

# Элементы 14 группы

Лекции 17–18

# Элементы 14 группы

1      2                      13    14    15    16    17    18

H							(H)	He	
Li	Be			B	<b>C</b>	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	<b>Si</b>	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block		Ga	<b>Ge</b>	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr			In	<b>Sn</b>	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba			Tl	<b>Pb</b>	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra								

**C** – углерод, **Si** – кремний, **Ge** – германий, **Sn** – олово, **Pb** – свинец

# Свойства элементов

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
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	—
χ <sup>P</sup>	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
χ <sup>AR</sup>	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)

# Свойства элементов

C

Si

Ge

Sn

Pb

Ат. Номер

6

14

32

50

82

Эл. Конф.

$2s^2 2p^2$

$3s^2 3p^2$

$3d^{10} 4s^2 4p^2$

$4d^{10} 5s^2 5p^2$

$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Радиус (пм)

77

117

122

140

152

$I_1$  (эВ)

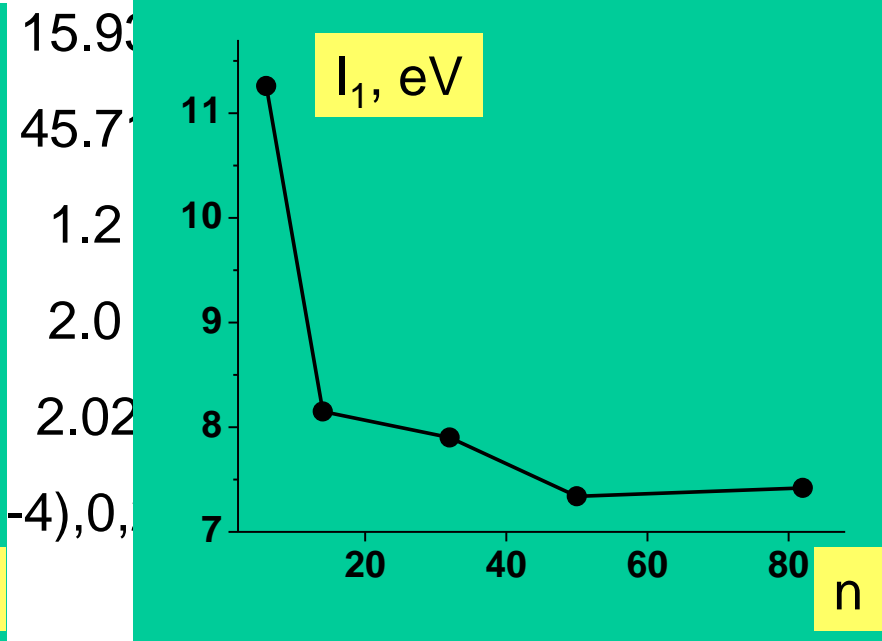
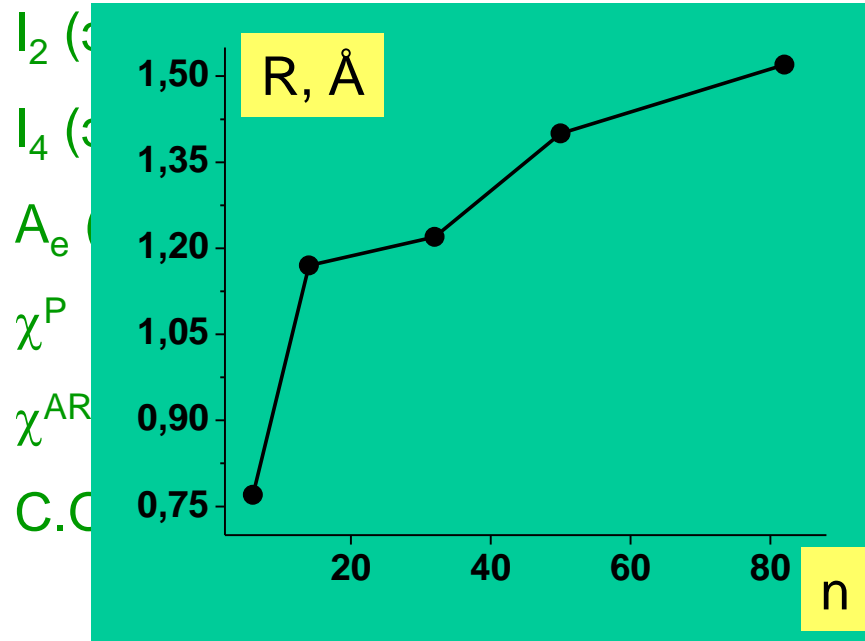
11.26

8.15

7.90

7.34

7.42

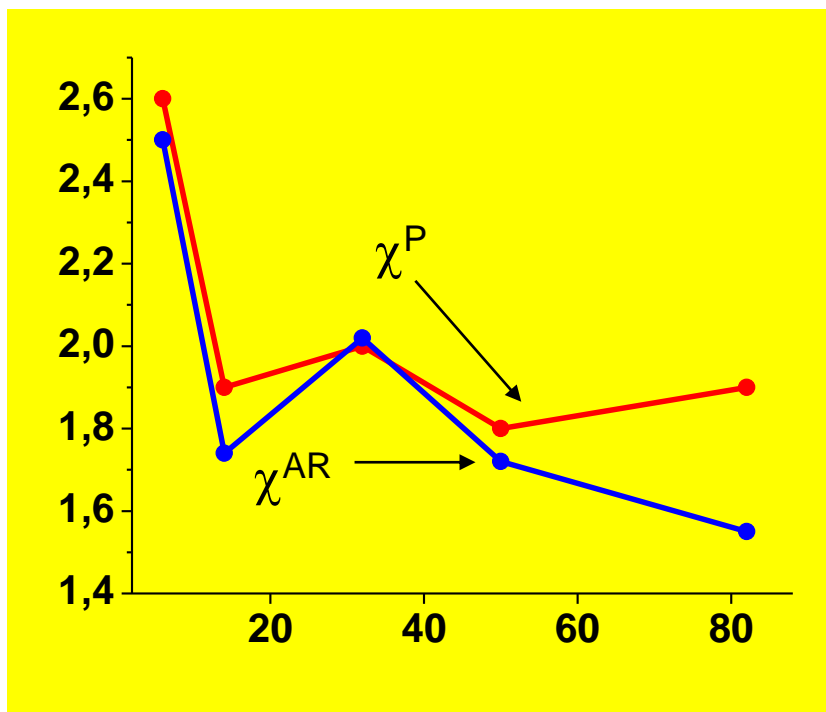


# Свойства элементов

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
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	—
χ <sup>P</sup>	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
χ <sup>AR</sup>	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)

# Свойства элементов

	C
Ат. Номер	6
Эл. Конф.	$2s^2 2p^2$
Радиус (пм)	77
$I_1$ (эВ)	11.26
$I_2$ (эВ)	24.38
$I_4$ (эВ)	64.49
$A_e$ (эВ)	1.26



Pb
82
$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
152
7.42
15.03
42.32

	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)

# Свойства простых веществ

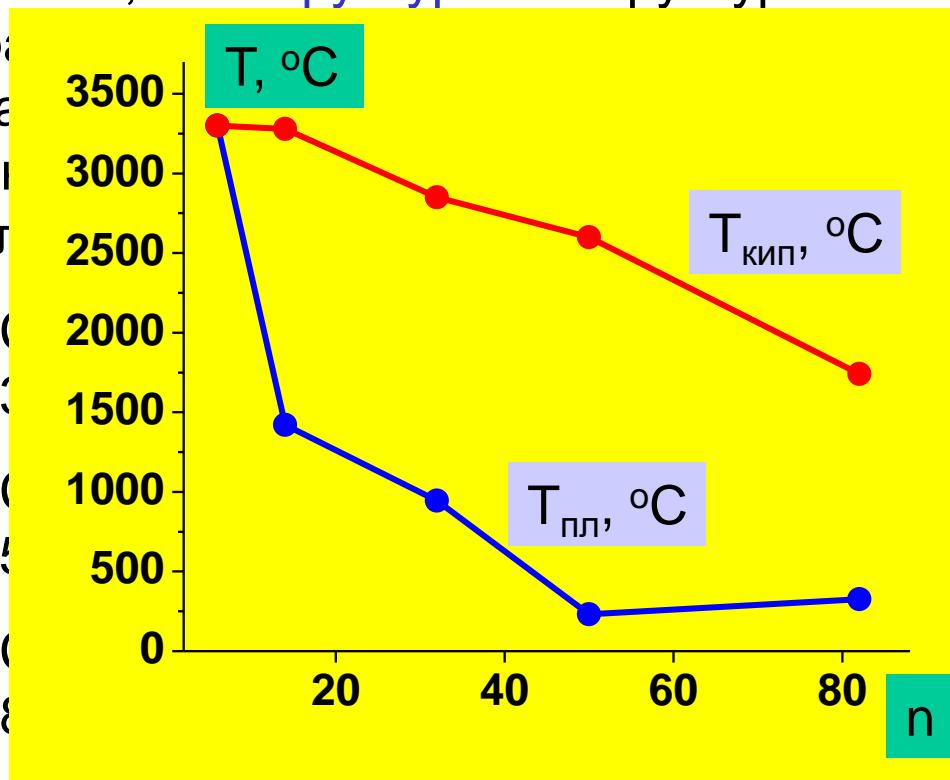
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	—	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	C—C 346	Si—Si 236	Ge—Ge 186	Sn—Sn 151	Pb—Pb 92
	C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190	
	C≡C 813				
$E_g$ (эВ)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

# Свойства простых веществ

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	—	3280	2850	2600	1740

Аллотропия алмаз, структура структура белое металл  
 графит (металл) к.ч.=14  
 карбин серое  
 лонсдейт структура  
 фуллерен (алмаза)

$\Delta G_{\text{св}}$   
кДж/моль



$E_g$  (эВ) 5.97 (алмаз) 1.12 0.66 0.08 (серое) 0

Sn–Sn 151  
Pb–Pb 92

n=Sn  
190

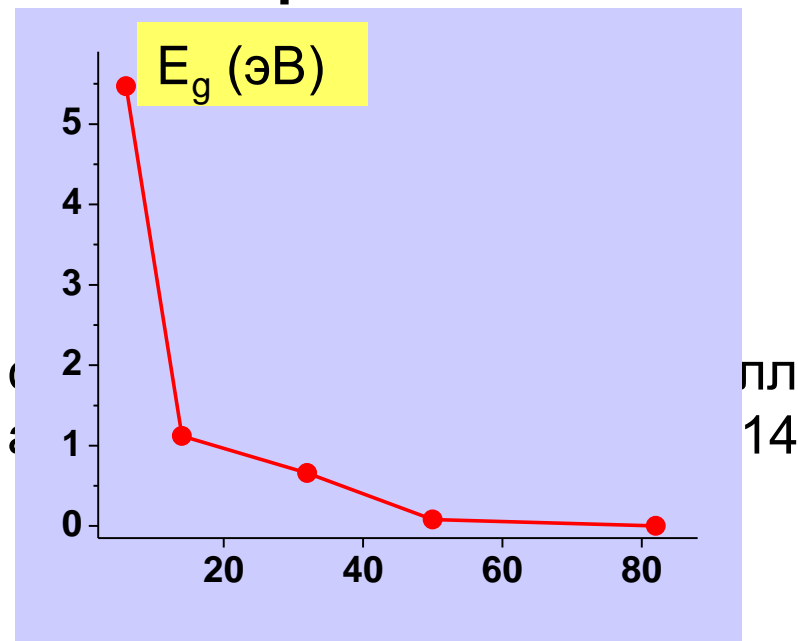
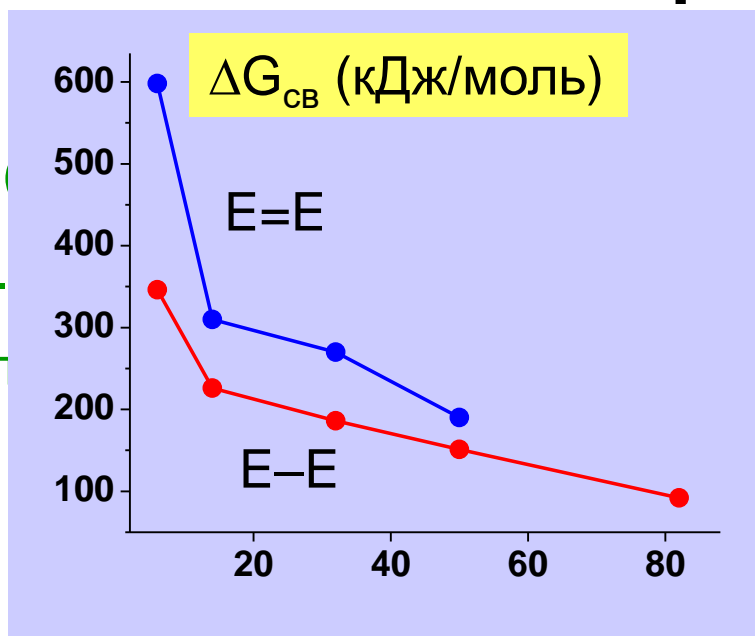


# Свойства простых веществ

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	—	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
$\Delta G_{\text{св}}$ 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				
$E_g$ (эВ)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

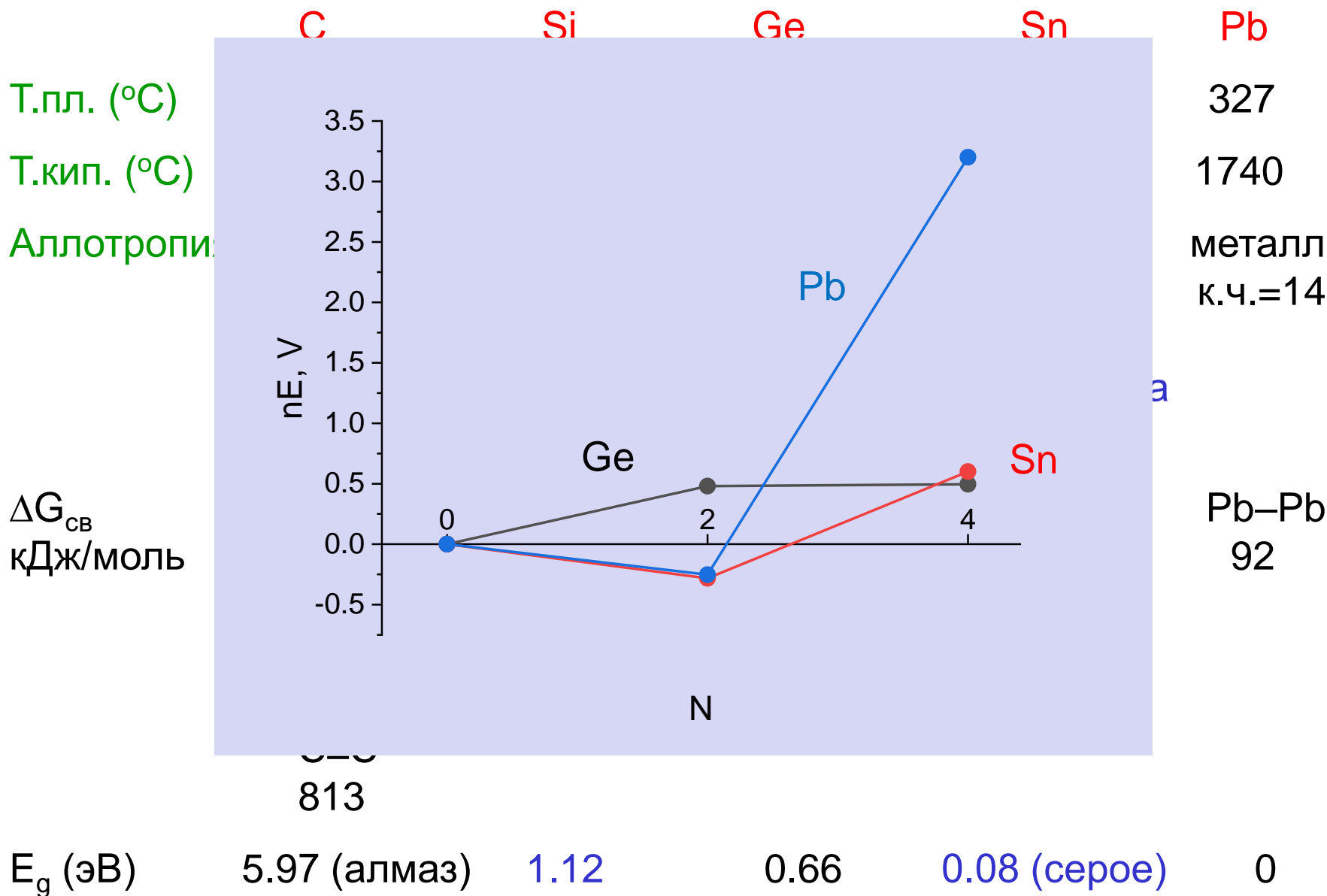
# Свойства простых веществ

Т.пл. (°C)  
Т.кип. (°C)  
Аллотропия

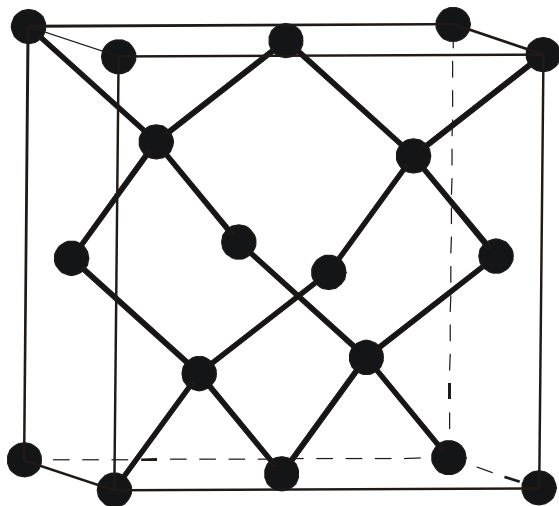


$\Delta G_{св}$ кДж/моль	C—C 346	Si—Si 236	Ge—Ge 186	Sn—Sn 151	Pb—Pb 92
	C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190	
	C≡C 813				
$E_g$ (эВ)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

# Свойства простых веществ



# Аллотропия углерода



Алмаз

$sp^3$

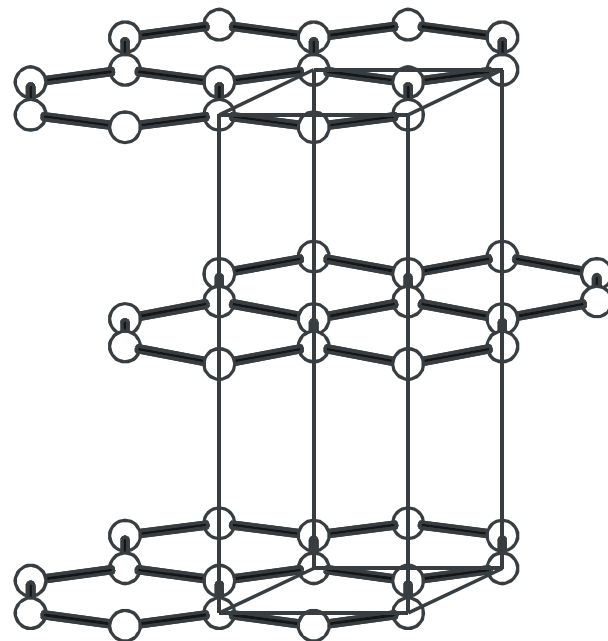
$d = 154 \text{ пм}$



Фуллерен  $C_{60}$

$d(6,6) = 139 \text{ пм}$

$d(5,6) = 146 \text{ пм}$



Графит

$sp^2$

$d = 142 \text{ пм}$

# Аллотропия углерода

## Алмаз

прозрачные  
кристаллы

самое твердое в-во

изолятор,  
высокая  
теплопроводность

нерастворим

горит в  $O_2$   
горит в  $F_2$

переходит в  
графит при 1800 К

образует карбиды

## Графит

черные пластины

мягкий

металлический  
проводник  
(анизотропный)

нерастворим

горит в  $O_2$   
горит в  $F_2$

термодинамически  
стабилен

интеркалируется

## Фуллерен

черные кристаллы

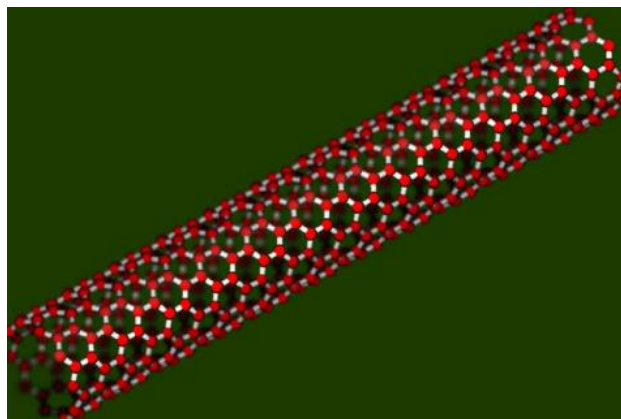
умеренно твердый

растворим в орг.  
растворителях

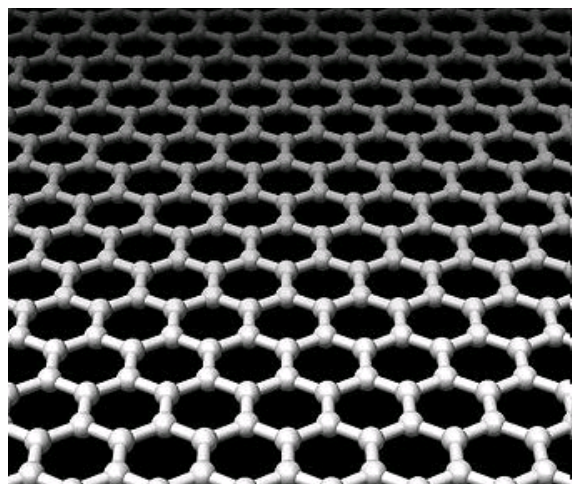
с  $F_2$  образует  
фторофуллерены

образует фуллериды

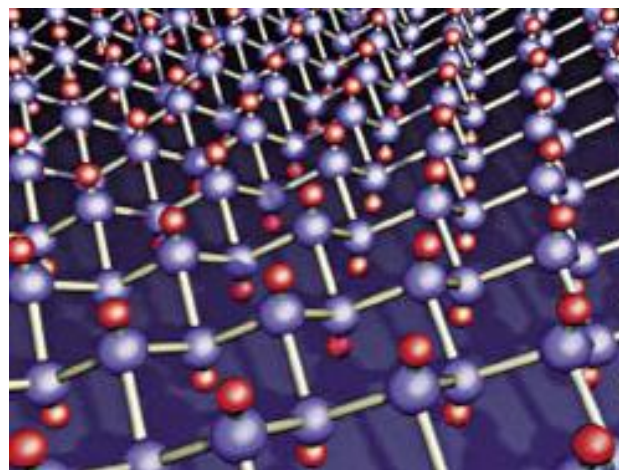
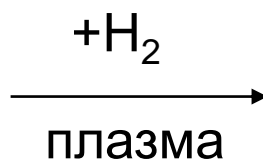
# Новые формы углерода



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



Графен –  
один слой графита



Графен –  
гидрированный графен

# Новые формы углерода

Нобелевская премия по физике 2010 года



Андрей Гейм

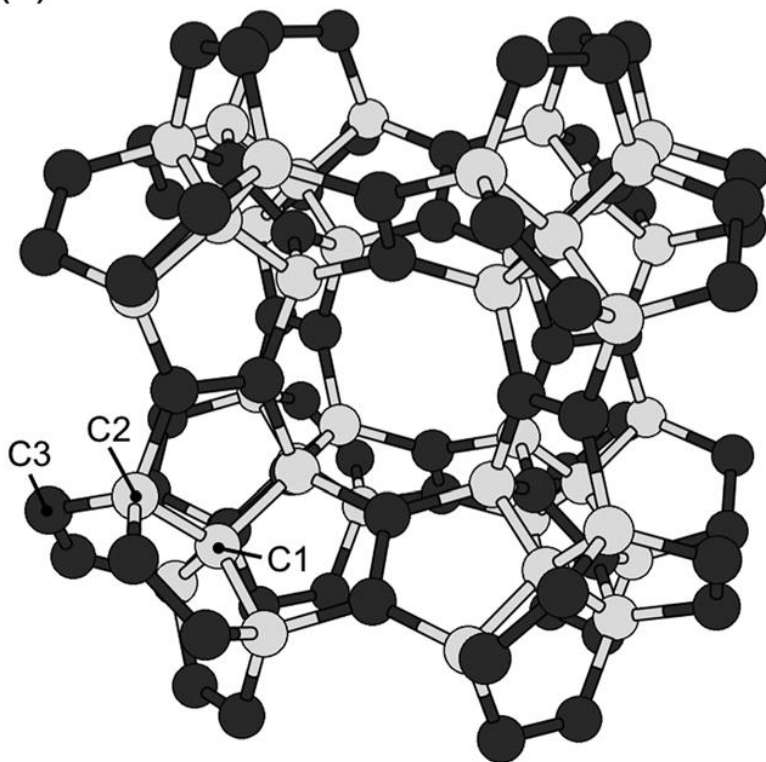


Константин Новоселов

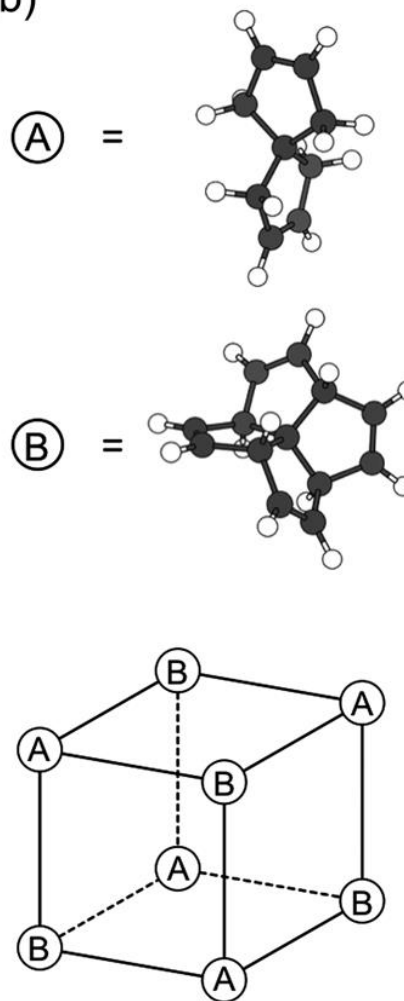
*«за новаторские эксперименты  
с двумерным материалом – графеном»*

# Новые формы углерода

(a)



(b)

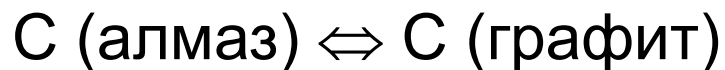
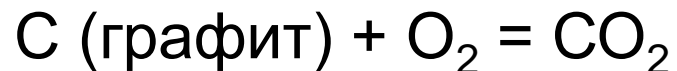
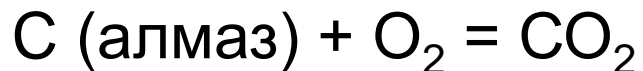


Пента-диамант –  
сочетание  $sp^3$  и  $sp^2$ -гибридных атомов углерода



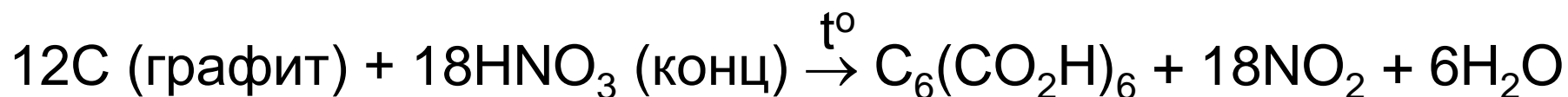
# Свойства углерода

## 1. Горение

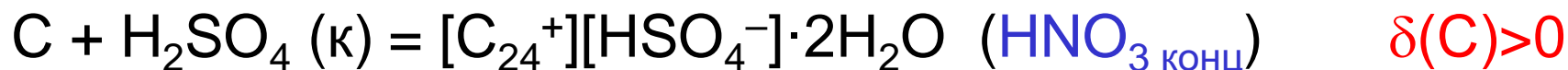


$$\Delta_{\text{ф.п}} G^{\circ}_{298} = -2.8 \text{ кДж/моль}$$

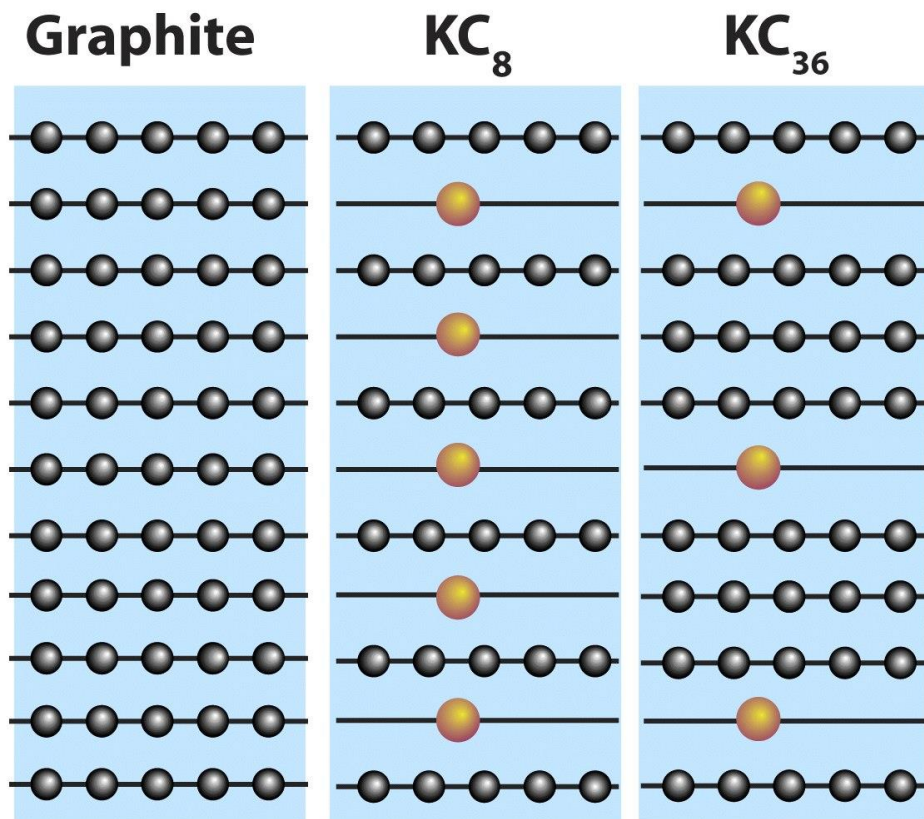
## 2. Окисление графита



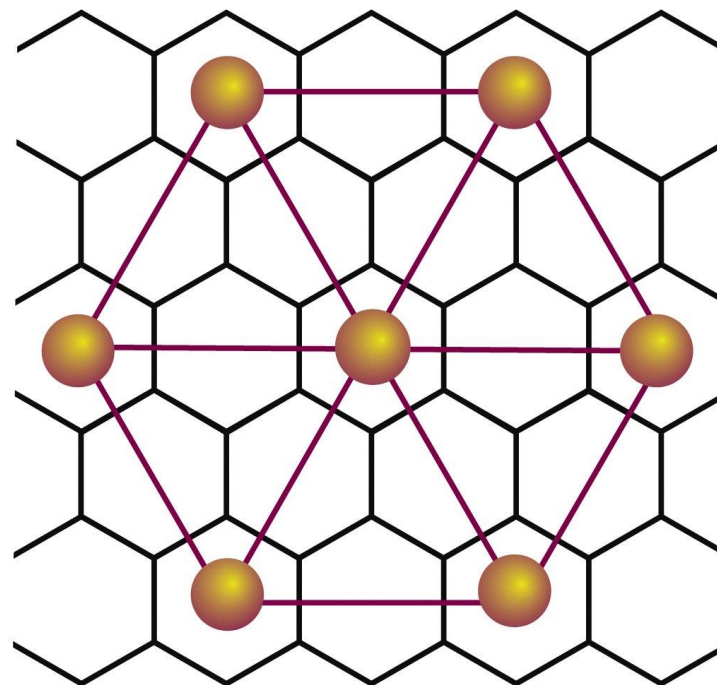
## 3. Интеркалирование графита



# Интеркалирование графита

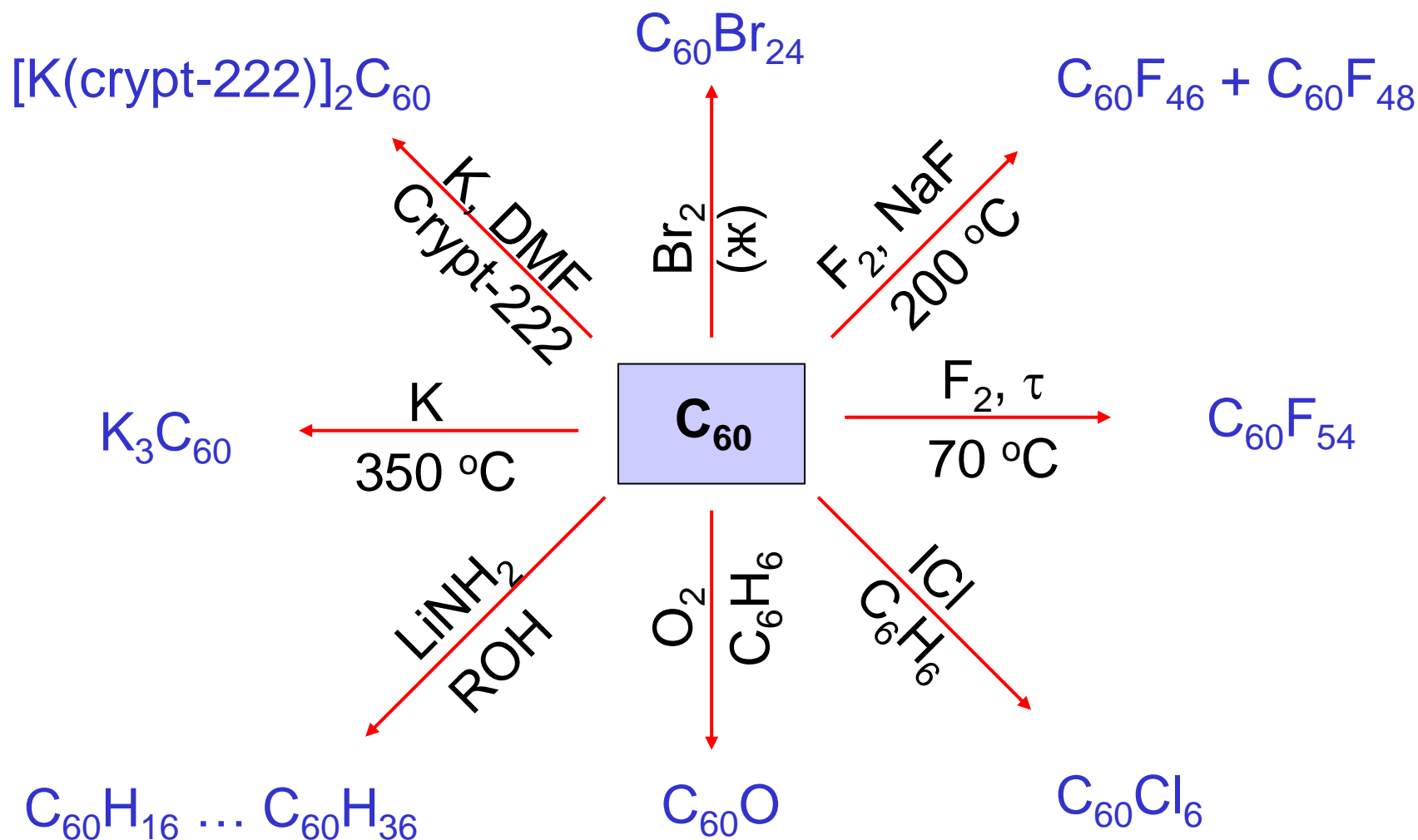


**Figure 13-3**  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

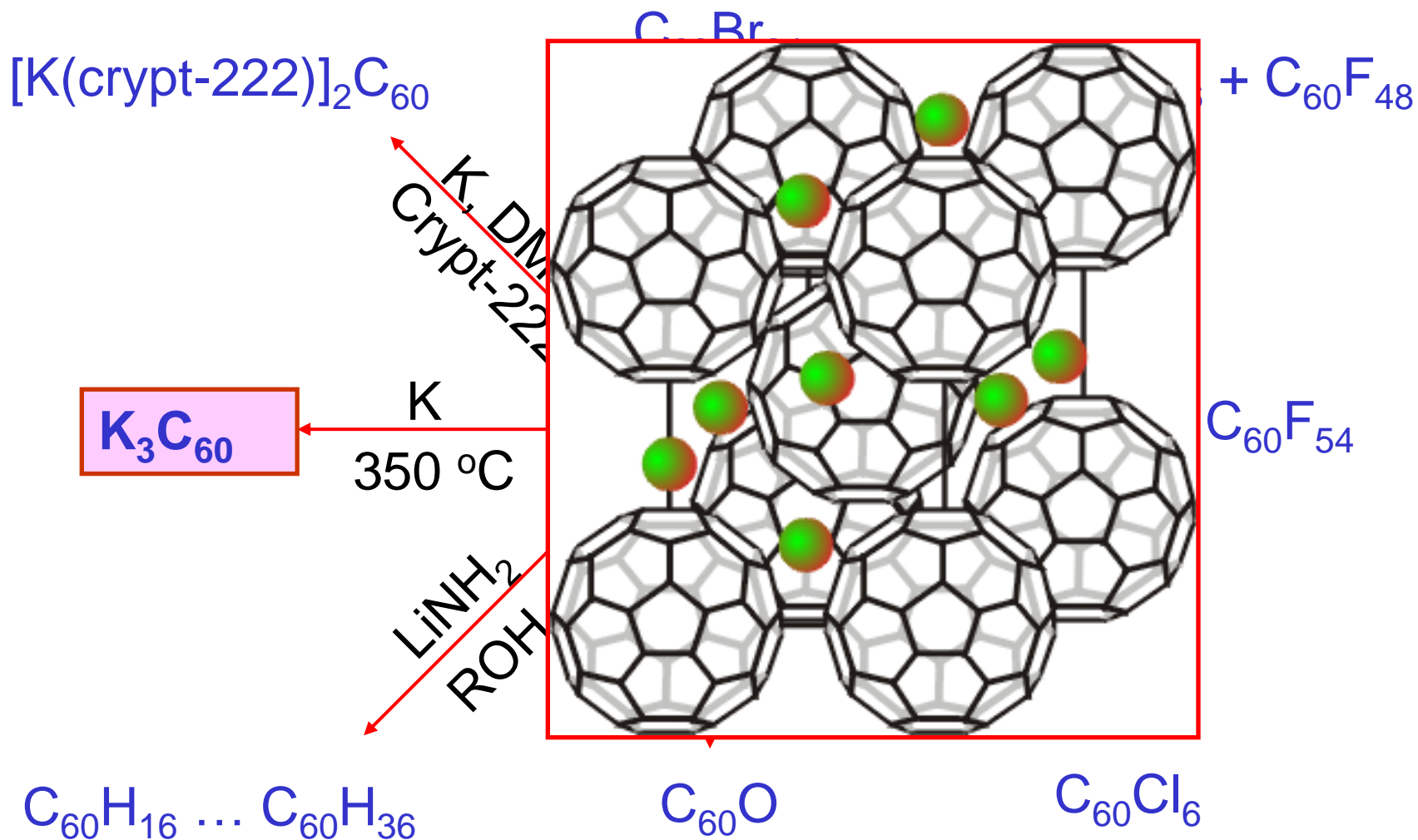


**Figure 13-12**  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Свойства фуллерена C<sub>60</sub>

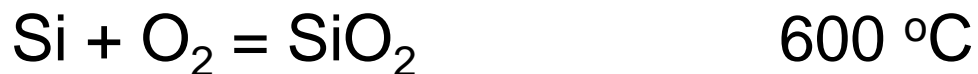


# Свойства фуллерена $C_{60}$

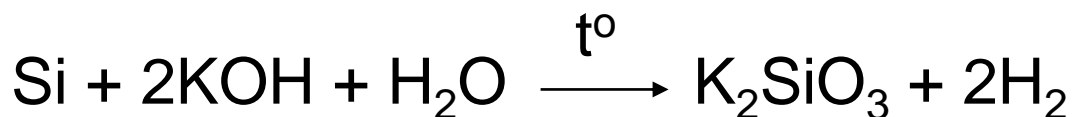


## Свойства кремния

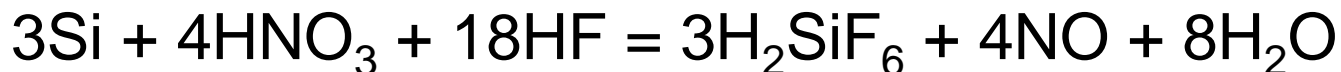
1. Si имеет бóльшую реакционную способность, чем C



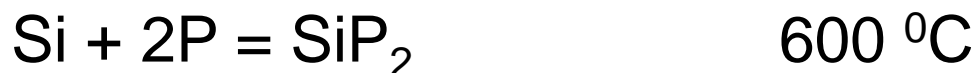
2. Si растворяется в щелочах, но не в кислотах



3. Si окисляется в присутствии  $\text{F}^-$

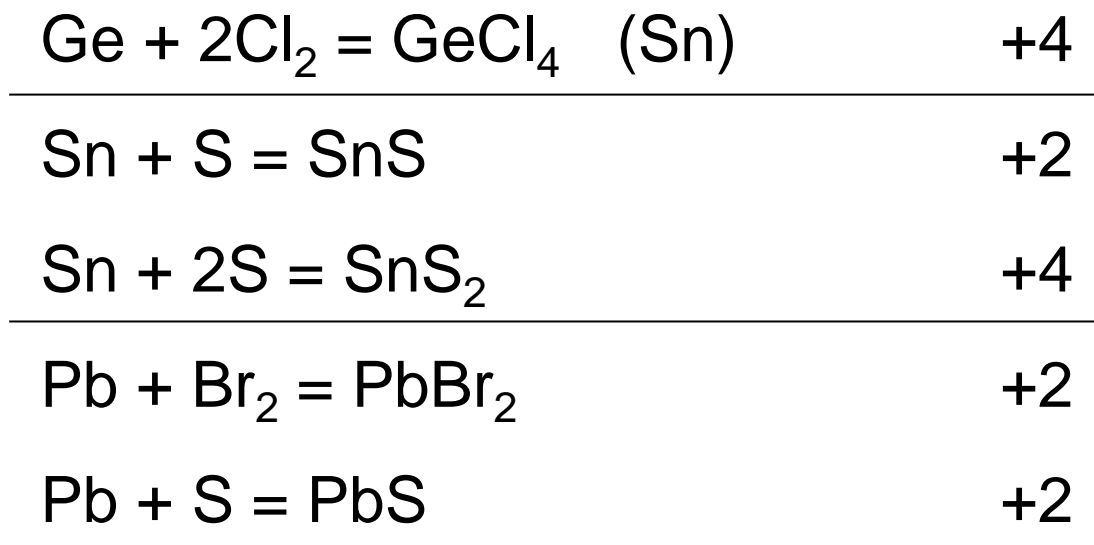


4. Si реагирует с  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , S, P, N, B при нагревании

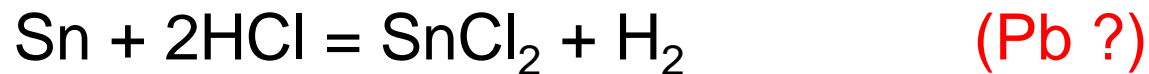


# Свойства Ge, Sn, Pb

1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой



2. Sn, Pb растворимы в кислотах

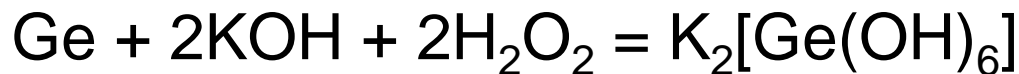
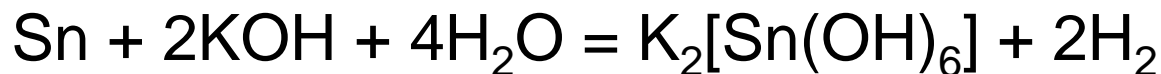


## Свойства Ge, Sn, Pb

3. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями



4. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании

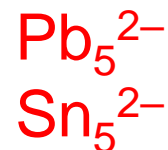
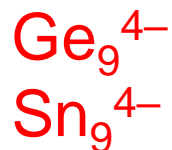
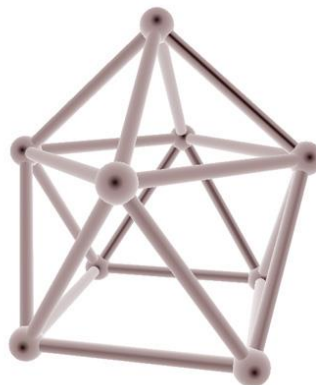
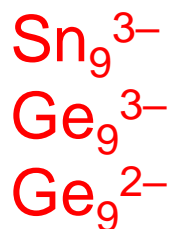
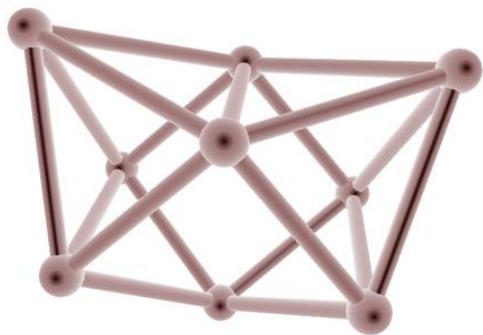
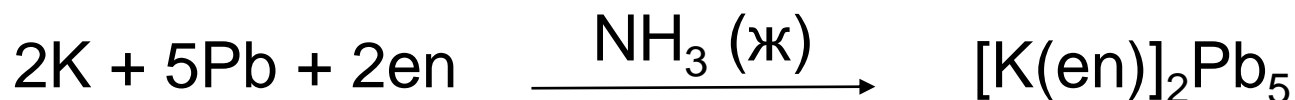


5. Ge, Sn реагируют с растворами галогенов в неполярных растворителях



# Свойства Ge, Sn, Pb

6. Ge, Sn, Pb реагируют с растворами щелочных металлов в  $\text{NH}_3$



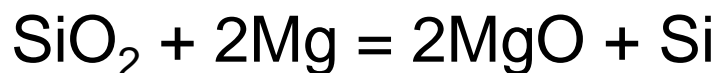
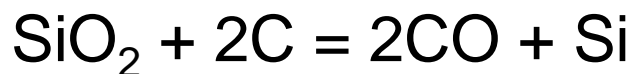
Анионы Цинтля



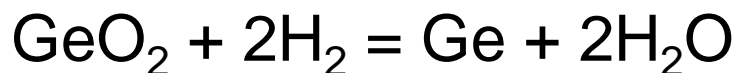
# Получение C, Si, Ge, Sn, Pb

1. C добывают в виде угля, графита и алмазов

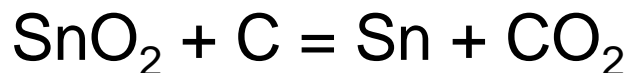
2. Si – из песка и силикатов



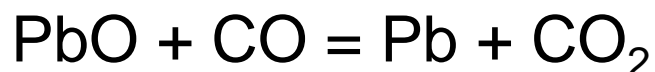
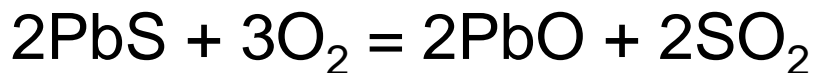
3. Ge – из обогащенных отходов производства Zn, Ni



4. Sn – из минерала касситерита



5. Pb – из сульфидных минералов (PbS – галенит)



# Применение С

**Алмаз:** украшения, абразивы, резцы



**Графит:** смазка, электроды, тугоплавкие материалы, замедлители нейтронов, покрытия, пенографит ( $d \sim 1 \text{ г/см}^3$ )



**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, припой), аналитические цели, полупроводники

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

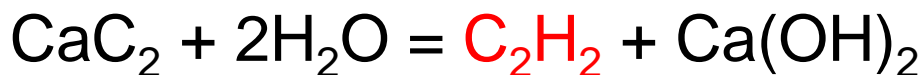
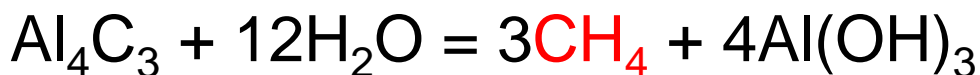
**Pb:** пигменты, свинцовые аккумуляторы

# Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

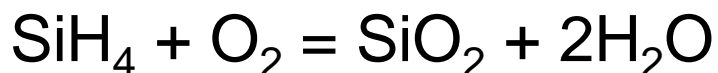
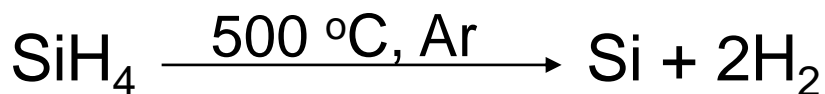
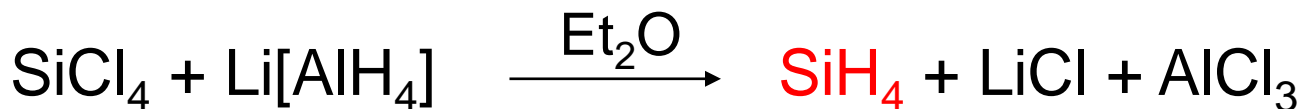
1.  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \dots$   $sp^3$   $d = 154 \text{ пм}$   $E = 346 \text{ кДж/моль}$

$\text{C}_2\text{H}_4, \dots$   $sp^2$   $d = 135 \text{ пм}$   $E = 598 \text{ кДж/моль}$

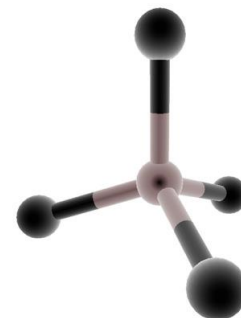
$\text{C}_2\text{H}_2, \dots$   $sp$   $d = 120 \text{ пм}$   $E = 813 \text{ кДж/моль}$



2.  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_4 + 2\text{Mg}(\text{OH})_2$  (кат.  $\text{H}^+$ )



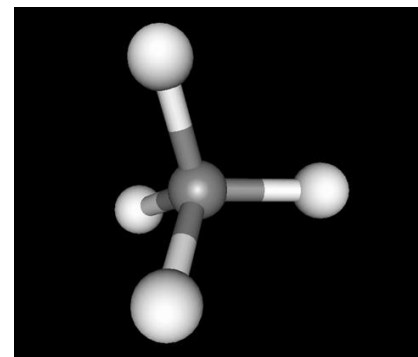
$\text{SiH}_4$



# Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

3.  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{PbH}_4$  неустойчивы

4.



Уменьшение устойчивости

Увеличение полярности связи

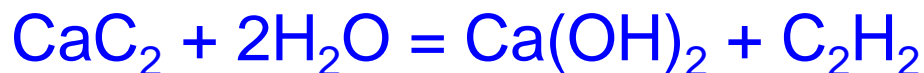
Увеличение т.пл. и т.кип.

# Карбиды

[illegible]

# Карбиды

1. Карбиды активных металлов реагируют с водой



2. Карбиды ранних переходных металлов, кремния, бора обладают высокой твердостью

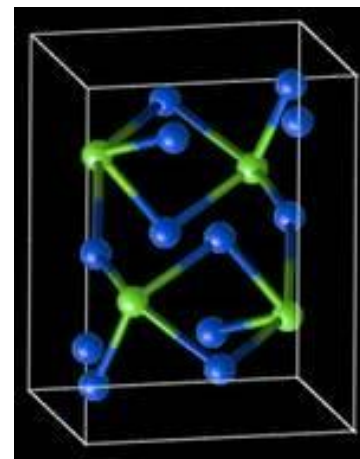
(ковалентные карбиды)



3. Ковалентные карбиды химически инертны

4.  $\text{Fe}_3\text{C}$  — цементит, составная часть чугуна

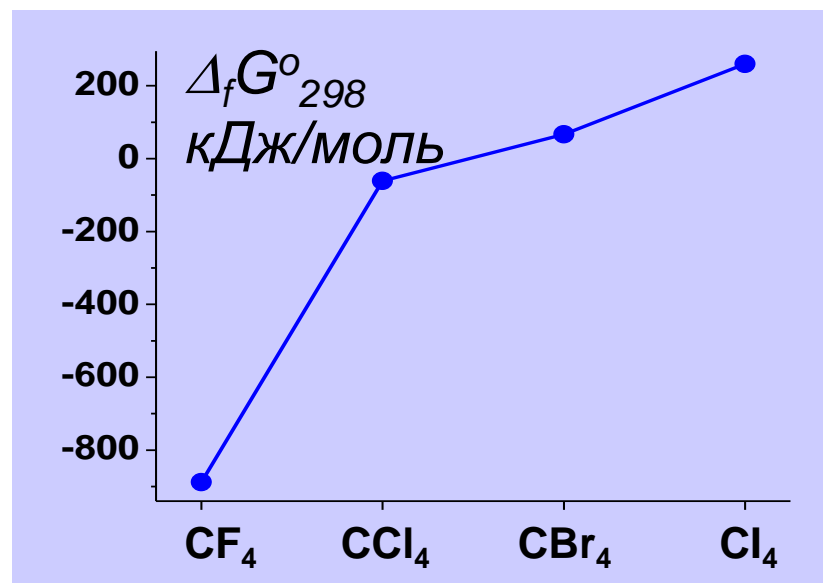
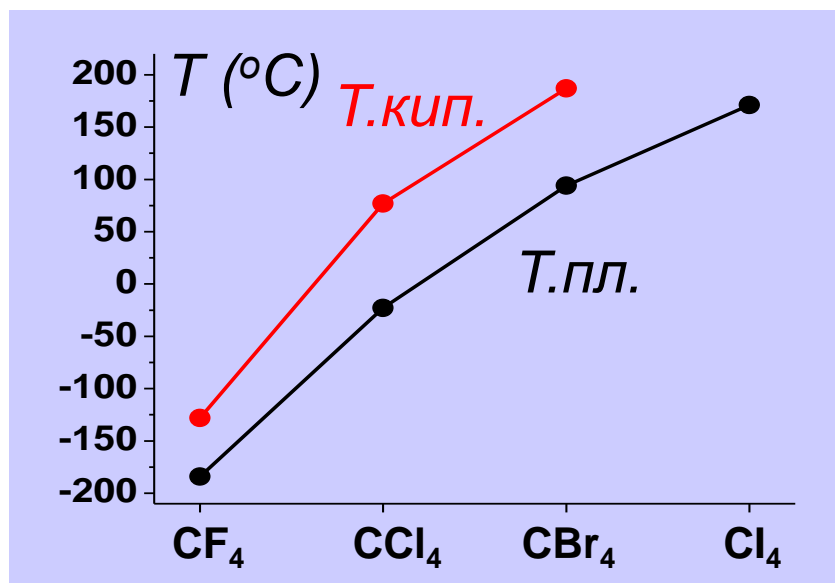
т.пл. 1700 °C



$\text{Fe}_3\text{C}$

# Галогениды углерода

	$\text{CF}_4$	$\text{CCl}_4$	$\text{CBr}_4$	$\text{CI}_4$
Т.пл., °C	-184	-23	94	171 (разл.)
Т.кип., °C	-128	77	187	—
$d(\text{C-X})$ , пм	136	176	194	215
$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль	-888	-61	67	260





# Галогениды углерода



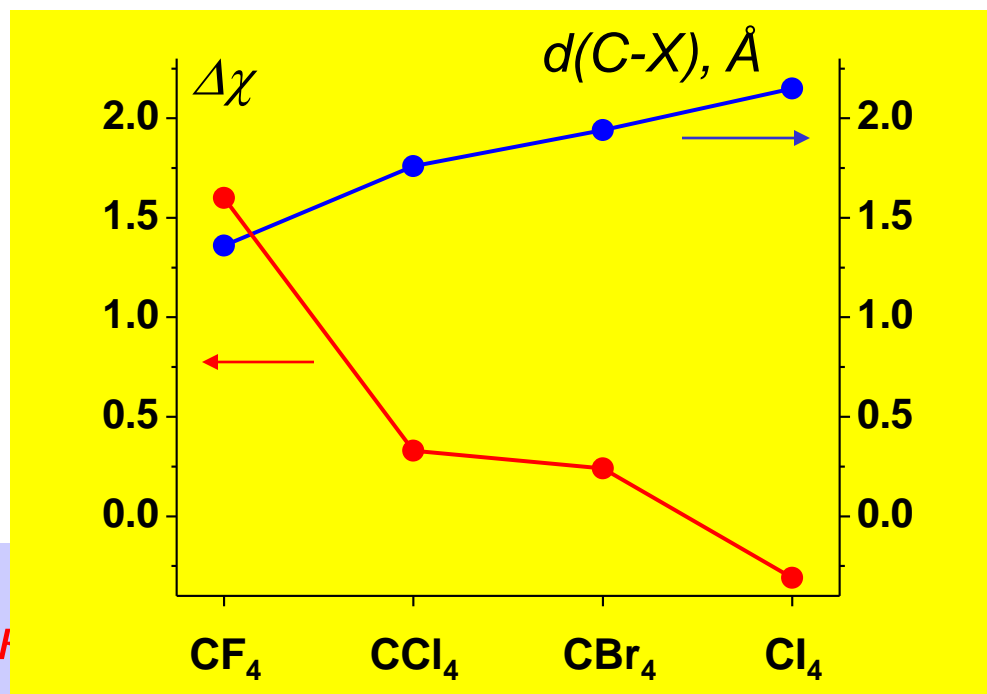
Т.пл., °C

Т.кип., °C

$d(\text{C-X})$ , пм

$\Delta_f G^\circ_{298}$

кДж/моль

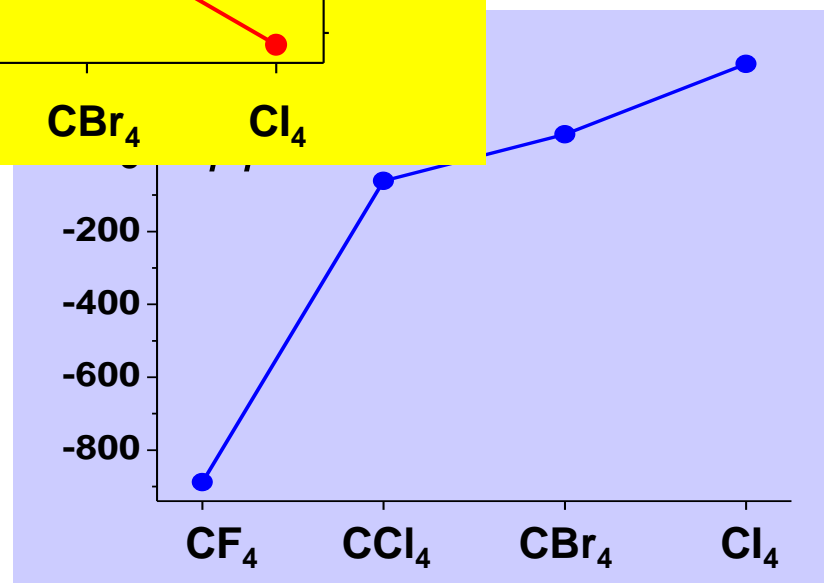
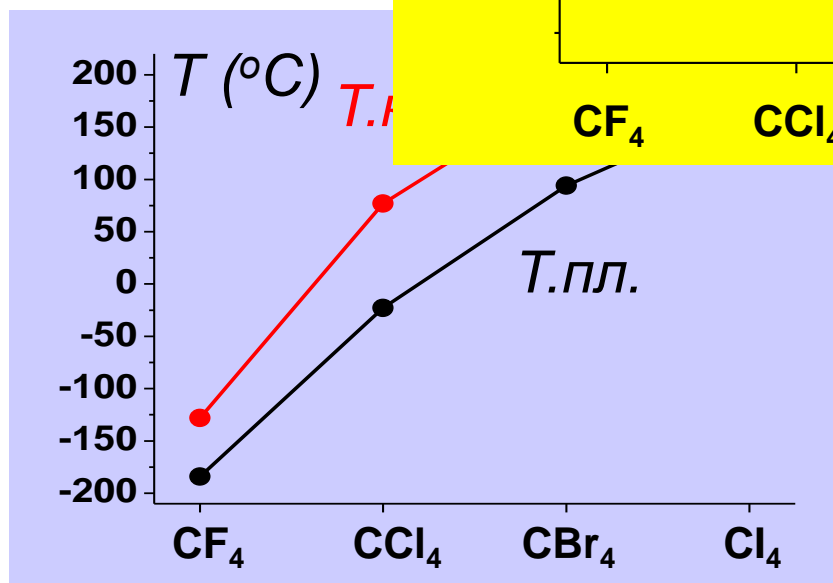


171  
(разл)

—

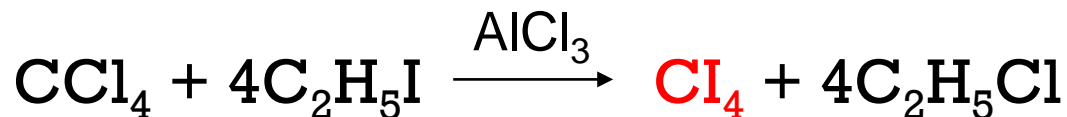
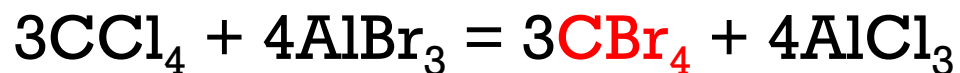
215

260



# Галогениды углерода

## Получение:



## Свойства:

1. Низкая реакционная способность
2. Не реагируют с водой и не растворяются в ней
3. Не присоединяют  $\text{X}^-$

# Галогениды углерода

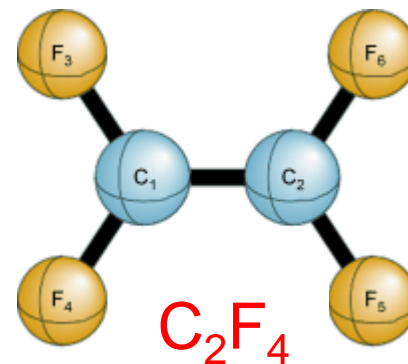
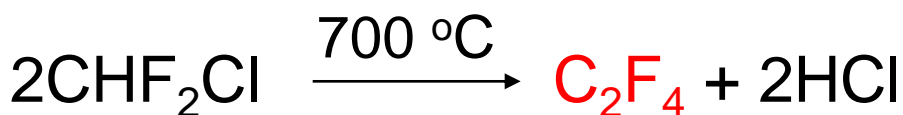
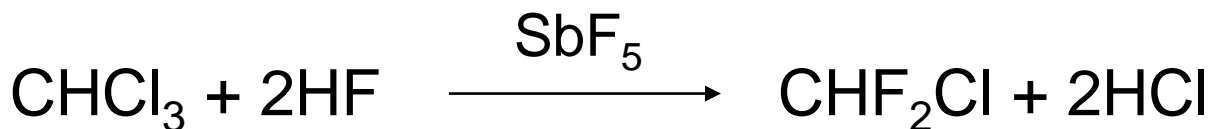
## 4. $\text{CCl}_4$ – хлорирующий агент



## 5. Смешанные галогениды



## 6. Известен фторид $\text{C}_2\text{F}_4$



# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

$\text{SiF}_4$ т.субл. $-95^\circ\text{C}$	$\text{GeF}_4$ т.субл. $-37^\circ\text{C}$	$\text{SnF}_4$ т.пл. $705^\circ\text{C}$ полимер	$\text{PbF}_4$ т.пл. $600^\circ\text{C}$ полимер
$\text{SiCl}_4$ т.пл. $-68^\circ\text{C}$ т.кип. $57^\circ\text{C}$	$\text{GeCl}_4$ т.пл. $-50^\circ\text{C}$ т.кип. $83^\circ\text{C}$	$\text{SnCl}_4$ т.пл. $-36^\circ\text{C}$ т.кип. $114^\circ\text{C}$	$\text{PbCl}_4$ т.пл. $-15^\circ\text{C}$ желтый
$\text{SiBr}_4$ т.пл. $5^\circ\text{C}$ т.кип. $153^\circ\text{C}$	$\text{GeBr}_4$ т.пл. $26^\circ\text{C}$ т.кип. $187^\circ\text{C}$	$\text{SnBr}_4$ т.пл. $33^\circ\text{C}$ т.кип. $203^\circ\text{C}$ желтый	—
$\text{SiI}_4$ т.пл. $122^\circ\text{C}$ т.кип. $290^\circ\text{C}$	$\text{GeI}_4$ т.пл. $146^\circ\text{C}$ т.кип. $377^\circ\text{C}$ оранжевый	$\text{SnI}_4$ т.пл. $146^\circ\text{C}$ т.кип. $346^\circ\text{C}$ оранжевый	—

# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

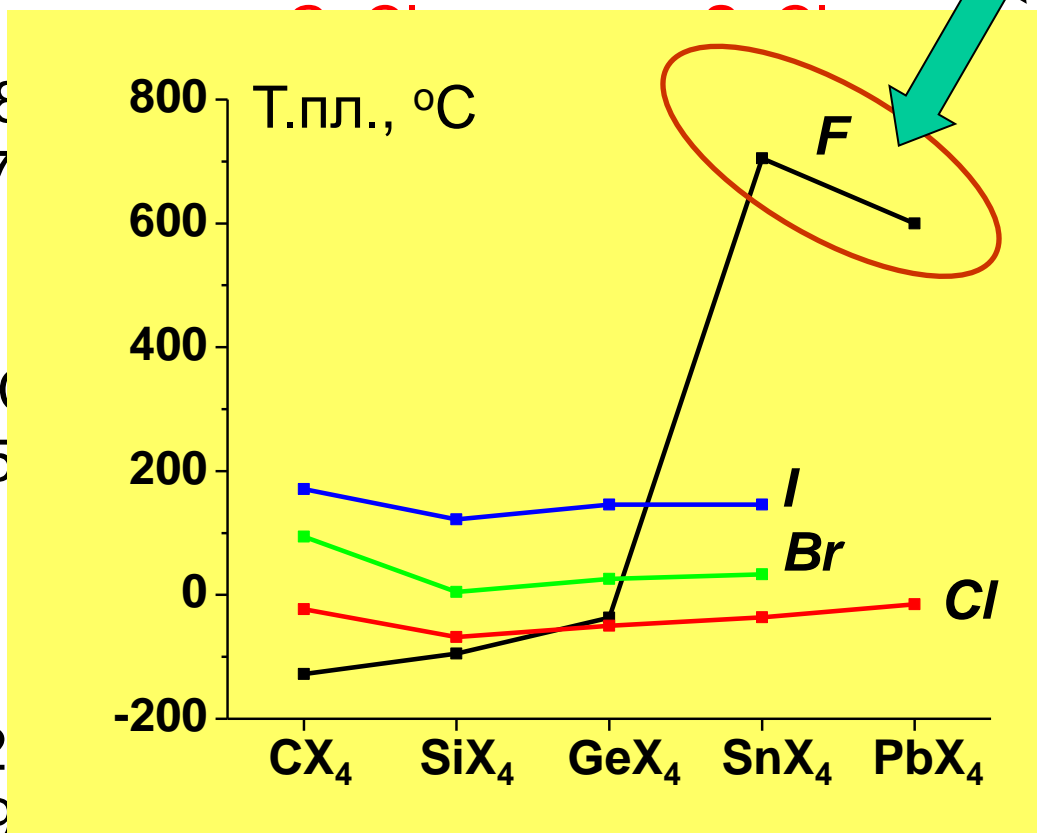
$\text{SiF}_4$	$\text{GeF}_4$	$\text{SnF}_4$	$\text{PbF}_4$
т.субл. $-95^\circ\text{C}$	т.субл. $-37^\circ\text{C}$	т.пл. $705^\circ\text{C}$ полимер	т.пл. $600^\circ\text{C}$ полимер

$\text{SiCl}_4$   
т.пл.  $-68^\circ\text{C}$   
т.кип.  $57^\circ\text{C}$

$\text{SiBr}_4$   
т.пл.  $5^\circ\text{C}$   
т.кип.  $155^\circ\text{C}$

$\text{SiI}_4$   
т.пл.  $120^\circ\text{C}$   
т.кип.  $290^\circ\text{C}$

$\text{PbCl}_4$   
т.пл.  $-15^\circ\text{C}$   
желтый

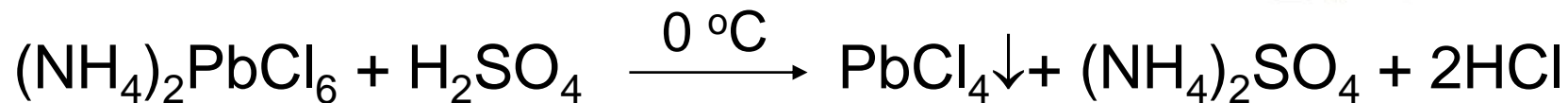
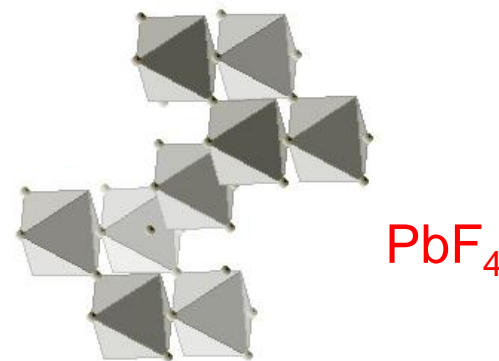
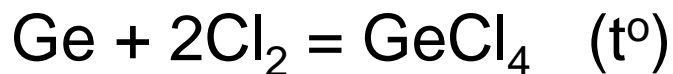


оранжевый

оранжевый

# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

1. Все  $EX_4$  (кроме  $PbCl_4$ ) получают прямым галогенированием



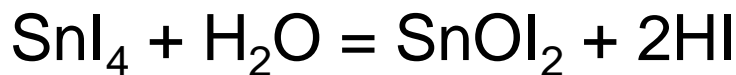
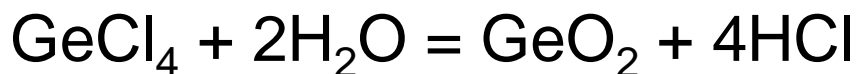
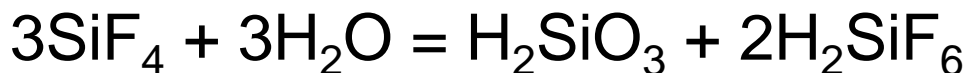
2. Все  $EX_4$  (кроме  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiI_4$ ) легко присоединяют  $X^-$



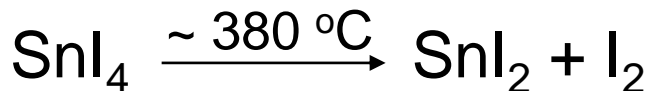
3. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ ) растворимы в органических растворителях,  $SnF_4$ ,  $PbF_4$  имеют полимерное строение

# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

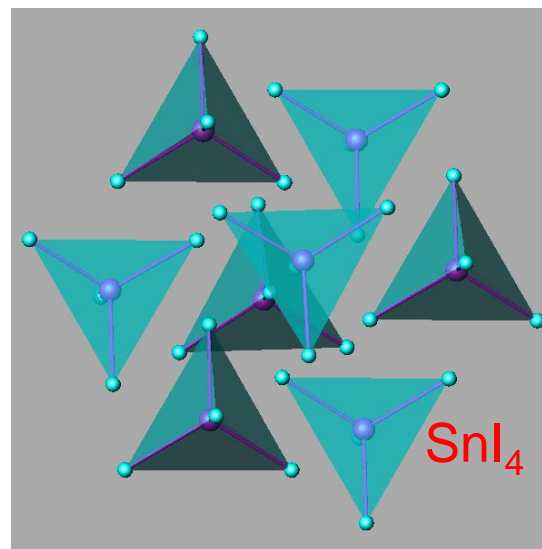
4. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ ) гидролизуются при н.у.



5.  $PbCl_4$ ,  $GeI_4$ ,  $SnI_4$  разлагаются при несильном нагревании



6. Известны галогенокислоты

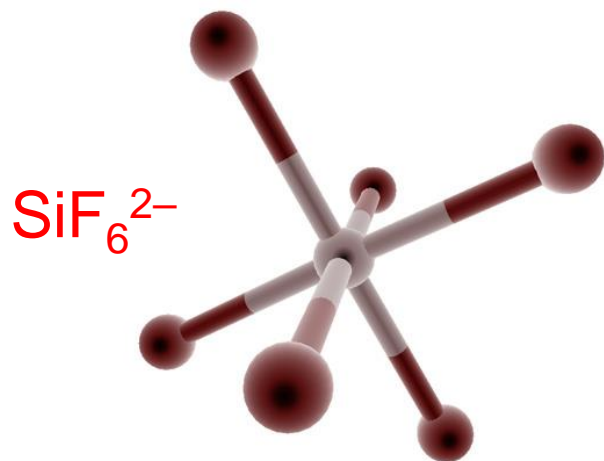


# Кислота $\text{H}_2\text{SiF}_6$

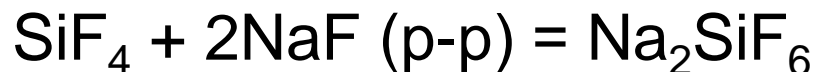
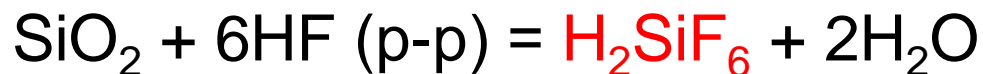
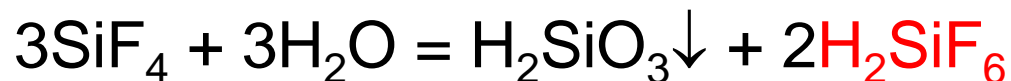
Гексафторокремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiF}_6$

$$\text{p}K_{\text{a}1} = -0.6$$

существует только в водных растворах до 61%



$$d(\text{Si}-\text{F}) = 169 \text{ пм}$$





# Дигалогениды Ge, Sn, Pb



т.пл. 111 °С



диспропорц.



т.пл. 143 °С



т.субл. 240 °С  
коричневый



т.пл. 210 °С



т.пл. 247 °С  
т.кип. 623 °С



т.пл. 232 °С  
т.кип. 660 °С



т.пл. 320 °С  
т.кип. 720 °С  
красный



т.пл. 818 °С  
т.кип. 1292 °С



т.пл. 500 °С  
т.кип. 954 °С



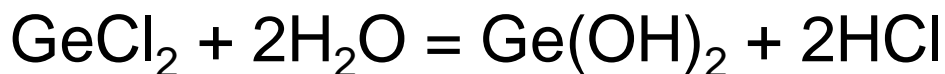
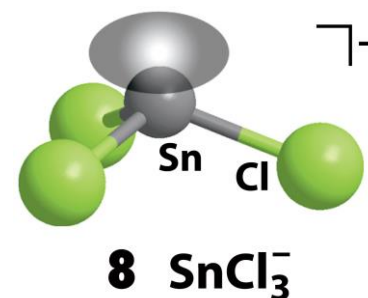
т.пл. 373 °С  
т.кип. 916 °С



т.пл. 412 °С  
т.кип. 900 °С  
желтый

# Дигалогениды Ge, Sn, Pb

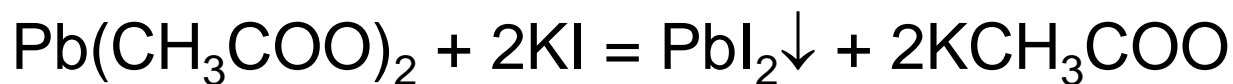
1.  $EX_2$  имеют полимерное строение, к.ч. от 6 (Ge) до 9 (Pb)
2.  $SnX_2$ ,  $PbX_2$  образуют гидраты,  
 $SnX_2$  растворимы в воде,  
 $PbX_2$  (кроме  $PbF_2$ ) нерастворимы,  
 $GeX_2$  гидролизуются



3.  $GeX_2$ ,  $SnX_2$ ,  $PbF_2$  получают соппропорционированием

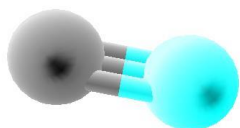


4.  $PbX_2$  (кроме  $PbF_2$ ) осаждают из раствора



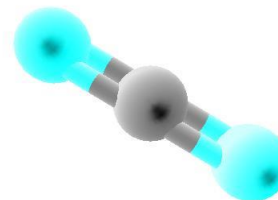
# Оксиды углерода

CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (O=C=C=C=O)



CO

угарный газ



CO<sub>2</sub>

углекислый газ

Т.пл., °С	-205	—
Т.кип., °С	-191	-78
$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	-110.5	-393.5
$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль	-137	-394
Е связи, кДж/моль	1075	806
d(C-O), пм	113	116
$\mu$ , D	0.11	0
Электроны	10	16

# Строение CO

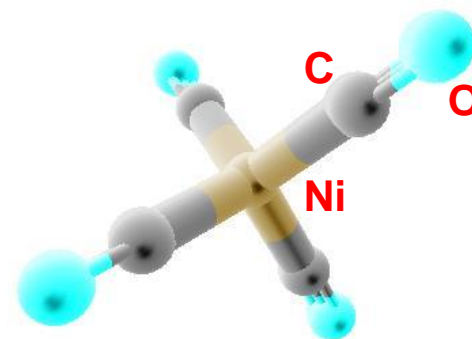
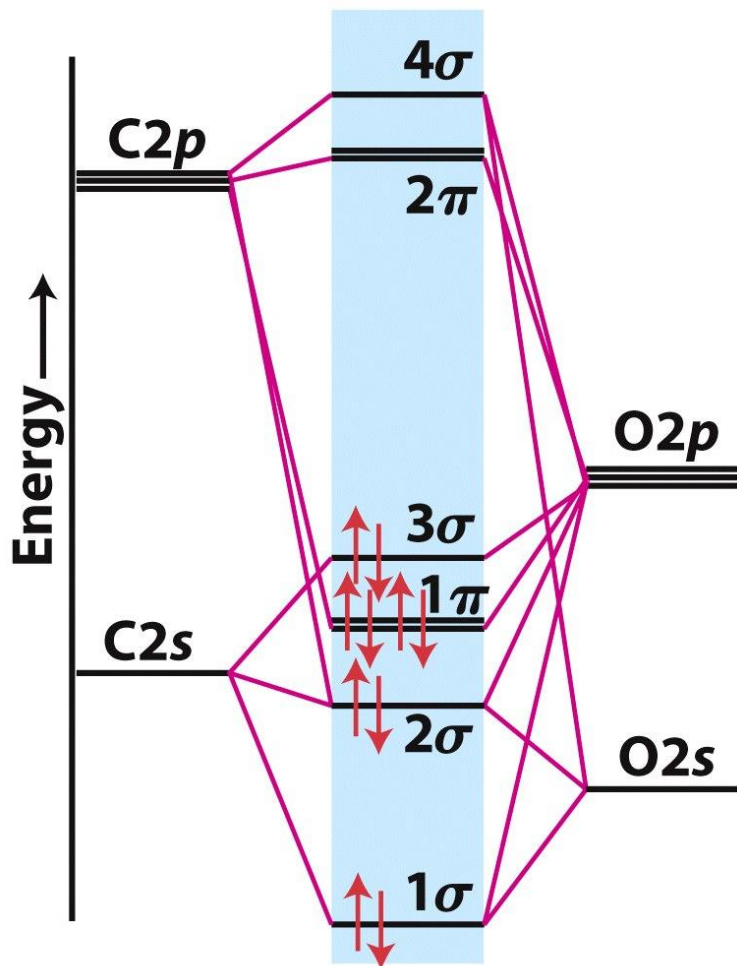


Figure 2-22  
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

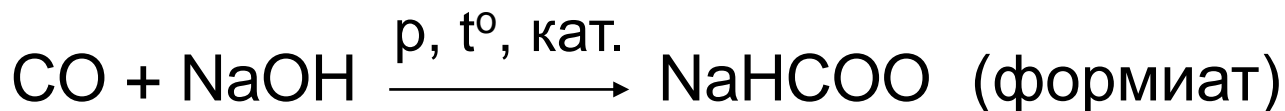
$3\sigma$  (ВЗМО) – определяет донорные свойства  
 $2\pi$  (НВМО) – определяет акцепторные свойства

# Свойства СО

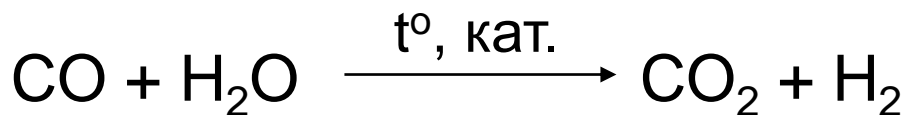
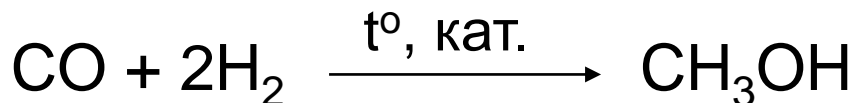
## 1. Получение



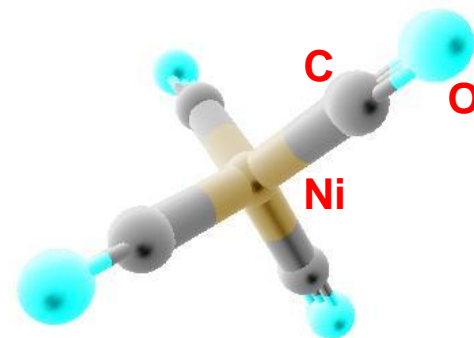
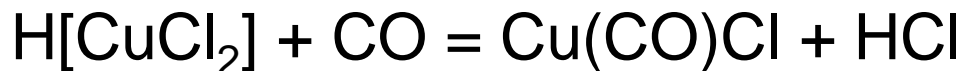
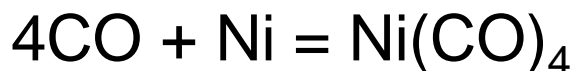
## 2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.



## 3. При высоких температурах

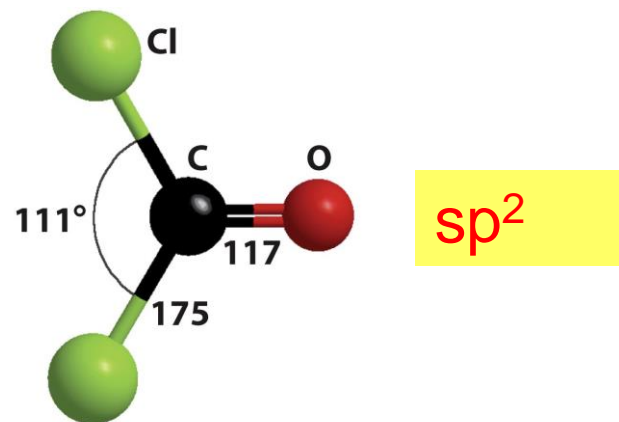
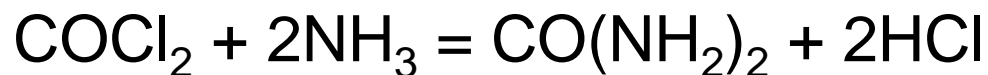
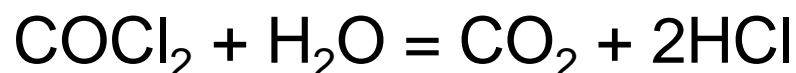


## 4. Образует карбонилы



$\text{Ni}(\text{CO})_4$

# Карбонил-галогениды



Фосген  $\text{COCl}_2$



	$\text{COF}_2$	$\text{COCl}_2$	$\text{COBr}_2$
Т.пл., °C	-114	-128	
Т.кип., °C	-83	8	65
$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль	-619	-205	-111

# Свойства фосгена

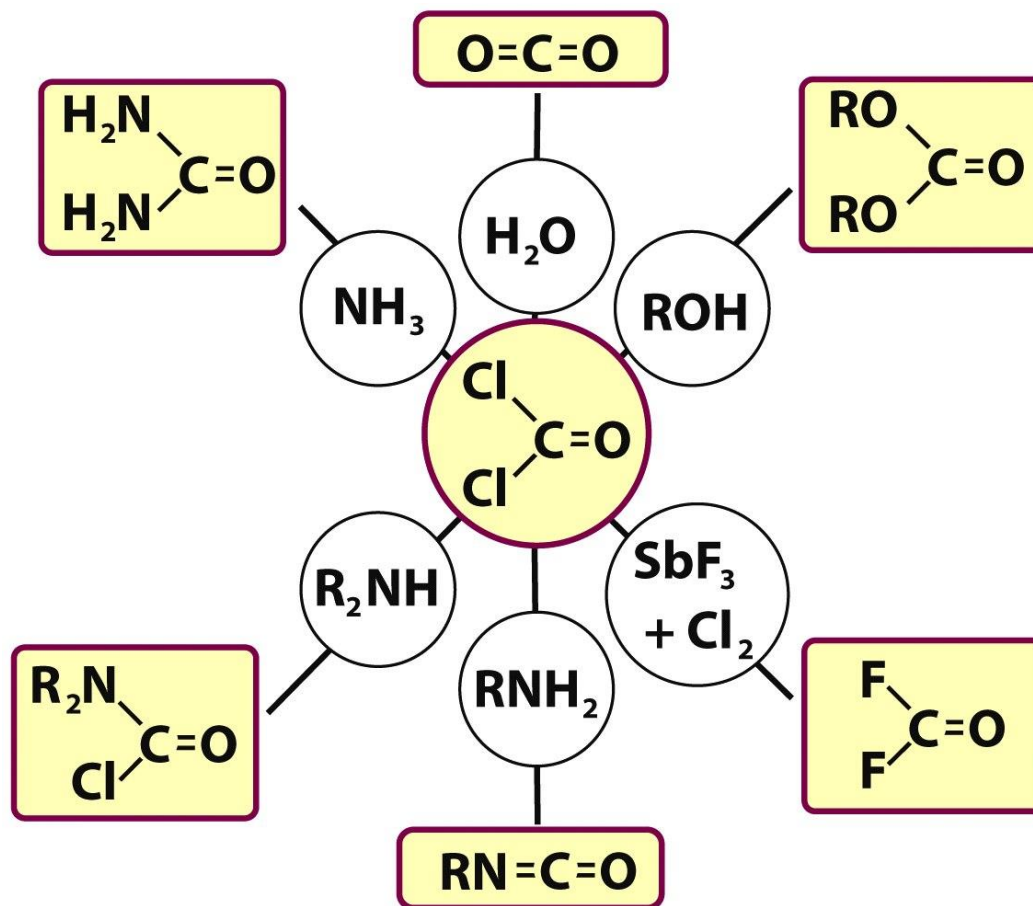


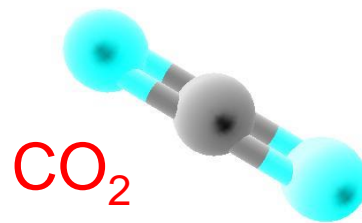
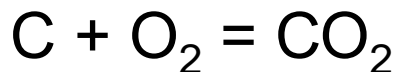
Figure 13-8

*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

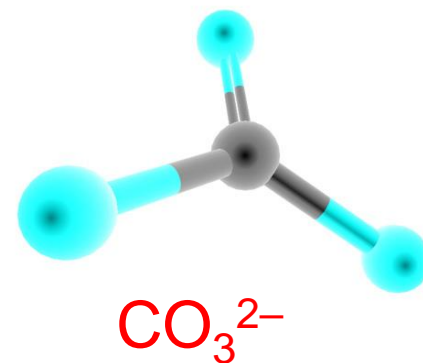
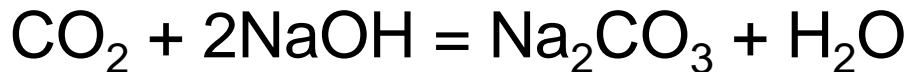
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Свойства CO<sub>2</sub>

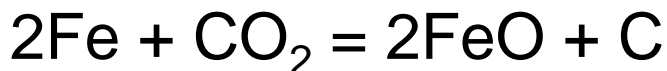
## 1. Получение



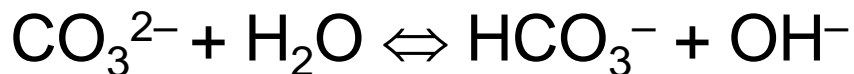
## 2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение



## 3. Окислитель при высокой температуре

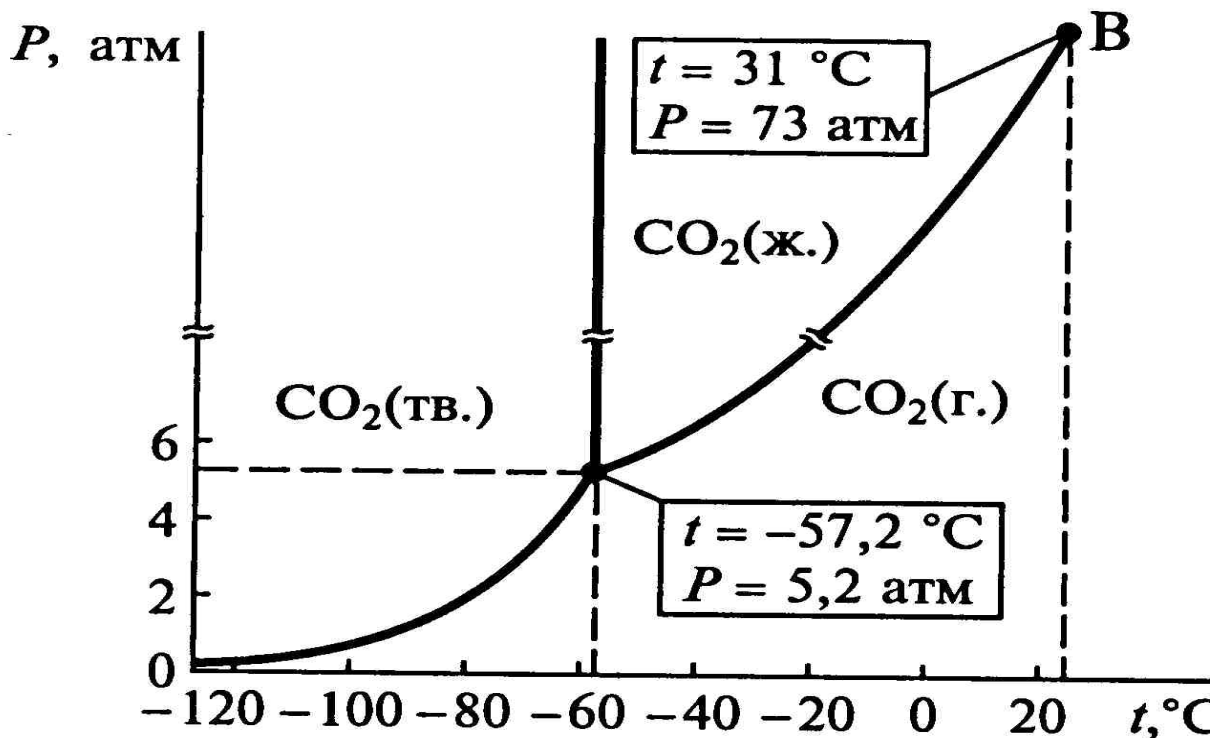


## 4. Карбонаты: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> хорошо растворимы, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> — плохо

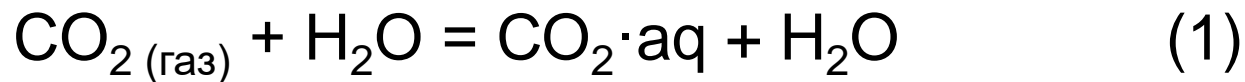




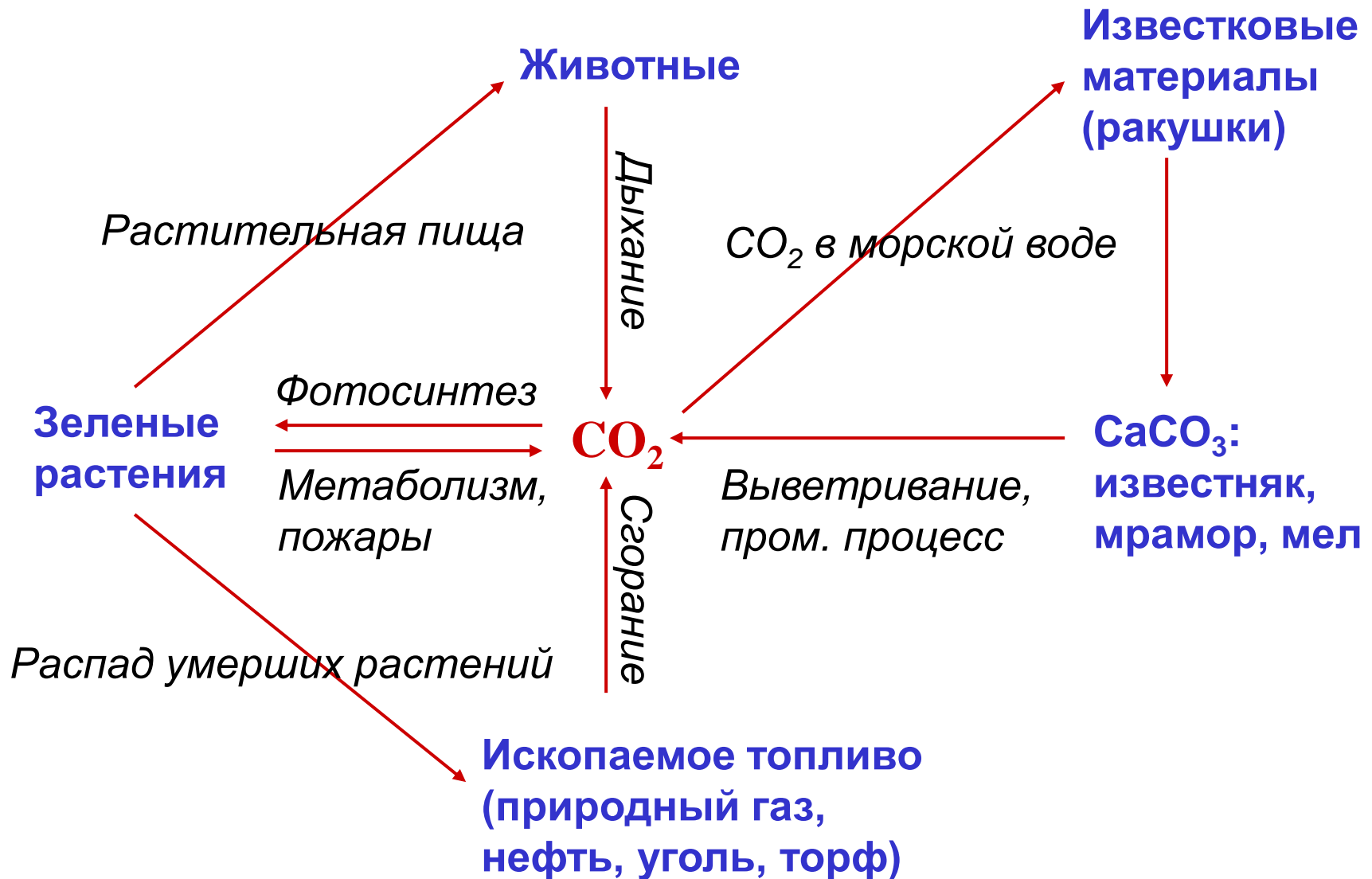
# Свойства CO<sub>2</sub>



Равновесия в  
водном растворе



# Оборот $\text{CO}_2$ : парниковый газ



# Оксиды Si, Ge, Sn, Pb



т.субл. 1700°C  
коричневый



т.субл. 770°C  
черный



т.пл. 1040°C  
черный



т.пл. 886°C  
красный (α)  
желтый (β)



т.пл. 1728°C  
бесцветный  
полиморфен



т.пл. 1116°C  
бесцветный



т.пл. 1360°C  
бесцветный

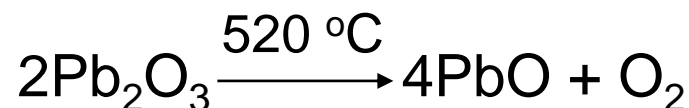
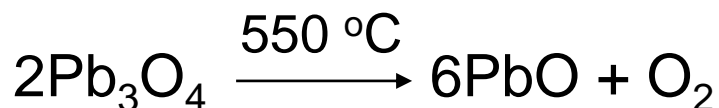


т.пл. 280°C  
(разложение)  
коричневый

Также известны:

**Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** (2PbO·PbO<sub>2</sub>)  
«сурик» - красный

**Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (PbO·PbO<sub>2</sub>)  
черный (α), оранжевый (β)



# Свойства оксидов Si, Ge, Sn, Pb

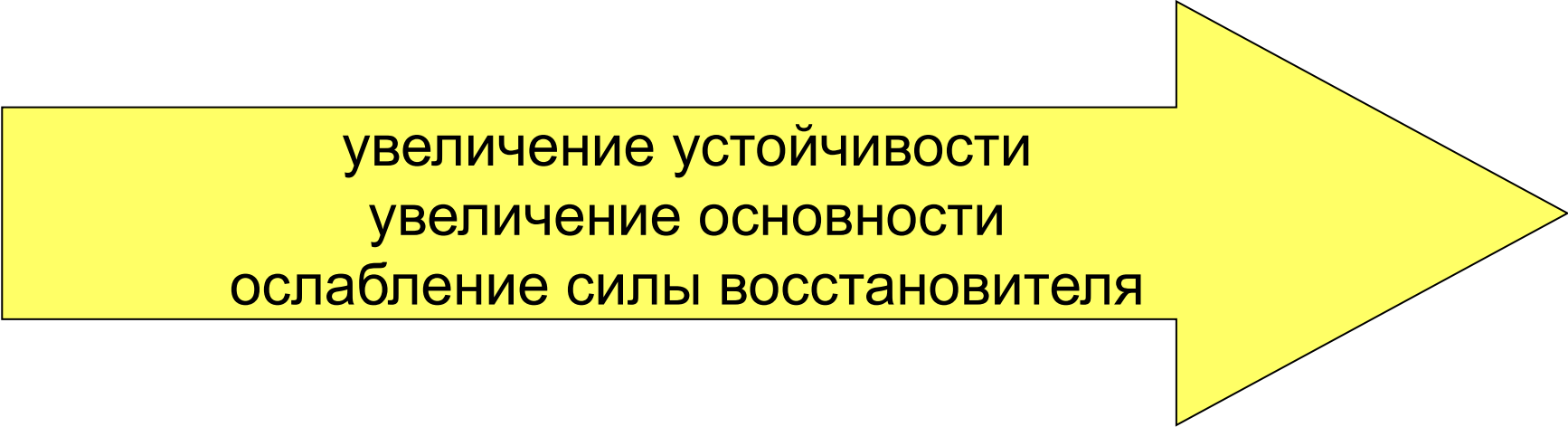
1.

SiO

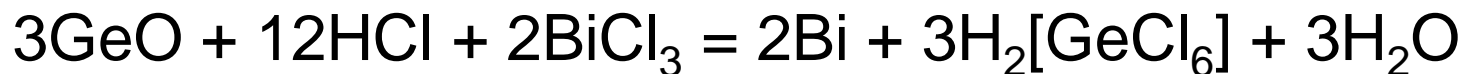
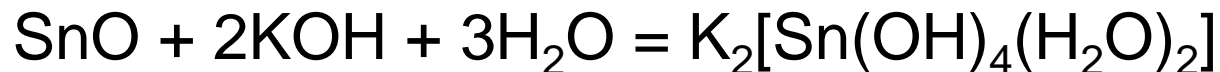
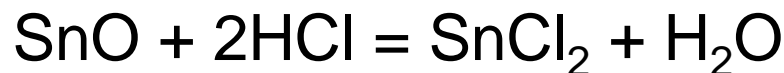
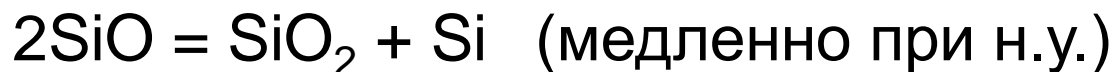
GeO

SnO

PbO

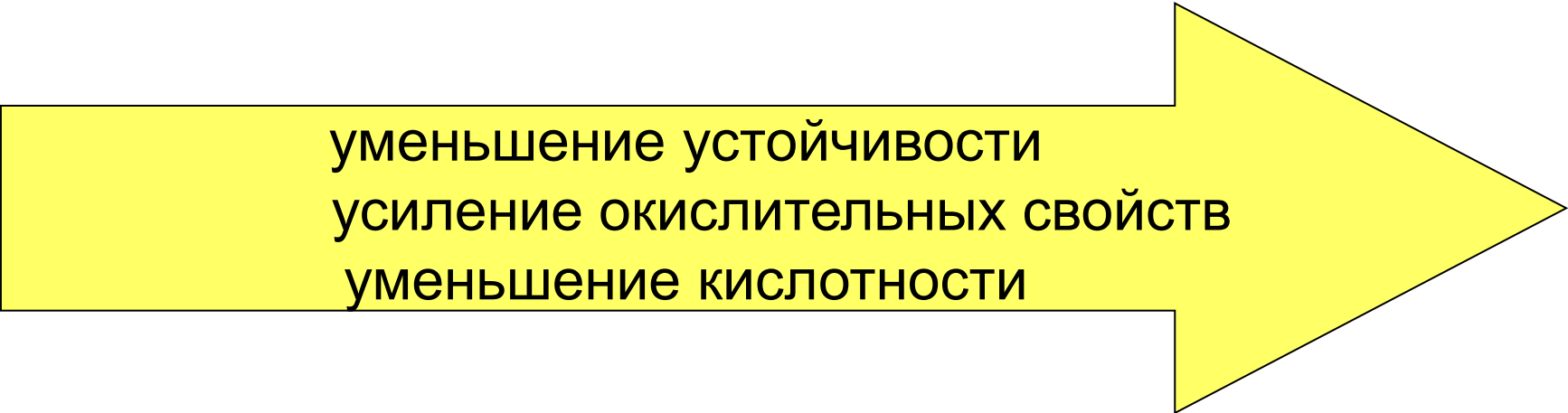


увеличение устойчивости  
увеличение основности  
ослабление силы восстановителя

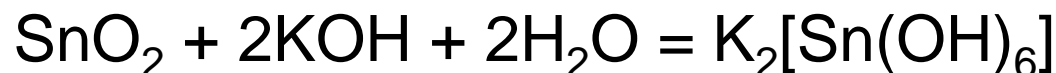
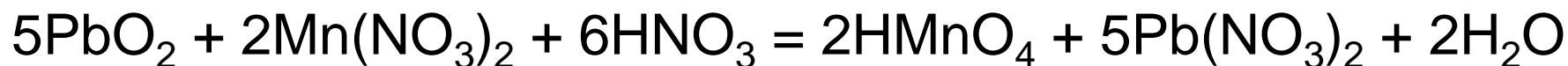


# Свойства оксидов Si, Ge, Sn, Pb

2.

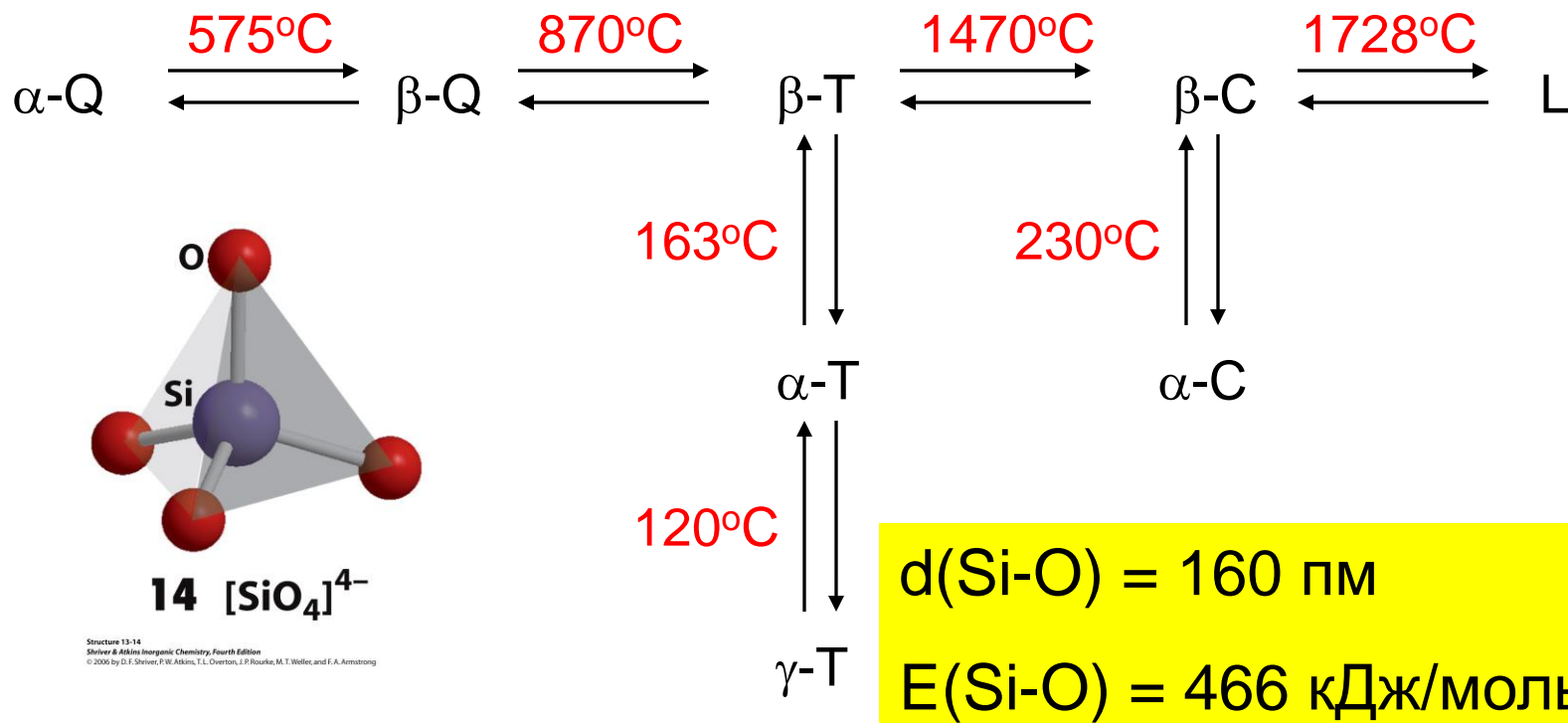


уменьшение устойчивости  
усиление окислительных свойств  
уменьшение кислотности



# Особенности SiO<sub>2</sub>

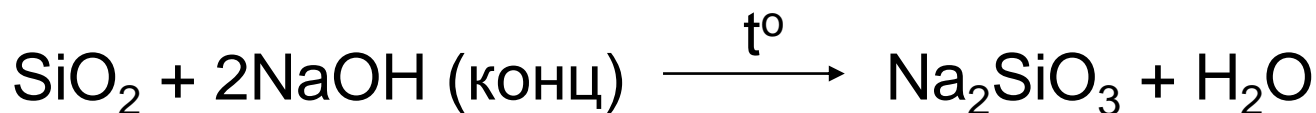
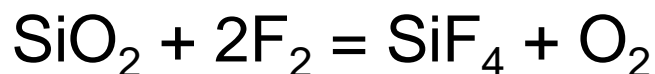
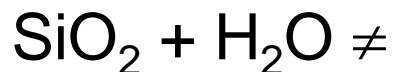
## 1. Кварц (Q), тридимит (T), кристобаллит (C)



## 2. Высокий пьезоэлектрический коэффициент $\alpha\text{-Q}$

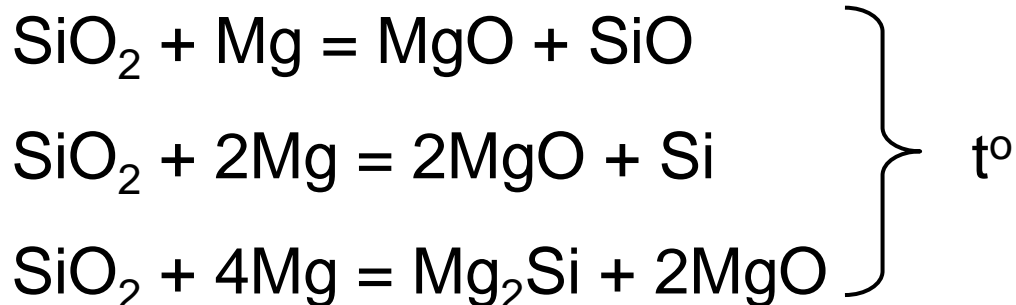
# Особенности SiO<sub>2</sub>

## 3. Химически инертен



Горячая концентрированная щелочь медленно разъедает стекло

## 4. Восстановление

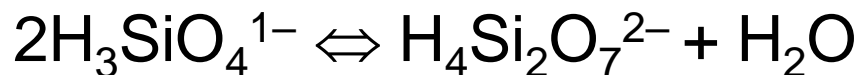
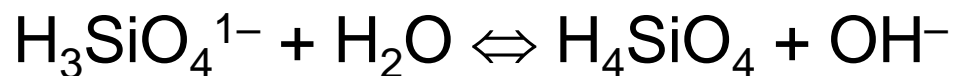
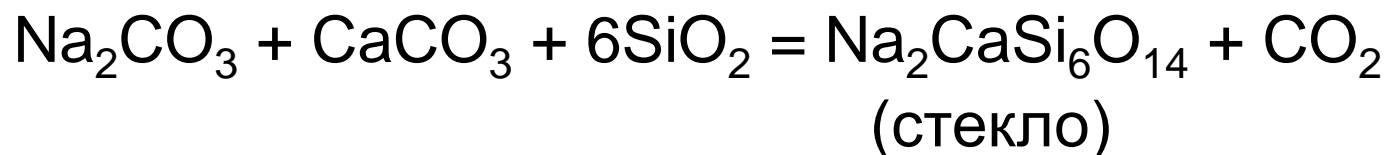


## Особенности SiO<sub>2</sub>

5. Ортокремниевая кислота H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>  
растворима в воде, pK<sub>a1</sub> = 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>

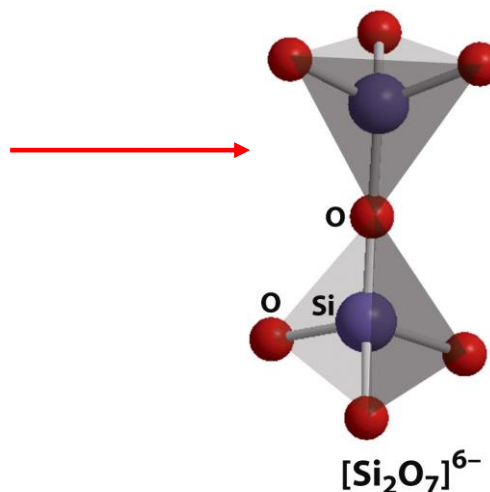


Гидролиз,  
«Жидкое  
стекло»

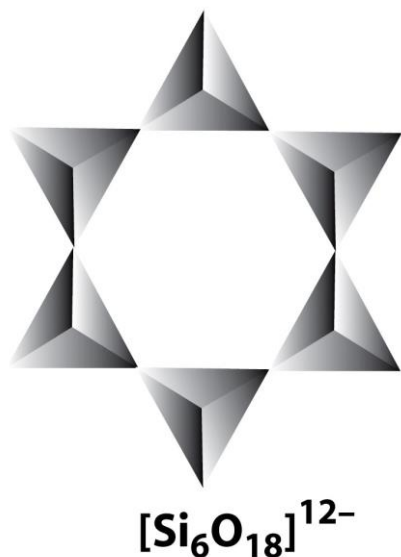


# Силикаты

1. Объединение тетраэдров в битетраэдры  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$



2. Циклические силикаты



$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$   
– изумруд, берилл

3. Цепочечные силикаты:

- 2 общие вершины  $^1_\infty[\text{SiO}_3]^{2-}$   
 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  (сподумен)



- разветвленные цепи  
 $^1_\infty[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  (асбесты)

# Сульфиды C, Si, Ge, Sn, Pb



бесцветный  
т.кип. 46°C



бесцветный  
т.возг. 1100°C



бесцветный  
т.возг. 840°C



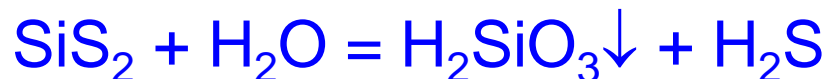
желтый  
т.разл. 522°C

## 1. Особые свойства $\text{CS}_2$

Растворитель, токсичен, огнеопасен



## 2. Гидролиз только $\text{SiS}_2$



## 3. Особенности $\text{SnS}_2$



# Сульфиды C, Si, Ge, Sn, Pb

GeS

красный  
т.пл. 665°C

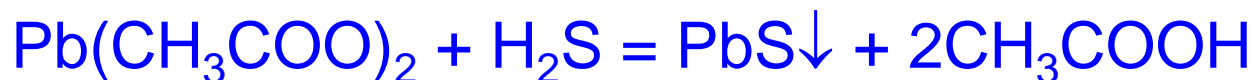
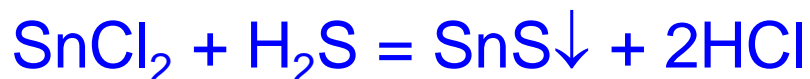
SnS

коричневый  
т.пл. 881°C

PbS

черный  
т.пл. 1077°C

## 1. Получение



## 2. Растворение в полисульфидах (кроме PbS)

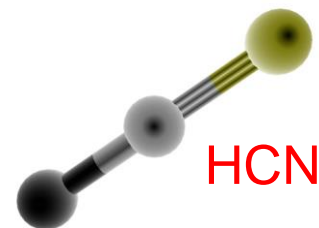
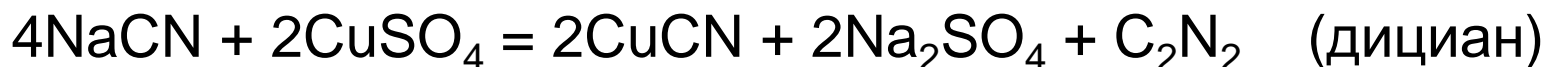
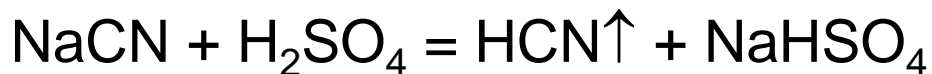


## 3. Окисление

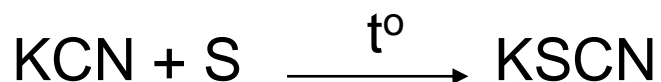
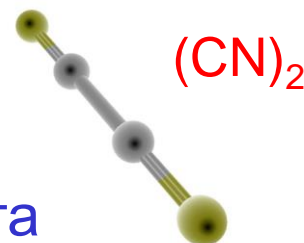


# Кислоты HCN, HSCN

1. Циановодород HCN, т.пл.  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т.кип.  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$   
раствор в воде – синильная кислота  $\text{pK}_a = 9.21$



2. Родановодород HSCN, т.пл.  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
Раствор в воде – тиоциановая (родановая) кислота



(реактив на  $\text{Fe}^{3+}$ )

# 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 ( $C \gg Si > Ge > Sn > Pb$ ).
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, увеличивается ионность оксидов и галогенидов.
5. Вниз 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.