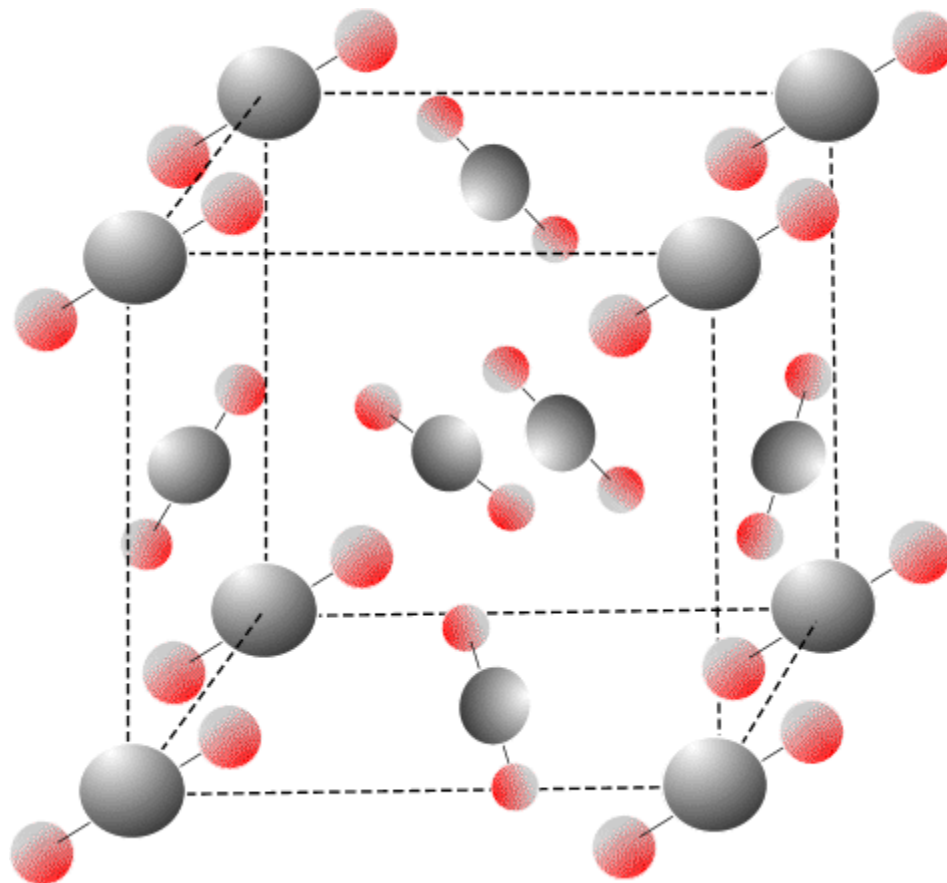
**CO<sub>2</sub>** - диоксид углерода, углекислый газ  
sp-гибридизация углерода (**2σ** + **2π** связи)



«Сухой лёд»

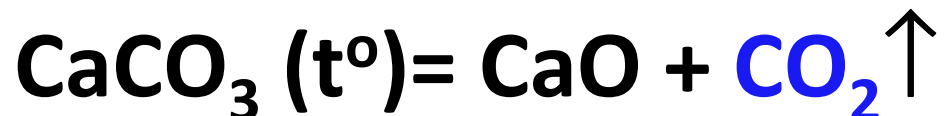
**В-в связи**

Плотнейшая  
упаковка



# Получение

- В промышленности:



- В лаборатории:



## Химические свойства

- $\text{CO}_2$  - слабо растворим в воде (~ 1л г. на 1 л ж.), проявляет **кислотные** св-ва:



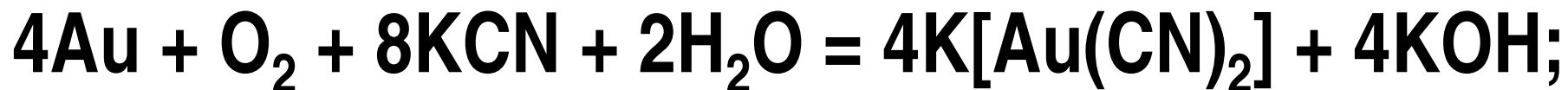
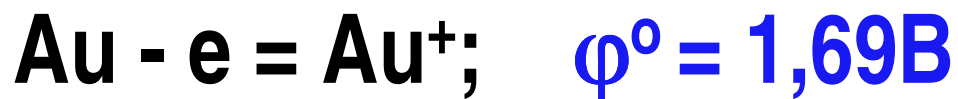
(в воде больш.часть – в виде  $\text{CO}_2$ )



# Частицы, изоэлектронные CO<sub>2</sub> и CO

- $\text{CN}_2^{2-}$  - цианамид ион
- $\text{H}_2\text{CN}_2$  - динитридокарбонат водорода
- $\text{CaCN}_2$  - цианамид кальция (азотное удобрение)-  $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow$
- $\text{NCO}^-$  - цианат -  $\text{NaCN} + \text{O}_2 \rightarrow$
- $\text{HNCO}$  - циановая к-та
- $\text{SCN}^-$  - роданид –  $\text{KCN} + \text{S} \rightarrow$ ;
- $\text{HSCN}$  - роданистоводородная к-та
- $\text{NH}_4\text{SCN}$ -роданид ам.:  $\text{NH}_3 + \text{CS}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$   
(кач. реактив на ионы  $\text{Fe}^{3+}$ )  $\rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$  –

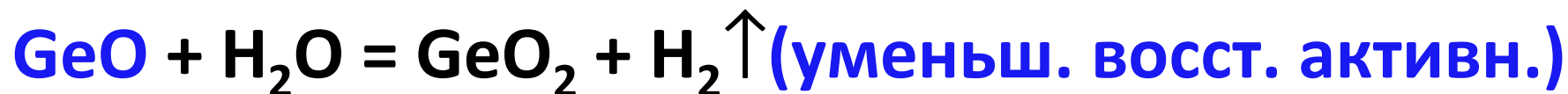
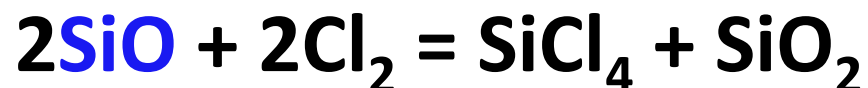
- $\text{CN}^-$  - частица, изоэлектронная CO, **цианид**
- $\text{HCN}$  - цианистый водород -  $\text{CO} + \text{NH}_3$  (t, кат)
- $\text{HCN}$  - водрый р-р - слабая к-та ( $= \text{CN}^- + \text{H}^+$ )
- $\text{CN}^-$  ( $:\text{C} \equiv \text{N}:$ ) - лиганд **сильного поля** при комплексообразовании -  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- Активность металлов **увеличивается** из-за комплексообразования с  $\text{CN}^-$  - ионом:



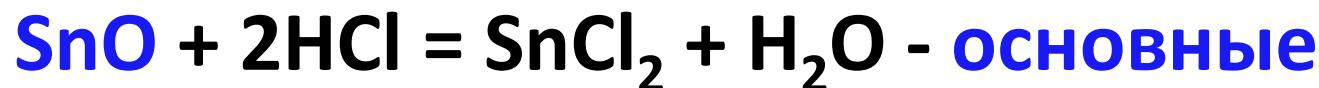
- **SiO** - существует только при выс.  $t^{\circ}$ -ре в газовой фазе, **диспропорционирует при охлаждении:**



**ЭО – восстановители:**



**Основные и кислотные св-ва:**



**SiO<sub>2</sub> - оксид кремния (IV), кремнезем**

**$\Delta G^{\circ}_f = -900$  кДж/моль**

**$t^{\circ}_{пл.} = 1725^{\circ}\text{C}$**

**Si - в  $sp^3$ -гибридизации (СВС?)**

**К.ч. = 4**

**Структура - полимерная крист. реш.**

**Аллотропные модификации:**

**573°**

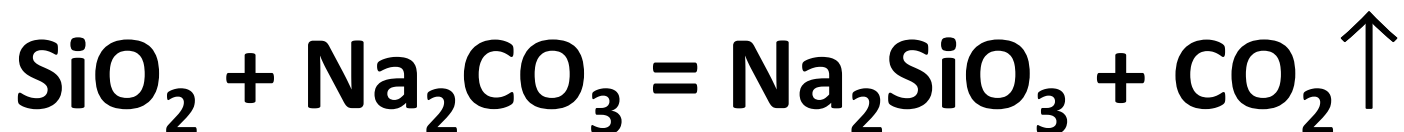
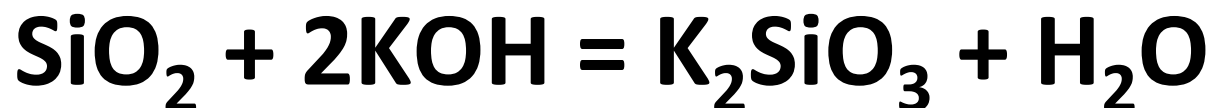
**867°**

**147°**

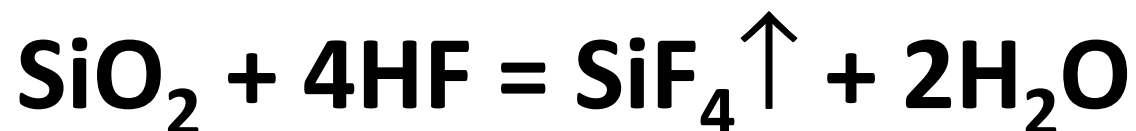
**$\alpha$ -кварц  $\Leftrightarrow$   $\beta$ -кварц  $\Leftrightarrow$  тридимит  $\Leftrightarrow$  кристобалит**



## Кислотный оксид:



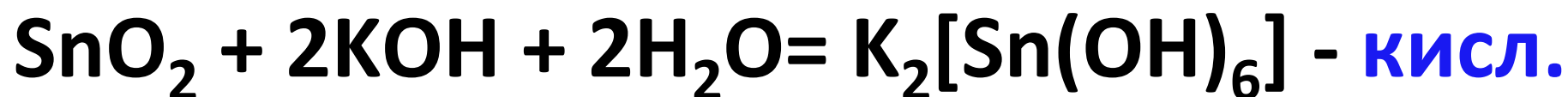
## X-но замещение 2F → O:



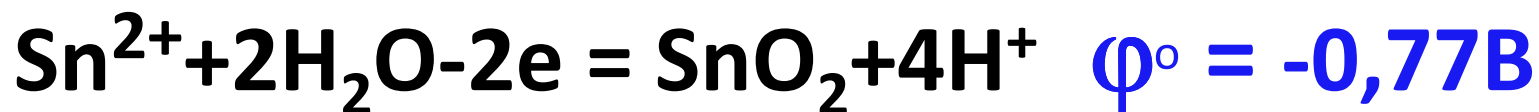
**Однако...:  $\text{SiO}_2 + \text{HCl} \neq$**

- **Кварцевое стекло** - это аморфная структура  $\text{SiO}_2$ , полученная при охлаждении его расплава.
- **Свойства кварцевого стекла:**
- пропускает УФ-лучи
- устойчиво к действию к-т и окислителей, но реагирует со щелочами:  $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Низкий к-т линейного расширения – выдерживает резкие перепады **T**

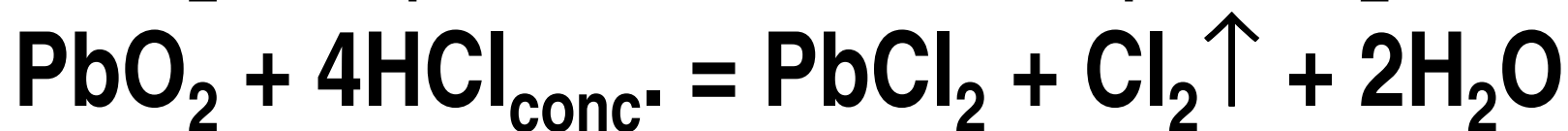
**Другие ЭО<sub>2</sub> слабо амфотерны:**



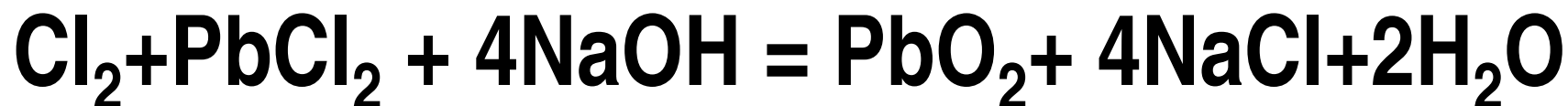
## ОВР:

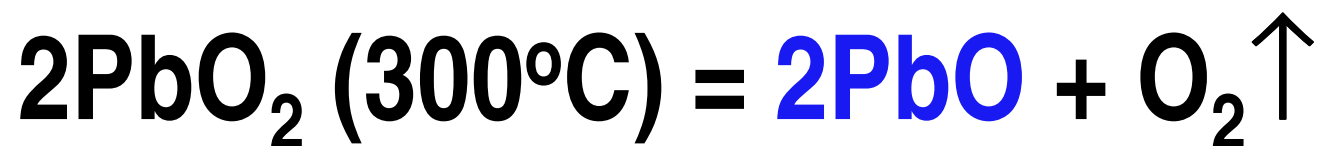
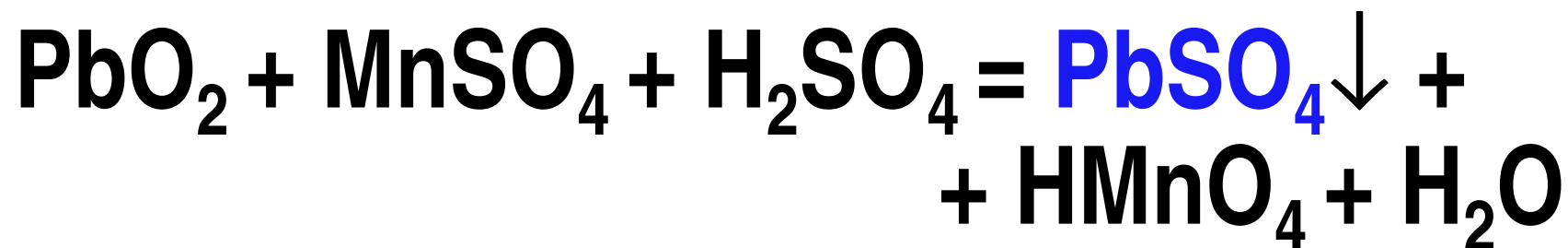


**PbO<sub>2</sub> - сильный окислитель:**



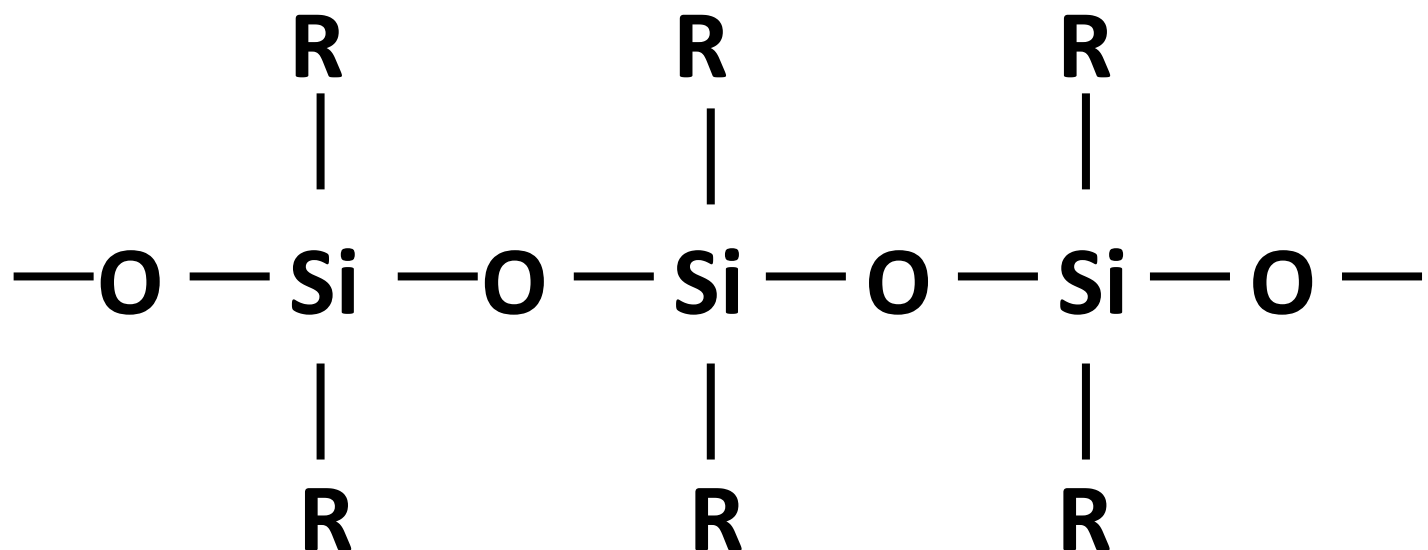
**Окислительная способность ↓ с ↑ pH:**





# Силиконы

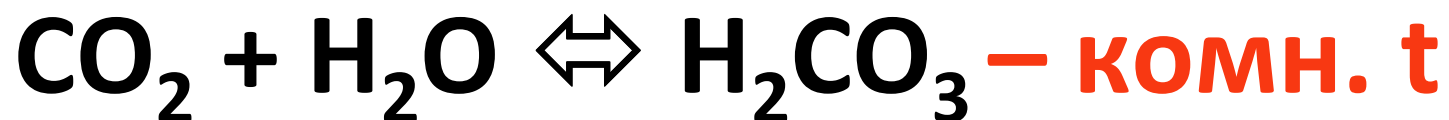
- Силиконы - **кремнийорганические** соединения полимерного строения



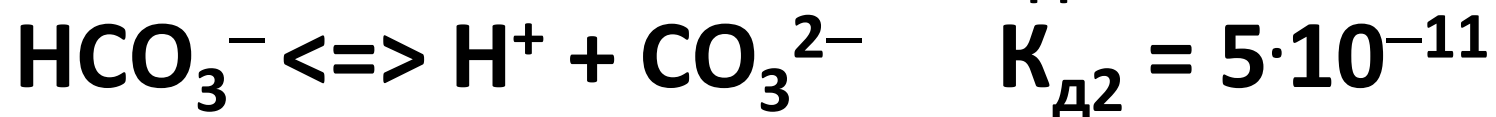
- Силиконы входят в состав термо- и морозоустойчивых красок, пластмасс и резины

# Угольная кислота

Нестойкая:

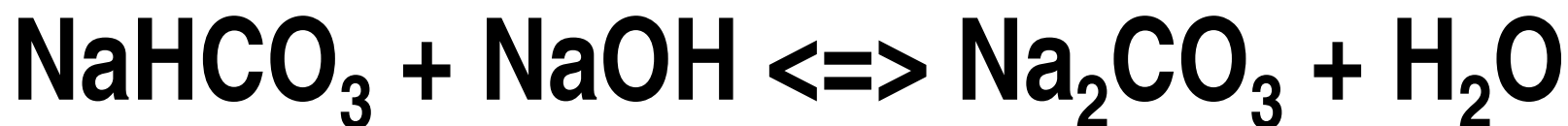
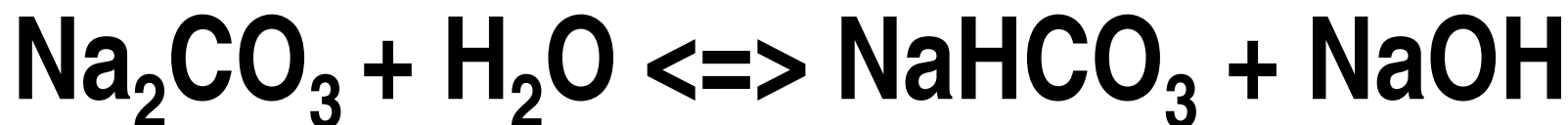
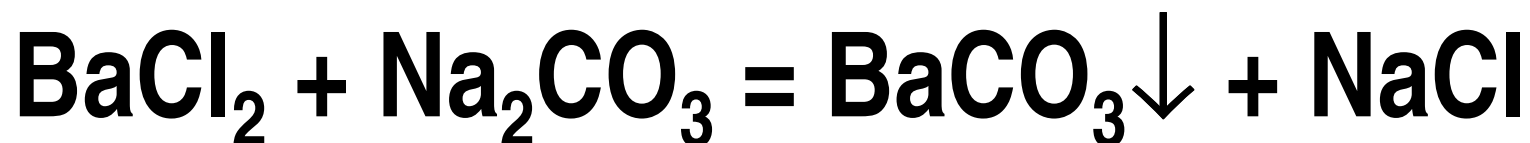


Слабый электролит:



(истинная  $K_{\text{д1}} \sim 10^{-4}$  т.к. большая часть растворённого оксида – в виде  $\text{CO}_2$ )

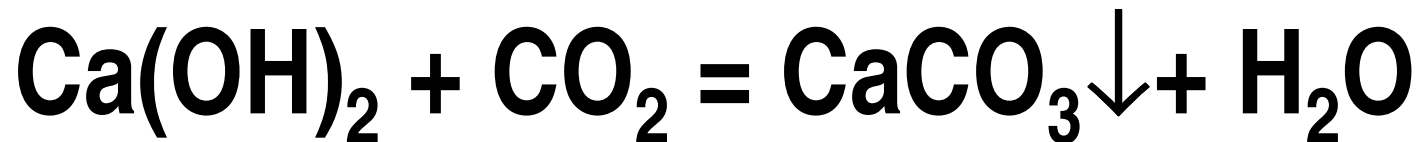
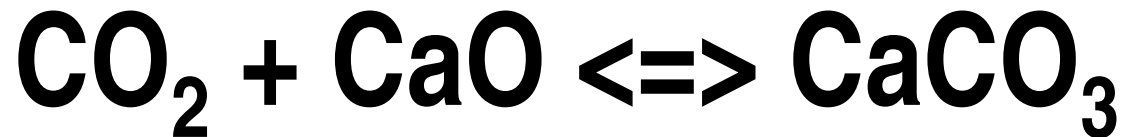
# Карбонаты и гидрокарбонаты



- Карбонаты металлов (кроме щелочных) в воде **нерастворимы**



- $\text{CaCO}_3$  - самый распространенный в природе **карбонат** (известняк, мел, мрамор, **кальцит ...**)



Гидрокарбонаты **растворимы** в воде, образуют **сталлактиты** и **сталлагмиты** (по р. \*)

- **Кислоты кремния**

- **$\text{SiO}_2$**  - ангидрид кремниевых кислот:

- **$\text{H}_2\text{SiO}_3$**  - метакремниевая кислота

- **$\text{H}_4\text{SiO}_4$**  - ортокремниевая кислота

- **$n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$**  - поликрем-е кислоты



смесь кислот – **гель**,  $K_{д1} = 2 \cdot 10^{-10}$

Слабее угольной, поэтому при хранении:



- **Силикагель** - высокопористое вещество, полученное при обезвоживании кремниевых кислот в вакууме,  $S_{уд} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , **адсорбент**, используют как осушитель газов.

- **Силикаты** - соли кремниевых кислот



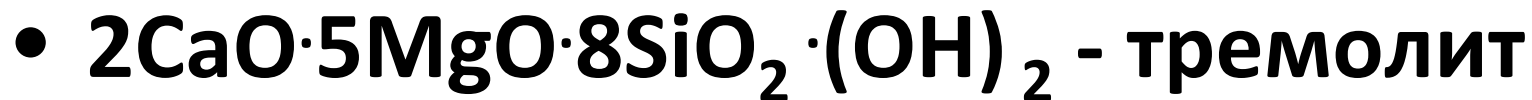
- Силикаты в воде нерастворимы (кроме силикатов щелочных металлов).

# Структура силикатов

- В основе – тетраэдрическая СЕ -  $\text{SiO}_4$
- Возможные типы структур:
- Моносиликаты (островные) –  $\text{ZrSiO}_4$  (циркон)
- Дисиликаты –  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (тортвейтит)
- Полианионы: циклич. –  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$  и  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$  ;  
( $\text{SiO}_3^{2-}$  !)
- Цепные –  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$
- Плоские слои –  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$
- Трёхмерные полимеры (каркасные) = цеолиты, алюмосиликаты –  $\text{M}^{n+}_{k/n}(\text{AlO}_2)_k(\text{SiO}_2)_m\text{H}_2\text{O}$
- Между цепями и слоями – катионы  $\text{M}^{n+}$

- **Природные силикаты –**

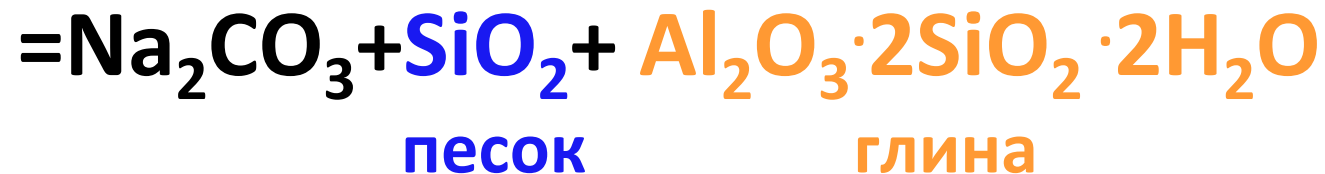
**соли поликремниевых кислот:**



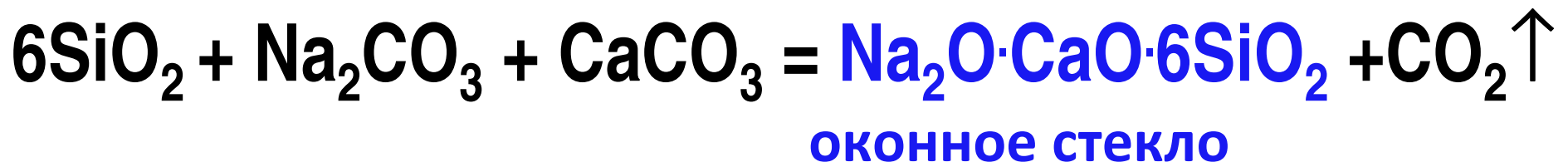
- **Алюмосиликаты:**



- **Выветривание силикатных пород:**



- **Получение оконного стекла:**



- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$  - хрустальное стекло
- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  - химически стойкое , тугоплавкое стекло

# Гидроксиды и соли Ge, Sn, Pb

Гидроксиды	Соли
$\text{Э}(\text{OH})_2$ <b>амфотерн</b> (Э=Ge,Sn,Pb)	$\text{ЭCl}_2, \text{K}_2\text{ЭO}_2, \text{K}_2[\text{Э}(\text{OH})_4]$
$\text{H}_2\text{GeO}_3, \text{H}_4\text{GeO}_4$ <b>кислотные</b>	$\text{K}_2\text{GeO}_3, \text{K}_4\text{GeO}_4,$ $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$
$\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{H}_4\text{SnO}_4$ <b>амфотерные</b>	$\text{SnCl}_4, \text{K}_2\text{SnO}_3, \text{K}_4\text{SnO}_4,$ $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
$\text{Pb}(\text{OH})_4$ <b>амфотерный</b>	$\text{PbCl}_4, \text{K}_2\text{PbO}_3, \text{K}_4\text{PbO}_4,$ $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$

# Применение

- С - как вос-ль в металлургии
- $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CN}^-$  карбонаты, карбиды, ...
- Графит в атомной энергетике, в электротехнике
- Si – как полупроводник; входит в состав сплавов
- SiC - абразивный материал
- $\text{SiO}_2$  - кварцевое стекло, песок;
- силикаты, силициды, силиконы, ситаллы
- Ge - полупроводник,  $\text{GeO}_2$  в оптических стеклах
- Sn - в сплавах, в белой жести;
- $\text{SnCl}_2$  восстановитель;  $\text{SnO}_2$  в стеклах
- Pb - в аккумуляторах, в кабельной и хим. пром., в типографских сплавах, как защита от облуч.
- $\text{PbO}_2$  - в пр-стве красок и хрусталя;  $\text{PbCrO}_4$  - красок