

# Элементы 14 группы

# Элементы 14 группы

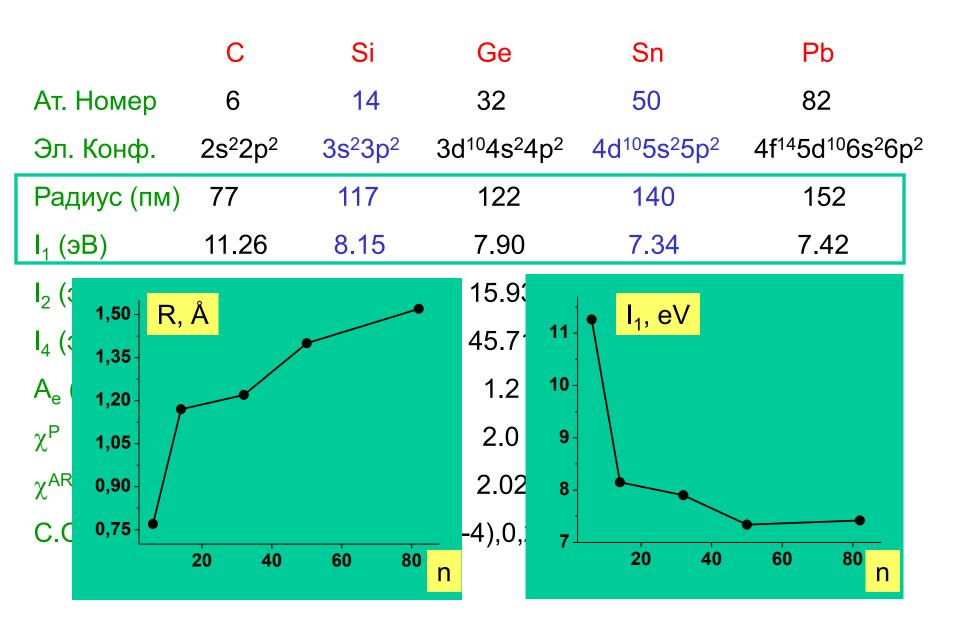
1 2

13 **14** 15 16 17 18

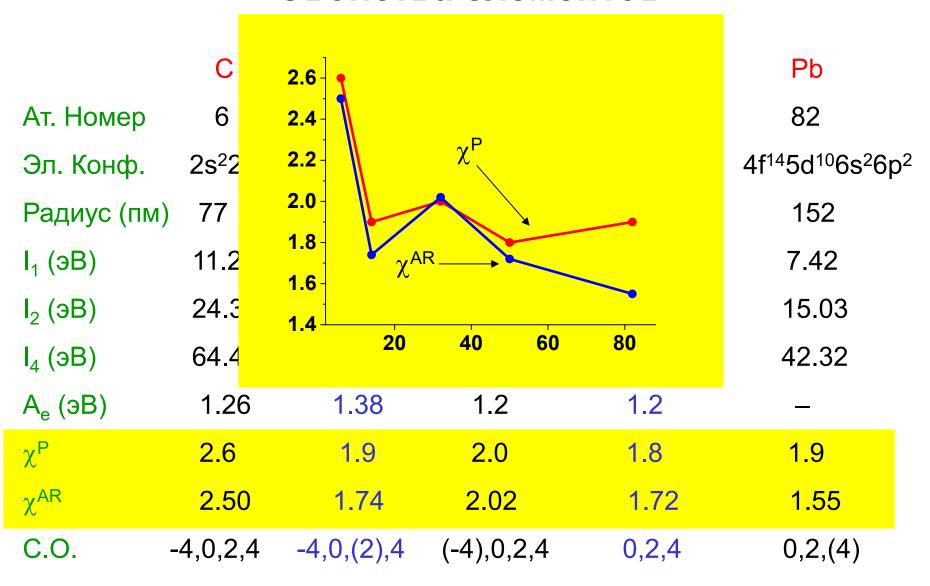
Н							(H)	Не
Li	Be		В	C	N	О	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	d-block	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		T1	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra			,				

С – углерод, Si – кремний, Ge – германий, Sn – олово, Pb – свинец

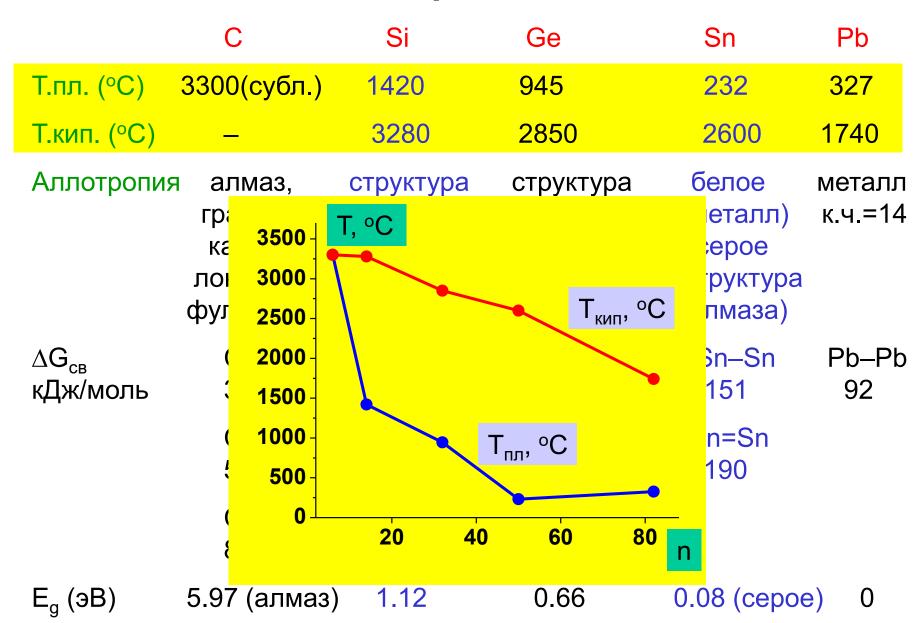
	С	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$3d^{10}4s^24p^2$	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Радиус (пм)	77	117	122	140	152
I <sub>1</sub> (эВ)	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
I <sub>2</sub> (эВ)	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
I <sub>4</sub> (эВ)	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
A <sub>e</sub> (эВ)	1.26	1.38	1.2	1.2	_
$\chi^{P}$	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
$\chi^{AR}$	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55
C.O.	-4,0,2,4	-4,0,(2),4	(-4),0,2,4	0,2,4	0,2,(4)



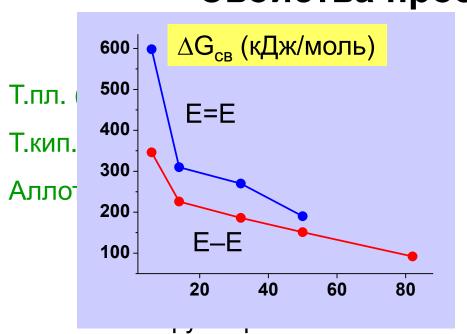
	С	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$3d^{10}4s^24p^2$	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Радиус (пм)	77	117	122	140	152
I <sub>1</sub> (эВ)	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
I <sub>2</sub> (эВ)	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
I <sub>4</sub> (эВ)	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
A <sub>e</sub> (эВ)	1.26	1.38	1.2	1.2	_
$\chi^{P}$	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
$\chi^{AR}$	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55
C.O.	-4,0,2,4	-4,0,(2),4	(-4),0,2,4	0,2,4	0,2,(4)

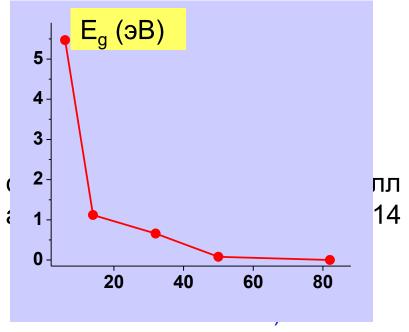


	С	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°С)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	_	3280	2850	2600	1740
Аллотропи	я алмаз, графит, карбин, лонсдейлит фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
∆G <sub>св</sub> кДж/моль	C–C 346	Si–Si 236	Ge–Ge 186	Sn–Sn 151	Pb–Pb 92
	C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190	
	C≡C 813				
E <sub>g</sub> (эВ)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (cepoe	e) 0



	С	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°С)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	_	3280	2850	2600	1740
Аллотропи	я алмаз, графит, карбин, лонсдейлит фуллерены	структура алмаза ,	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
∆G <sub>св</sub> кДж/моль	C–C 346	Si–Si 236	Ge–Ge 186	Sn–Sn 151	Pb–Pb 92
	C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190	
	C≡C 813				
E <sub>g</sub> (эВ)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (cepoe)	0

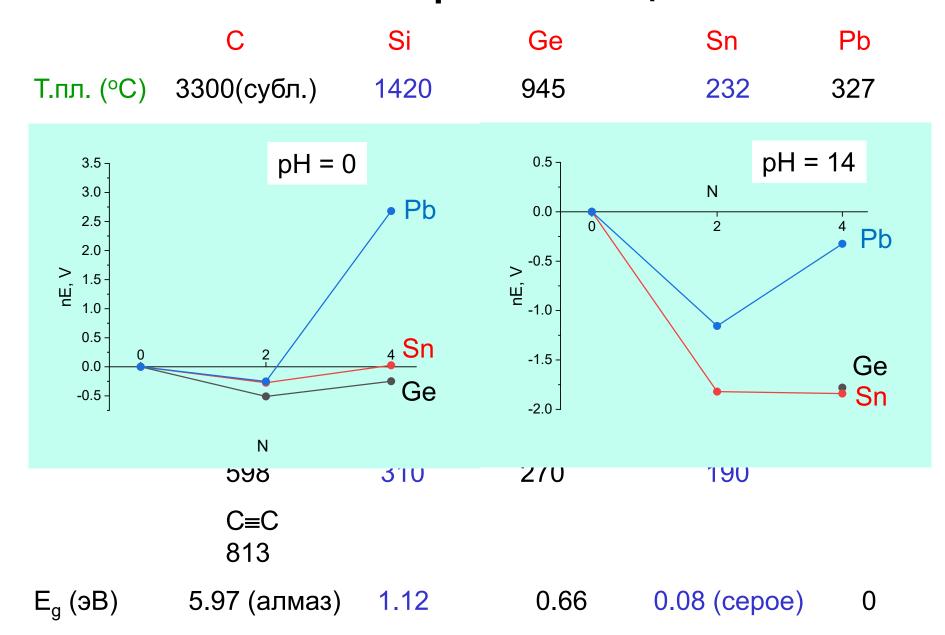




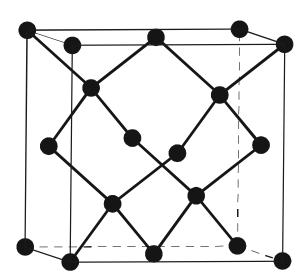
∆G <sub>св</sub>	C–C	Si–Si	Ge–Ge	Sn–Sn	Pb–Pb
кДж/моль	346	236	186	151	92
	C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190	

C≡C 813

E<sub>g</sub> (эВ) 5.97 (алмаз) 1.12 0.66 0.08 (серое) 0



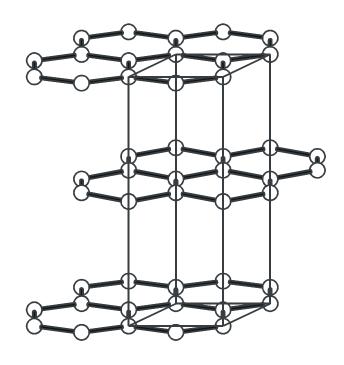
# Аллотропия углерода



Алмаз

 $sp^3$ 

d = 154 nm





Фуллерен С60

d(6,6) = 139 nm

d(5,6) = 146 nm

Графит

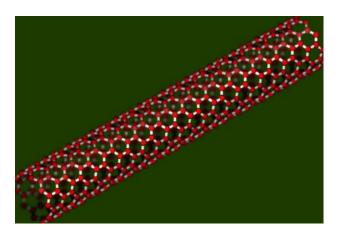
 $sp^2$ 

d = 142 nm

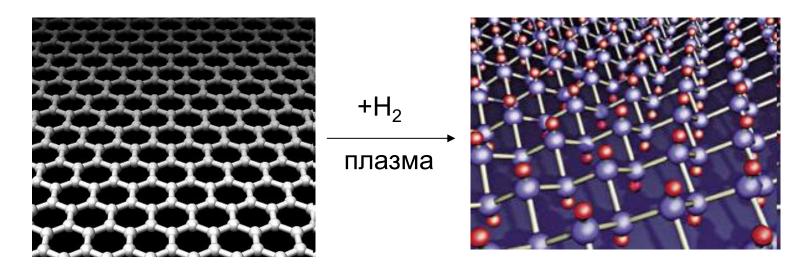
# Аллотропия углерода

7 disteтpentint yttiepeдa							
Алмаз	Графит	Фуллерен					
прозрачные кристаллы	черные пластины	черные кристаллы					
самое твердое в-во	мягкий	умеренно твердый					
изолятор, высокая теплопроводность	металлический проводник (анизотропный)						
нерастворим	нерастворим	растворим в орг. растворителях					
горит в O <sub>2</sub> горит в F <sub>2</sub>	горит в O <sub>2</sub> горит в F <sub>2</sub>	с F <sub>2</sub> образует фторофуллерены					
переходит в графит при 1800 К	термодинамически стабилен						
образует карбиды	интеркалируется	образует фуллериды					

# Новые формы углерода



Углеродная нанотрубка Длина до 10 мкм, диаметр 10-15 нм



Графен – один слой графита

Графан – гидрированный графен

# Новые формы углерода

#### Нобелевская премия по физике 2010 года



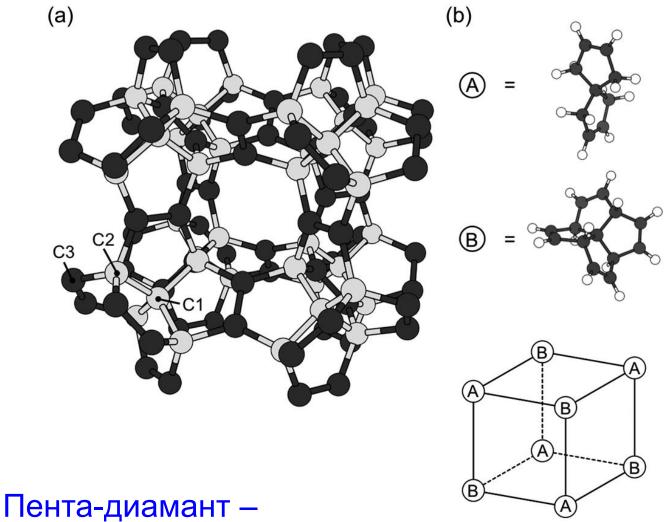
Андрей Гейм



Константин Новоселов

«за новаторские эксперименты с двумерным материалом – графеном»

# Новые формы углерода



сочетание sp<sup>3</sup> и sp<sup>2</sup>-гибридных атомов углерода

# Свойства углерода

#### 1. Горение

$$C$$
 (алмаз) +  $O_2 = CO_2$ 

$$C$$
 (графит) +  $O_2$  =  $CO_2$ 

$$C$$
 (алмаз)  $\Leftrightarrow$   $C$  (графит)

$$\Delta_{\phi,\Pi} G^{\circ}_{298} = -2.8 \text{ кДж/моль}$$

#### 2. Окисление графита

12С (графит) + 18HNO<sub>3</sub> (конц) 
$$\stackrel{t^o}{\to}$$
 С<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>6</sub> + 18NO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O

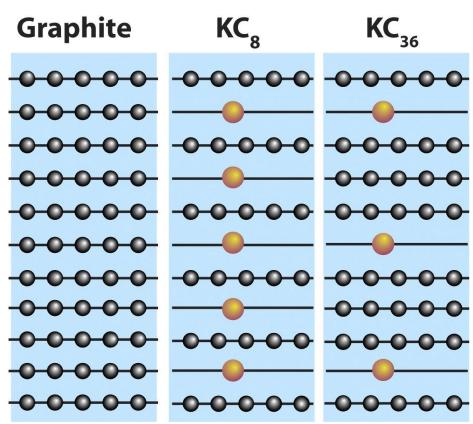
### 3. Интеркалирование графита

$$2C + F_2 = 2CF (HF, 450 °C) (sp^2 \rightarrow sp^3)$$

8C + K = KC<sub>8</sub> (180 °C) металл бронзового цвета 
$$\delta$$
(C)<0

$$C + H_2SO_4(\kappa) = [C_{24}^+][HSO_4^-] \cdot 2H_2O(HNO_{3 \kappa O H L})$$
  $\delta(C) > 0$ 

# Интеркалирование графита





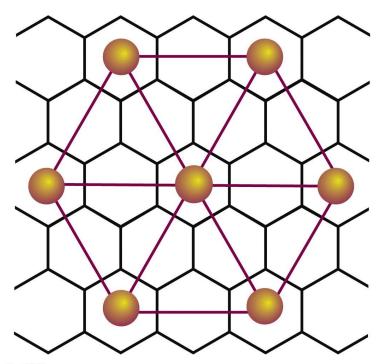
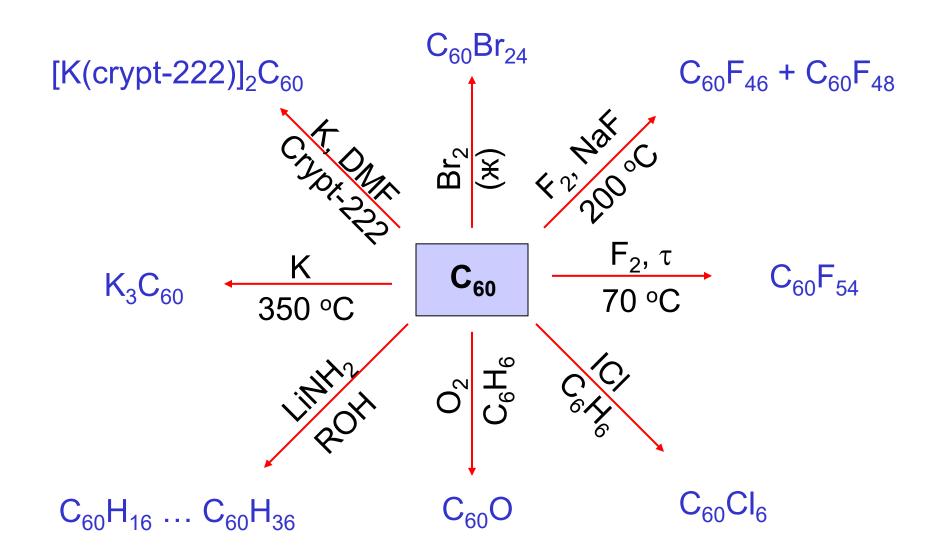
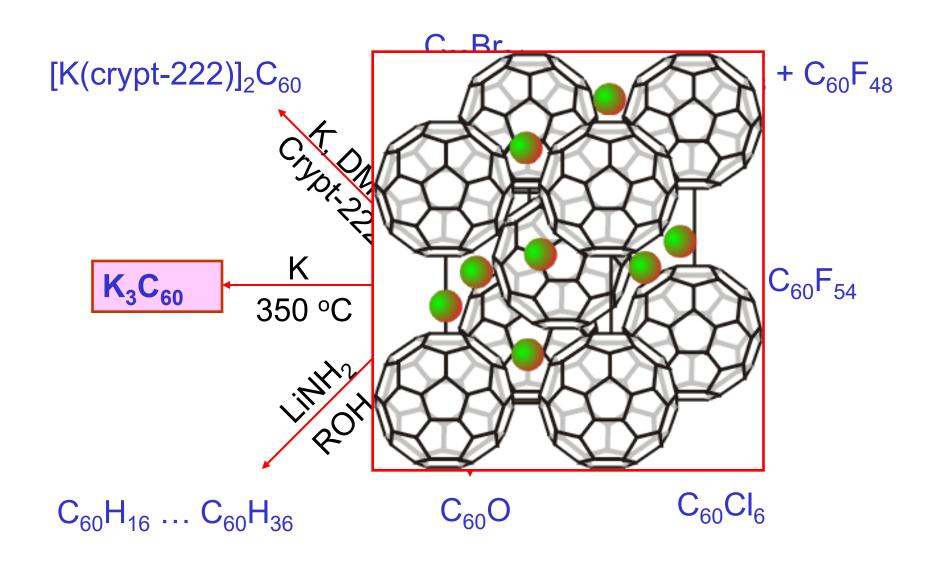


Figure 13-12
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P.W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Свойства фуллерена С60



# Свойства фуллерена С60



# Свойства кремния

1. Si имеет большую реакционную способность, чем С

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$
 при н.у.  
 $Si + 2CI_2 = SiCI_4$  400 °C  
 $Si + O_2 = SiO_2$  600 °C

2. Si растворяется в щелочах, но не в кислотах

$$Si + 2KOH + H_2O \xrightarrow{t^o} K_2SiO_3 + 2H_2$$

3. Si окисляется в присутствии F-

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$$

4. Si реагирует с  $Br_2$ ,  $I_2$ , S, P, N, B при нагревании

$$Si + 2P = SiP_2$$
 600 °C

1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой

$$Ge + 2CI_2 = GeCI_4$$
 (Sn) +4  
 $Sn + S = SnS$  +2  
 $Sn + 2S = SnS_2$  +4  
 $Pb + Br_2 = PbBr_2$  +2  
 $Pb + S = PbS$  +2

2. Sn, Pb растворимы в кислотах

$$Sn + 2HCI = SnCl_2 + H_2$$
 (Pb?)

3. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями

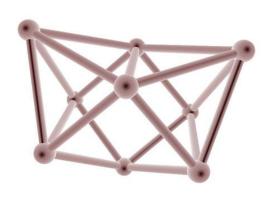
4. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании

Sn + 2KOH + 
$$4H_2O = K_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$
  
Ge + 2KOH +  $2H_2O_2 = K_2[Ge(OH)_6]$ 

5. Ge, Sn реагируют с растворами галогенов в неполярных растворителях

$$Sn + 2I_2 = SnI_4$$
 (60 °C, CCI<sub>4</sub>)

6. Ge, Sn, Pb реагируют с растворами щелочных металлов в NH<sub>3</sub>



Sn<sub>9</sub><sup>3–</sup> Ge<sub>9</sub><sup>3–</sup> Ge<sub>9</sub><sup>2–</sup>



Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup> Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup>



Pb<sub>5</sub><sup>2-</sup> Sn<sub>5</sub><sup>2-</sup>

Анионы Цинтля

6. Ge, Sn, Pb реагируют с растворами щелочных



 ${\rm Sn_9}^{3-}$   ${\rm Ge_9}^{3-}$   ${\rm Ge_9}^{2-}$ 

Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup> Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup>

Анионы Цинтля

# Получение C, Si, Ge, Sn, Pb

- 1. С добывают в виде угля, графита и алмазов
- 2. Si из песка и силикатов

$$SiO_2 + 2C = 2CO + Si$$
  
 $SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$ 

- 3. Ge из обогащенных отходов производства Zn, Ni  $GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$
- 4. Sn u3 минерала касситерита  $SnO_2 + C = Sn + CO_2$
- 5. Pb из сульфидных минералов (PbS галенит)  $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$   $2\text{PbO} + 2\text{CO}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{CO}_2$

### Применение С

Алмаз: украшения, абразивы, резцы



Графит: смазка, электроды, тугоплавкие материалы, замедлители нейтронов, покрытия, пенографит (d ~ 1 г/см³)

Сажа: краски, резина



Активированный уголь: адсорбент, в медицине

Волокна: усилители полимеров

# Применение Si, Ge, Sn, Pb

Si: полупроводники, фотовольтаики, преобразователи солнечной энергии, силиконы

SiO<sub>2</sub>: оптика, стекло, пьезодатчики, сенсоры, катализ, искусственные цеолиты

Ge: полупроводники, ИК-оптика

Sn: покрытия, производство сплавов (бронза, припои), аналитические цели, полупроводники

SnO<sub>2</sub>: пигмент, сенсоры, прозрачные проводники

Pb: пигменты, свинцовые аккумуляторы

# Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

1.  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , ...  $sp^3$  d=154 пм E=346 кДж/моль  $C_2H_4$ , ...  $sp^2$  d=135 пм E=598 кДж/моль  $C_2H_2$ , ... sp d=120 пм E=813 кДж/моль  $AI_4C_3+12H_2O=3CH_4+4AI(OH)_3$   $CaC_2+2H_2O=C_2H_2+Ca(OH)_2$ 

2. 
$$Mg_2Si + 4H_2O = \frac{SiH_4}{4} + 2Mg(OH)_2$$
 (кат. H<sup>+</sup>)

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \xrightarrow{Et_2O} SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

$$SiH_4 \xrightarrow{500 \text{ °C, Ar}} Si + 2H_2$$

$$SiH_4 + O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$



SiH<sub>4</sub>

# Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

3. GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>, PbH<sub>4</sub> неустойчивы

4.

CH<sub>4</sub>

SiH<sub>4</sub>

GeH<sub>4</sub>

SnH<sub>4</sub>

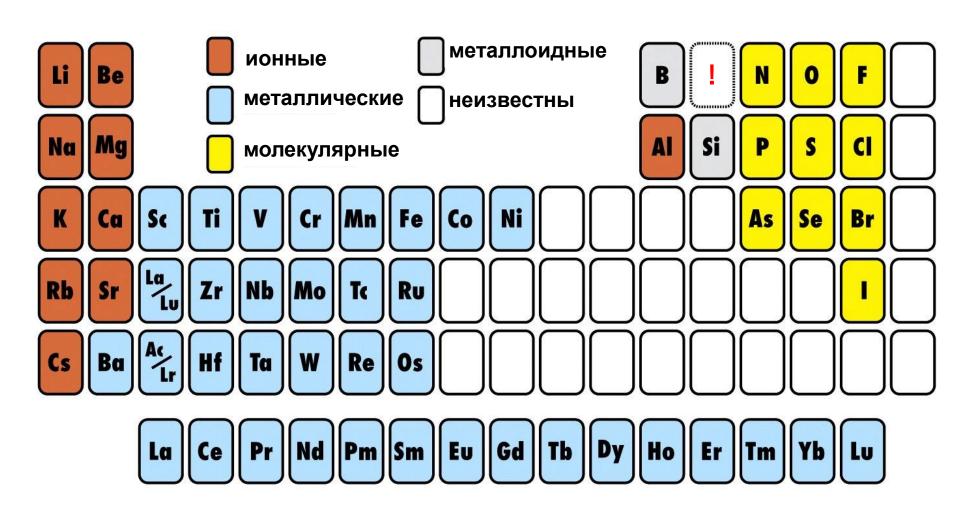
PbH<sub>4</sub>

Уменьшение устойчивости

Увеличение полярности связи

Увеличение т.пл. и т.кип.

# Карбиды



# Карбиды

1. Карбиды активных металлов реагируют с водой

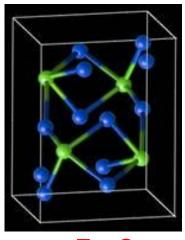
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

2. Карбиды ранних переходных металлов, кремния,

бора обладают высокой твердостью

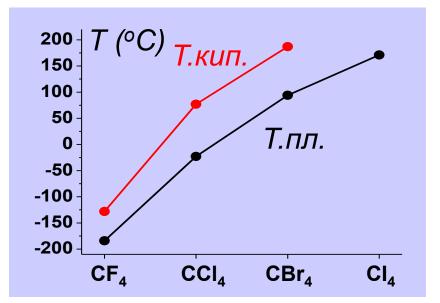
(ковалентные карбиды)

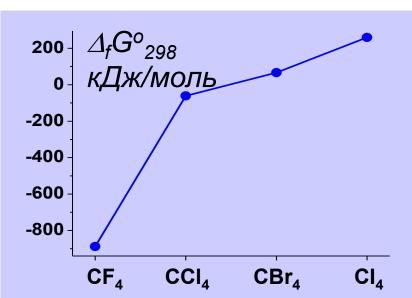
- 3. Ковалентные карбиды химически инертны
- 4. Fe<sub>3</sub>C цементит, составная часть чугуна т.пл. 1700 °C

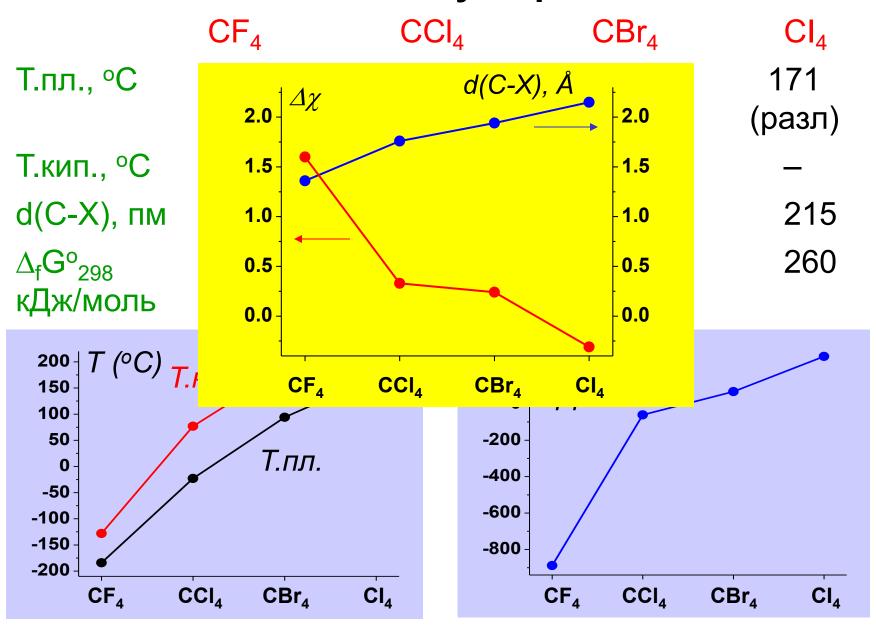


Fe<sub>3</sub>C

	CF <sub>4</sub>	CCI <sub>4</sub>	CBr <sub>4</sub>	CI <sub>4</sub>
Т.пл., ∘С	-184	-23	94	171
				(разл)
Т.кип., ∘С	-128	77	187	_
d(C-X), пм	136	176	194	215
$\Delta_{f}G^{o}{}_{298}$	-888	-61	67	260
кДж/моль				







#### Получение:

$$SiC + 4F_2 = SiF_4 + CF_4$$
 (очистка NaOH)

$$CS_2 + 2Cl_2 \xrightarrow{FeS} CCl_4 + 2S$$
  
 $3CCl_4 + 4AlBr_3 = 3CBr_4 + 4AlCl_3$ 

$$CCl4 + 4C2H5I \xrightarrow{AlCl3} CI4 + 4C2H5Cl$$

#### Свойства:

- 1. Низкая реакционная способность
- 2. Не реагируют с водой и не растворяются в ней
- 3. Не присоединяют Х-

4. CCI<sub>4</sub> – хлорирующий агент

$$La_2O_3 + 3CCI_4 = 2LaCI_3 + 3CO + 3CI_2$$

500 °C

5. Смешанные галогениды

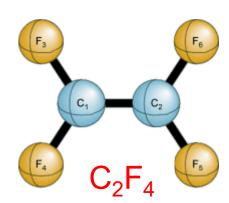
$$CCI_4 + F_2 \xrightarrow{t^o} CF_2CI_2 + CI_2$$

фреон-12

6. Известен фторид  $C_2F_4$ 

$$SbF_5$$
 $CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHF_2Cl + 2HCl$ 

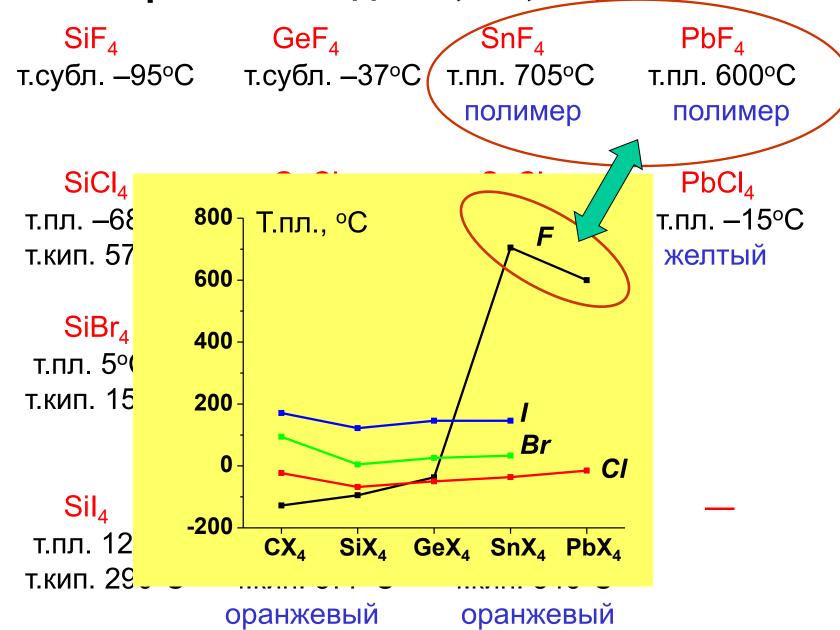
$$2CHF_2CI \xrightarrow{700 \circ C} C_2F_4 + 2HCI$$



SiF₄ PbF<sub>4</sub> SnF₄ GeF₄ т.субл. –95°С т.субл. –37°С т.пл. 705°С т.пл. 600°С полимер полимер SiCl<sub>4</sub> GeCl<sub>4</sub> SnCl<sub>4</sub> PbCl<sub>4</sub> т.пл. –68°С т.пл. –50°С т.пл. –36°С т.пл. –15°С т.кип. 57°C т.кип. 83°C т.кип. 114°C желтый SiBr₄ GeBr₄ SnBr₄ т.пл. 5°С т.пл. 26°C т.пл. 33°C т.кип. 153°C т.кип. 187°С т.кип. 203°C желтый Gel<sub>4</sub> Sil₄ Snl₄ т.пл. 122°С т.пл. 146°C т.пл. 146°C т.кип. 290°C т.кип. 377°C т.кип. 346°C

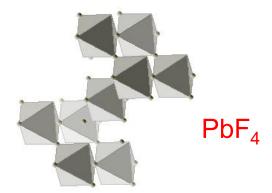
оранжевый

оранжевый



1. Все EX<sub>4</sub> (кроме PbCI<sub>4</sub>) получают прямым галогенированием

$$Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$$
 (to)



$$(NH_4)_2PbCl_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{0 \circ C} PbCl_4 \downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 2HCl_4 \downarrow + (NH_4)_2SO_5 + (NH_4)_2S$$

2. Все EX<sub>4</sub> (кроме SiCl<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub>, Sil<sub>4</sub>) легко присоединяют X<sup>-</sup>

$$2KF + SiF_4 = K_2SiF_6$$
  
 $2NaCl + SnCl_4 = Na_2SnCl_6$ 

3. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ ) растворимы в органических растворителях,  $SnF_4$ ,  $PbF_4$  имеют полимерное строение

4. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ ) гидролизуются при н.у.

$$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6$$
  
 $GeCl_4 + 2H_2O = GeO_2 + 4HCl$   
 $Snl_4 + H_2O = SnOl_2 + 2Hl$ 

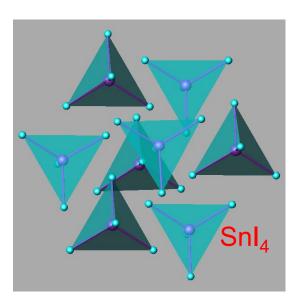
5. PbCl<sub>4</sub>, Gel<sub>4</sub>, Snl<sub>4</sub> разлагаются при несильном нагревании

$$SnI_4 \xrightarrow{\sim 380 \text{ °C}} SnI_2 + I_2$$

6. Известны галогенокислоты

$$SnCl_4 + 2HCl = H_2SnCl_6$$

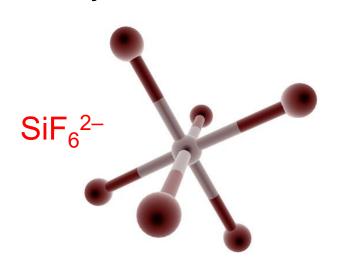
$$GeBr_4 + 2HBr = H_2GeBr_6$$



## Кислота H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

Гексафторокремниевая кислота H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

$$pK_{a1} = -0.6$$
 существует только в водных растворах до 61%



d(Si-F) = 169 nm

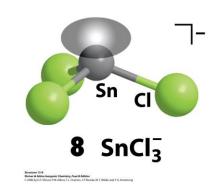
$$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 \downarrow + 2H_2SiF_6$$
  
 $SiO_2 + 6HF (p-p) = H_2SiF_6 + 2H_2O$   
 $SiF_4 + 2NaF (p-p) = Na_2SiF_6$ 

## Дигалогениды Ge, Sn, Pb

GeF <sub>2</sub>	GeCl <sub>2</sub>	GeBr <sub>2</sub>	Gel <sub>2</sub>
т.пл. 111 °С	диспропорц.	т.пл. 143 °C	т.субл. 240 °С коричневый
SnF <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	SnBr <sub>2</sub>	Snl <sub>2</sub>
т.пл. 210 °С	т.пл. 247 °C т.кип. 623 °C	т.пл. 232 °C т.кип. 660 °C	т.пл. 320 °C т.кип. 720 °C красный
PbF <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	Pbl <sub>2</sub>
т.пл. 818 °C т.кип. 1292 °C	т.пл. 500 °C т.кип. 954 °C	т.пл. 373 °С т.кип. 916 °С	т.пл. 412 °С т.кип. 900 °С желтый

### Дигалогениды Ge, Sn, Pb

- 1. EX<sub>2</sub> имеют полимерное строение, к.ч. от 6 (Ge) до 9 (Pb)
- 2.  $SnX_2$ ,  $PbX_2$  образуют гидраты,  $SnX_2$  растворимы в воде,  $PbX_2$  (кроме  $PbF_2$ ) нерастворимы,  $GeX_2$  гидролизуются

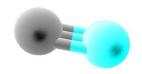


$$GeCl_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 2HCI$$

- 3.  $GeX_2$ ,  $SnX_2$ ,  $PbF_2$  получают сопропорционированием  $SnBr_4 + 2Sn = 2SnBr_2$  (to, Ar)
- 4.  $PbX_2$  (кроме  $PbF_2$ ) осаждают из раствора  $Pb(CH_3COO)_2 + 2KI = PbI_2 ↓ + 2KCH_3COO$

### Оксиды углерода

$$CO$$
,  $CO_2$ ,  $C_3O_2$  ( $O=C=C=C=O$ )

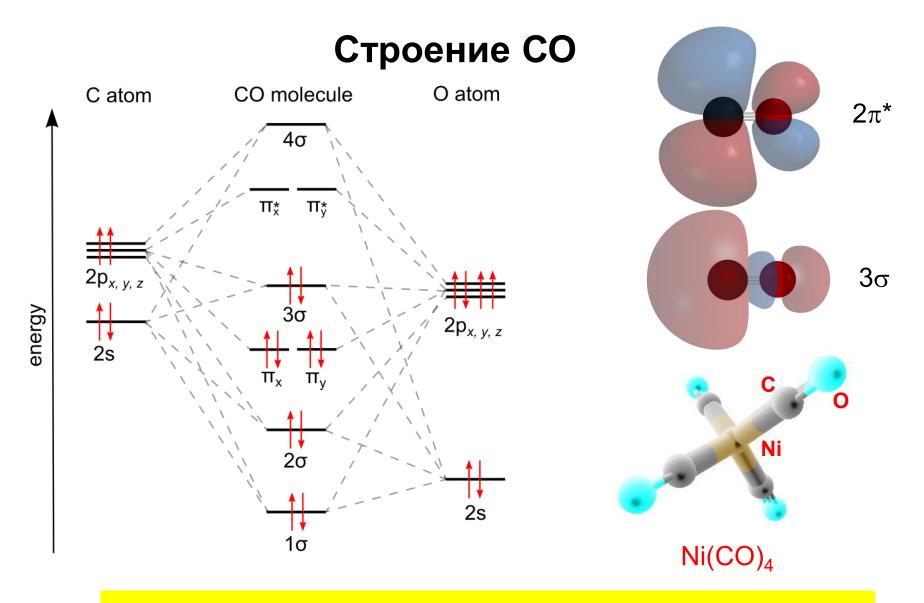


CO

 $CO_2$ 

угарный газ углекислый газ

,	ı	
Т.пл., ∘С	-205	
Т.кип., ∘С	-191	<b>-</b> 78
$\Delta_{\mathrm{f}}H^{o}_{298}$ кДж/моль	-110.5	-393.5
$\Delta_{\mathrm{f}}G^{o}_{298}$ кДж/моль	-137	-394
Е связи, кДж/моль	1075	806
d(C-O), пм	113	116
μ, <b>D</b>	0.11	0
Электроны	10	16



 $3\sigma$  (B3MO) – определяет донорные свойства  $2\pi^*$  (HBMO) – определяет акцепторные свойства

#### 1. Получение

$$CO_2 + C = 2CO$$

2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.

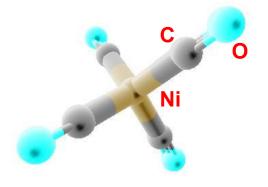
CO + NaOH 
$$\xrightarrow{p, t^o, \kappa a \tau}$$
 NaHCOO (формиат)

3. При высоких температурах

CO + 
$$2H_2 \xrightarrow{t^o, \text{ кат.}}$$
 CH<sub>3</sub>OH  
CO + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{t^o, \text{ кат.}}$  CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

4. Образует карбонилы

$$4CO + Ni = Ni(CO)_4$$
  
H[CuCl<sub>2</sub>] + CO = Cu(CO)Cl + HCl

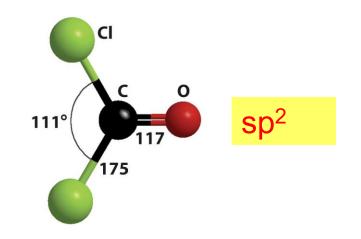


Ni(CO)<sub>4</sub>

### Карбонил-галогениды

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{\text{кат.}} COCl_2$$
 (карбонилхлорид, фосген)

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCI$$
  
 $COCl_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2HCI$ 



Фосген COCI<sub>2</sub>

$$3COCl_2 + 2SbF_3 + 2Cl_2 = 3COF_2 + 2SbCl_5$$

	COF <sub>2</sub>	COCI <sub>2</sub>	COBr <sub>2</sub>
Т.пл., °С	-114	-128	
Т.кип., ∘С	-83	8	65
$\Delta_{\mathrm{f}}G^{o}_{298}$ , кДж/моль	-619	-205	-111

## Свойства фосгена

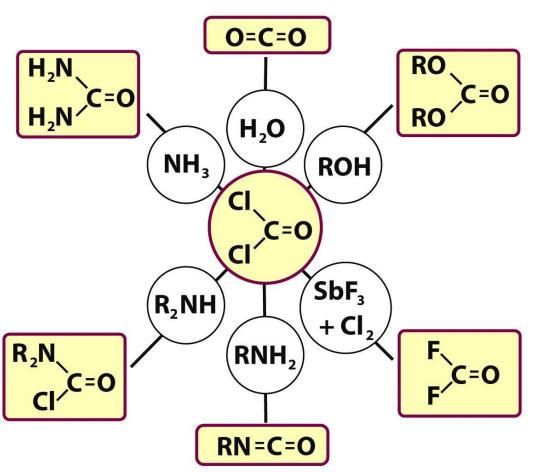


Figure 13-8

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

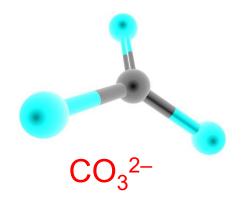
#### 1. Получение

$$C + O_2 = CO_2$$
  
 $CaCO_3 + 2HCI = CO_2 + CaCI_2 + H_2O$ 



2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$$
  
 $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$   
 $H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \Leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$   
 $pKa_1 = 3.9 \quad pKa_2 = 10.3$ 

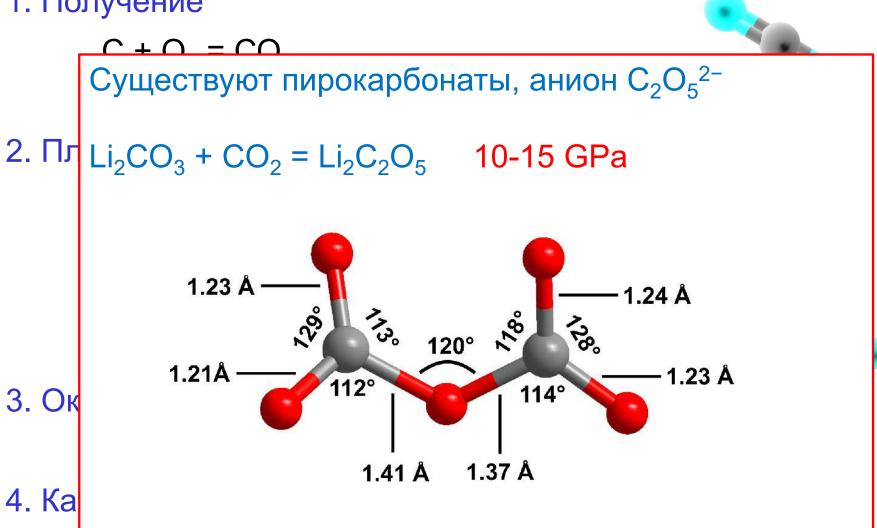


3. Окислитель при высокой температуре

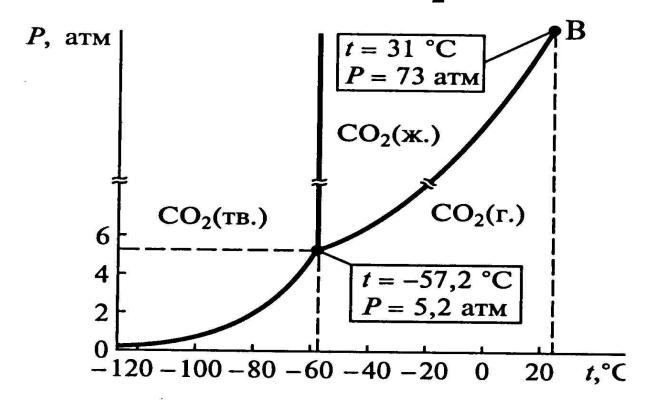
$$2Fe + CO_2 = 2FeO + C$$

4. Карбонаты:  $HCO_3^-$  хорошо растворимы,  $CO_3^{2-}$  – плохо  $CO_3^{2-}$  +  $H_2O \Leftrightarrow HCO_3^-$  +  $OH^-$ 

#### 1. Получение



 $CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^{-} + OH^{-}$ 



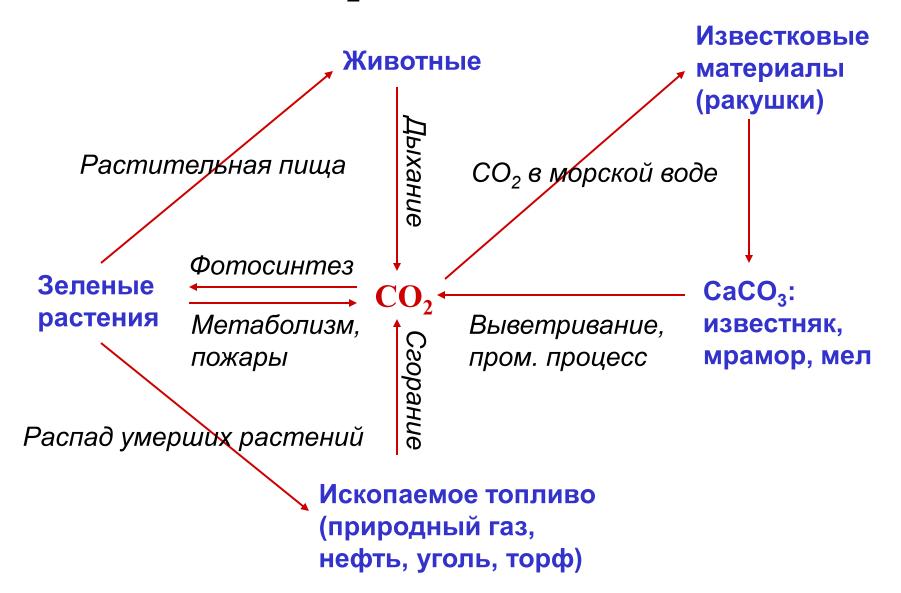
$$CO_{2 (ras)} + H_2O = CO_2 \cdot aq + H_2O$$
 (1)

$$CO_2 \cdot aq + H_2O = H_2CO_3 \cdot aq$$
 (2)

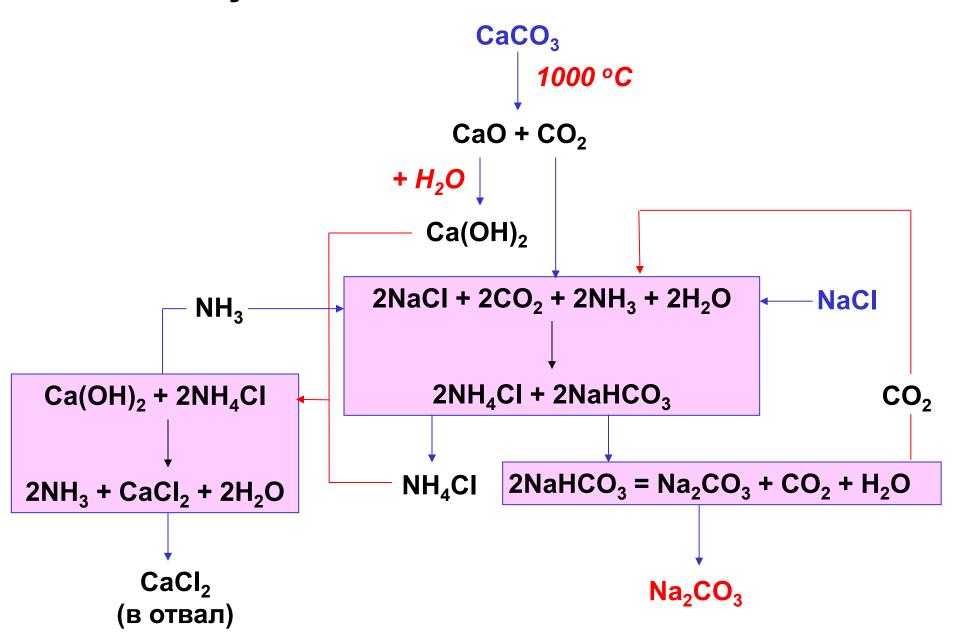
$$H_2CO_3 \cdot aq = H^+ \cdot aq + HCO_3^- \cdot aq$$
 (3)

$$H^{+} \cdot aq + HCO_{3}^{-} \cdot aq = 2H^{+} \cdot aq + CO_{3}^{2-} \cdot aq$$
 (4)

### Оборот CO<sub>2</sub>: парниковый газ



#### Получение соды методом Сольвэ



#### Оксиды Si, Ge, Sn, Pb

SiO

GeO

SnO

PbO

т.субл. 1700°C коричневый

т.субл. 770°С т.пл. 1040°С черный

черный

т.пл. 886°C красный  $(\alpha)$ 

желтый  $(\beta)$ 

SiO<sub>2</sub>

бесцветный

полиморфен

GeO<sub>2</sub> т.пл. 1116°С т.пл. 1728°C

бесцветный

SnO<sub>2</sub>

т.пл. 1360°С

бесцветный

PbO<sub>2</sub>

т.пл. 280°C

(разложение)

коричневый

Также известны:

 $Pb_3O_4$  (2PbO·PbO<sub>2</sub>)

«сурик» - красный

 $Pb_2O_3$  (PbO·PbO<sub>2</sub>)

черный ( $\alpha$ ), оранжевый ( $\beta$ )

$$2Pb_3O_4 \xrightarrow{550 \circ C} 6PbO + O_2$$

$$2Pb_2O_3 \xrightarrow{520 \text{ °C}} 4PbO + O_2$$

### Свойства оксидов Si, Ge, Sn, Pb

1. SiO

GeO

SnO

PbO

увеличение устойчивости увеличение основности ослабление силы восстановителя

$$2SiO = SiO_2 + Si$$
 (медленно при н.у.)

$$SnO + 2HCI = SnCl_2 + H_2O$$

$$SnO + 2KOH + 3H_2O = K_2[Sn(OH)_4(H_2O)_2]$$

$$3GeO + 12HCI + 2BiCl_3 = 2Bi + 3H_2[GeCl_6] + 3H_2O$$

$$6Sn(NO_3)_2 + 12NH_3 + 8H_2O = Sn_6O_4(OH)_4 + 12NH_4NO_3$$

### Свойства оксидов Si, Ge, Sn, Pb

PbO<sub>2</sub>

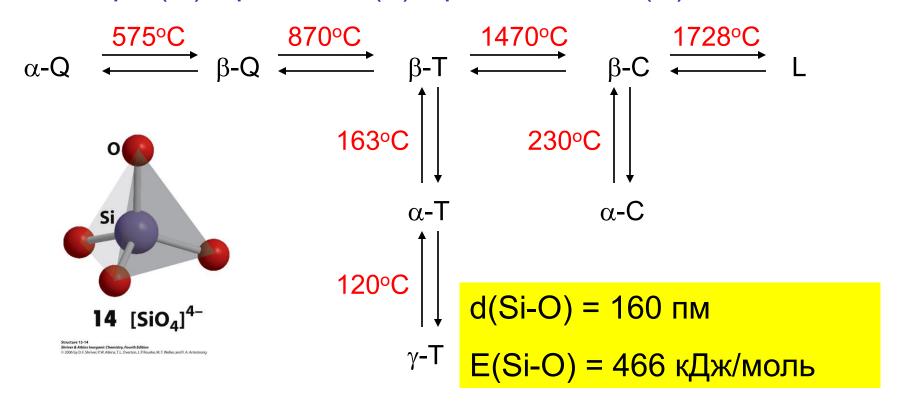
2.  $SiO_2$   $GeO_2$   $SnO_2$ 

уменьшение устойчивости усиление окислительных свойств уменьшение кислотности

$$3PbO_2 = Pb_3O_4 + O_2$$
 (280 °C)  
 $5PbO_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$   
 $2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 \downarrow + O_2 + 2H_2O$   
 $SnO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[Sn(OH)_6]$ 

## Особенности SiO<sub>2</sub>

1. Кварц (Q), тридимит (T), кристобаллит (C)



2. Высокий пьезоэлектрический коэффициент  $\alpha$ -Q

## Особенности SiO<sub>2</sub>

#### 3. Химически инертен

$$SiO_2 + H_2O \neq$$
  
 $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$ 

$$SiO_2 + 2NaOH$$
 (конц)  $\xrightarrow{t^o}$   $Na_2SiO_3 + H_2O$ 

Горячая концентрированная щелочь медленно разъедает стекло

#### 4. Восстановление

$$SiO_2 + Mg = MgO + SiO$$
  
 $SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$   
 $SiO_2 + 4Mg = Mg_2Si + 2MgO$ 

## Особенности SiO<sub>2</sub>

- **5.** Ортокремниевая кислота  $H_4SiO_4$  растворима в воде,  $pKa_1 = 9.65$
- 6. Метакремниевая кислота H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> не растворяется в воде
- 7. Силикаты соли кремниевых кислот, растворимы только Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2CaSi_6O_{14} + CO_2$$
 (стекло)

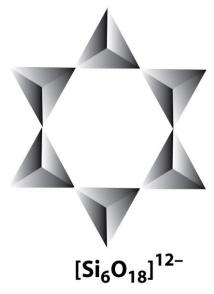
$$SiO_4^{4-} + H_2O \Leftrightarrow HSiO_4^{3-} + OH^ H_3SiO_4^{1-} + H_2O \Leftrightarrow H_4SiO_4 + OH^ 2H_3SiO_4^{1-} \Leftrightarrow H_4Si_2O_7^{2-} + H_2O$$

Гидролиз, «Жидкое стекло»

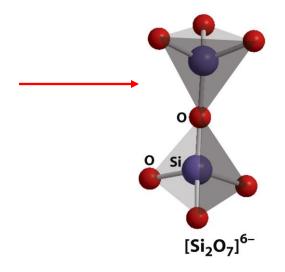
#### Силикаты

1. Объединение тетраэдров в битетраэдры Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>6-

#### 2. Циклические силикаты



 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  — изумруд, берилл



- 3. Цепочечные силикаты:
- 2 общие вершины  ${}^{1}_{\infty}[SiO_{3}]^{2-}$  LiAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (сподумен)



- разветвленные цепи  ${}^{1}_{\infty}[\mathrm{Si}_{2}\mathrm{O}_{5}]^{2-}$  (асбесты)

#### Сульфиды C, Si, Ge, Sn, Pb

 $CS_2$   $SiS_2$   $GeS_2$   $SnS_2$ 

бесцветный бесцветный бесцветный желтый т.кип. 46°C т.возг. 1100°C т.возг. 840°C т.разл. 522°C

1. Особые свойства CS<sub>2</sub>

Растворитель, токсичен, огнеопасен

$$CH_4 + 4S = CS_2 + 2H_2S$$
 (T = 900 K)  
 $3CS_2 + 6NaOH = Na_2CO_3 + 2Na_2CS_3 + 3H_2O$ 

2. Гидролиз только  $SiS_2$ 

$$SiS_2 + H_2O = H_2SiO_3 \downarrow + H_2S$$

3. Особенности SnS<sub>2</sub>

$$H_2[SnCl_6] + 2H_2S = SnS_2 \downarrow + 6HCl$$
  
 $SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$ 

### Сульфиды C, Si, Ge, Sn, Pb

GeS SnS PbS

красный

коричневый т.пл. 665°C т.пл. 881°C

черный т.пл. 1077°C

#### 1. Получение

$$SnCl_2 + H_2S = SnS \downarrow + 2HCI$$
  
 $Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS \downarrow + 2CH_3COOH$ 

2. Растворение в полисульфидах (кроме PbS)

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$

#### 3. Окисление

$$3SnS + 4HNO_3 = 3SnO_2 + 3S + 4NO + 2H_2O$$
  
PbS +  $4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$ 

### Кислоты HCN, HSCN

1. Циановодород HCN, т.пл. −13 °C, т.кип. 26 °C раствор в воде – синильная кислота рКа = 9.21

$$CaC_2 + N_2 = C + CaCN_2$$
 (цианамид, 1000 °C)

$$CaCN_2 + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + CaCO_3$$

$$NaCN + H_2SO_4 = HCN^{\uparrow} + NaHSO_4$$

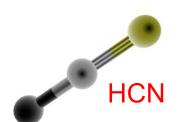
$$4NaCN + 5O_2 + 2H_2O = 4NaHCO_3 + 2N_2$$

$$4NaCN + 2CuSO_4 = 2CuCN + 2Na_2SO_4 + C_2N_2$$
 (дициан)



$$H-S-C=N \Leftrightarrow H-N=C=S$$
;  $HSCN \Leftrightarrow H^+ + SCN^-$  pKa = 0.28

(реактив на Fe<sup>3+</sup>)



### Общие закономерности

- 1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Олово и свинец – металлы.
- 2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа до 9 для свинца.
- 3. Углерод полиморфен. Способность образовывать кратные связи и способность к катенации изменяются по одному ряду (C>>Si>Ge>Sn>Pb).
- 4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, увеличивается ионность оксидов и галогенидов.
- Бниз по группе уменьшается кислотность оксидов. В ряду Ge
   Sn Pb уменьшается устойчивость оксоанионов,
   увеличивается устойчивость катионов.
- 6. Только свинец проявляет сильные окислительные свойства в высшей степени окисления. В с.о. +2 все элементы, кроме свинца, проявляют восстановительные свойства.