

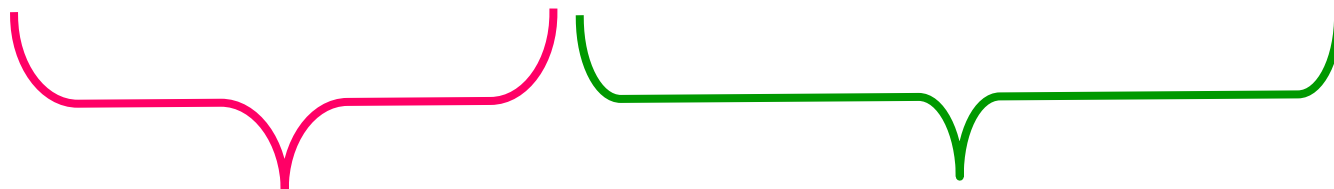
IVA-група

Загальна характеристика
елементів

Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ковалентний радіус атома, нм	0,077	0,111	0,122	0,141	0,147
Енергія іонізації I_1 , кДж/моль	1086,45	786,52	762,18	708,58	715,6
Спорідненість до електрона E_{e^-} , кДж/моль	121,77	134,07	118,94	107,30	35,12
Електронегативність χ (по шкалі Полінга)	2,55	1,90	2,01	1,96	1,8
Температура плавлення, °C	4489*	1414	938,25	231,93	327,46
Агрегатні стани	Тверді речовини				
$E_{E^{2+}/E}^0$, В	–	–	0,24	–0,138	–0,126
Вміст у літосфері w, %	$2 \cdot 10^{-2}$	28,2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Елементи ІVА-групи

	C	Si	Ge	Sn	Pb
z	6	14	32	50	82
A_r	12	28,1	72,6	118,7	207,2



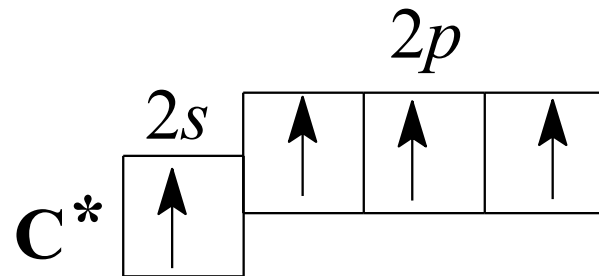
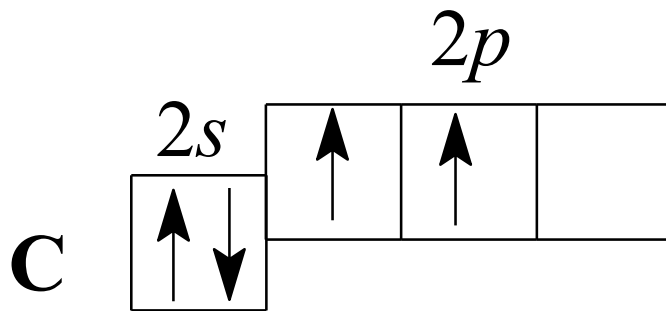
Неметали

Амфотерні елементи

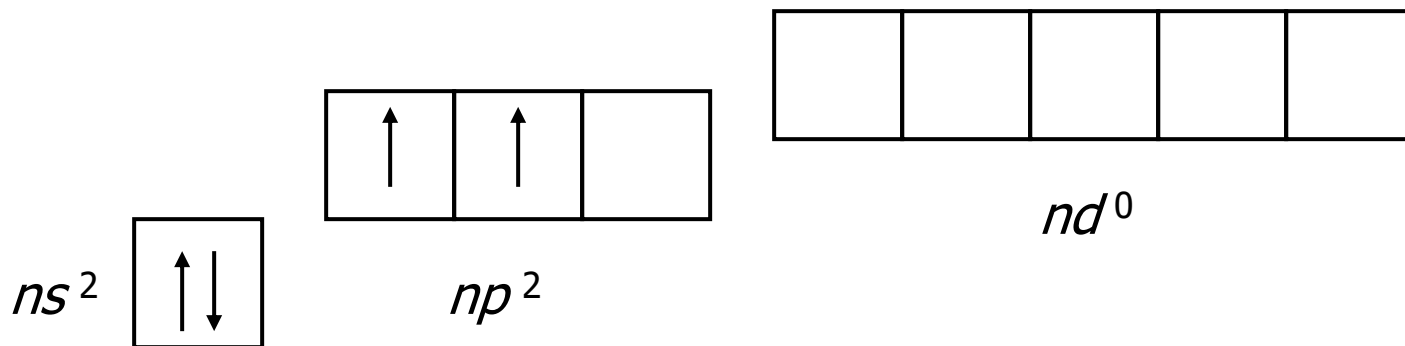


Зростання металевості

Електронна будова С



Загальна електронна формула валентних електронів : [...] $ns^2 np^2$



Валентні можливості :

C: макс. 4;

Si, Ge, Sn, Pb: 2 ÷ 6

Ступені окиснення (CO): -4, 0, +2, +4

Стійкі CO: C, Si, Ge, Sn: +4

(Pb^{IV} – сильн.окисн.). Стійкий CO: Pb: +2

Вуглець : графіт, алмаз, кам'яне вугілля, нафта, природний газ, органічні речовини, карбонати



Графіт



Кальцит



Газовидобуток

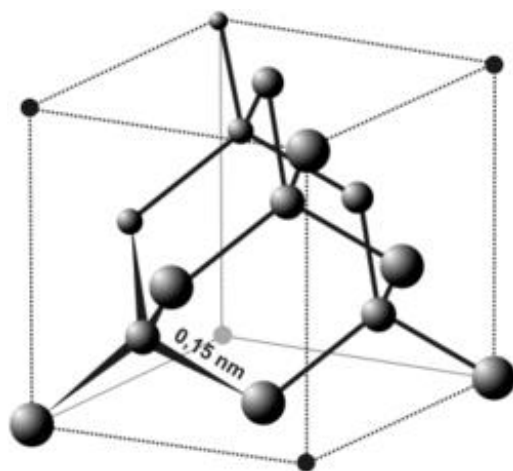
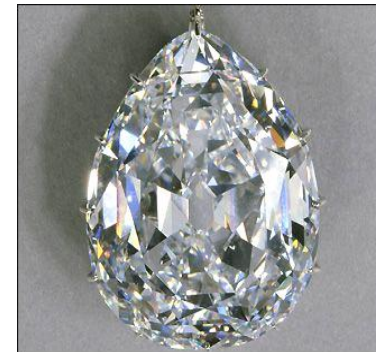


Алмаз



Кам'яне вугілля

Алмаз

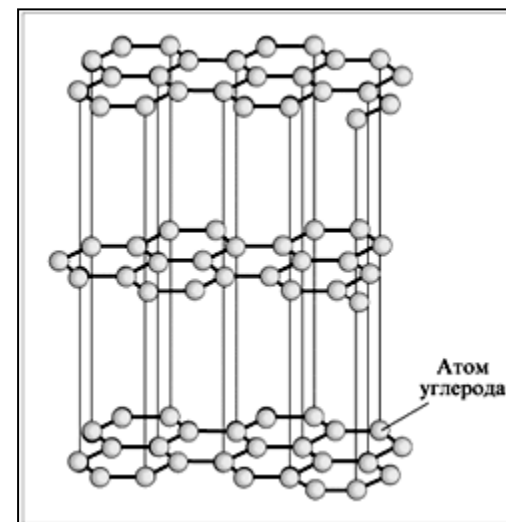


- Безбарвні прозорі кристали, діелектрик, ювелірний дорогоцінний камінь (діамант), щільність $3,515 \text{ г/см}^3$.
- Кристалічна решітка атомна (sp^3 -гібридизація).
 - т. пл. $3730 \text{ }^\circ\text{C}$,
 - т. кип. $4830 \text{ }^\circ\text{C}$
- При прожарюванні на повітрі згорає.

Графіт



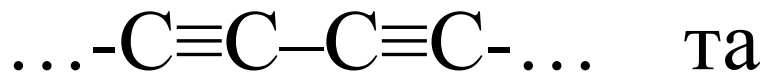
- Т. пл. 3800 °С, т. кип. 4000 °С, щільність 2,27 г/см³, електропровідний, стійкий.
- Типовий відновник (реагує з воднем, киснем, фтором, сіркою, металами).
- Кристалічна ґратка шарувата (sp²-гібридизація).



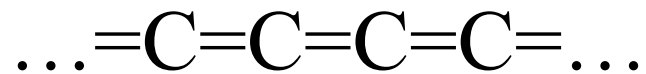
Карбін

лінійні макромолекули, безбарвний та прозорий, напівпровідник; густина $3,27 \text{ г/см}^3$; вище $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ переходить у графіт.

Поліін (α -карбін)

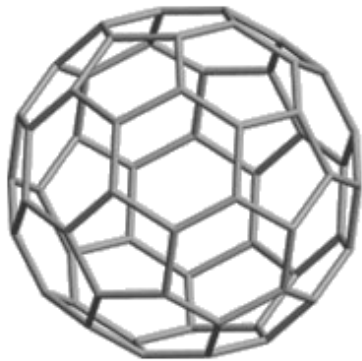


Полікумулен (β -карбін)



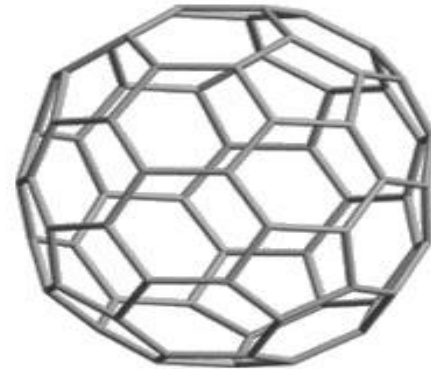
Фуллерени

◆ **Фуллерени:** C_{60} та C_{70} (порожні сфери), темно-збарвлений порошок, напівпровідник, т. пл. 500-600 °С, щільність 1,7 г/см³ (C_{60}).



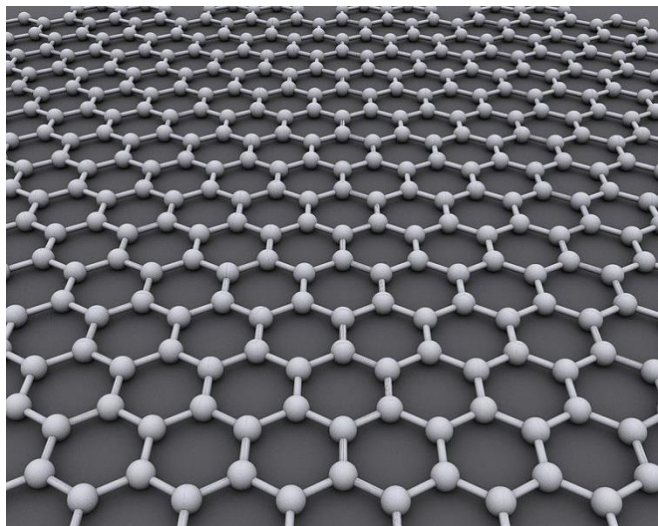
Фуллерен C_{60}

Фуллерен C_{70}

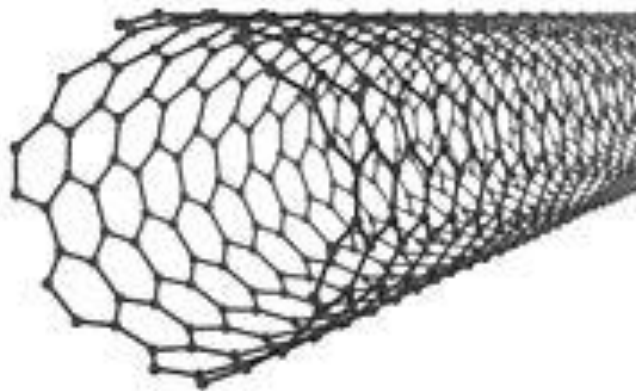


Графен утворений шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, що знаходяться в [\$sp^2\$ -гібридизації](#) і з'єднаних у двовимірну кристалічну решітку. При згортанні графена в циліндр виходить одностінна **нанотрубка**.

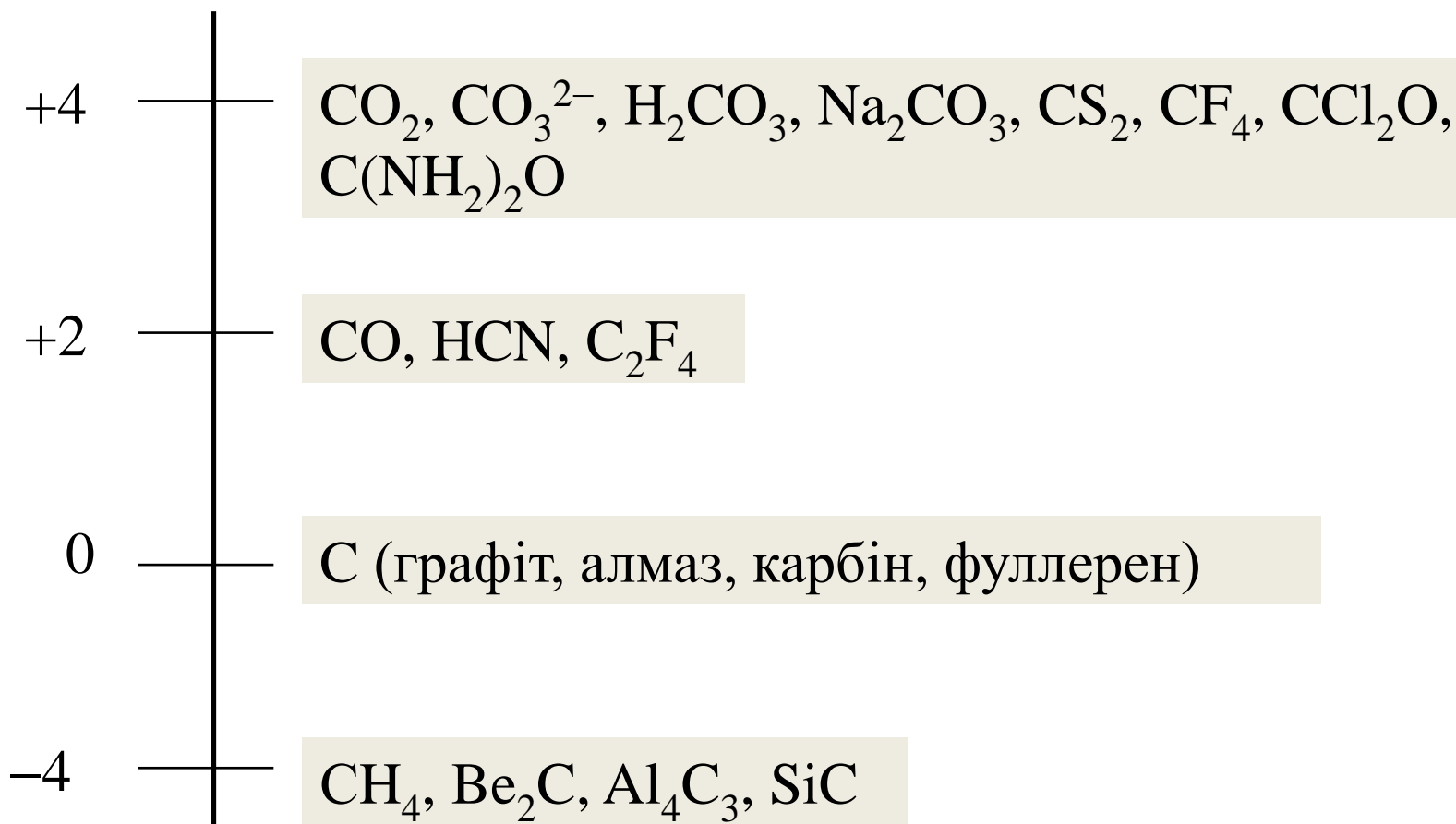
Графен



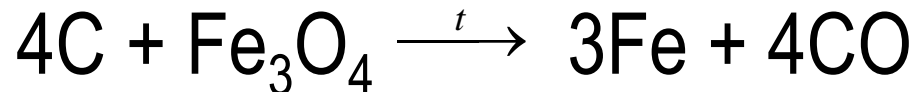
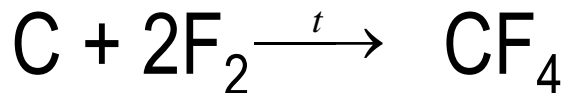
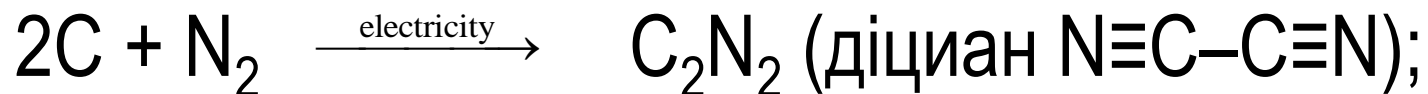
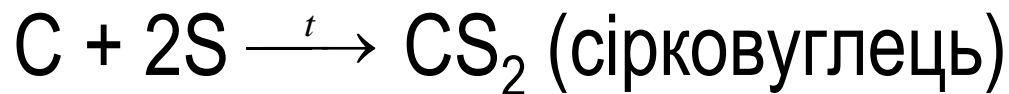
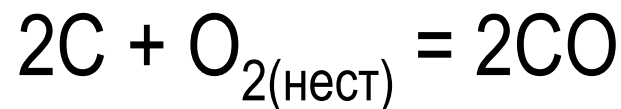
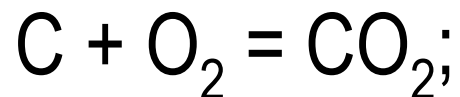
Нанотрубка



Шкала ступенів окиснення вуглецю

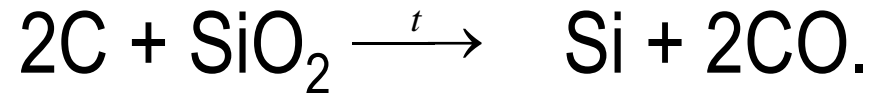


Хімічні властивості вуглецю

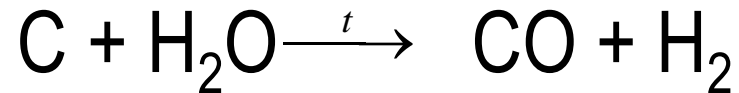


Хімічні властивості вуглецю

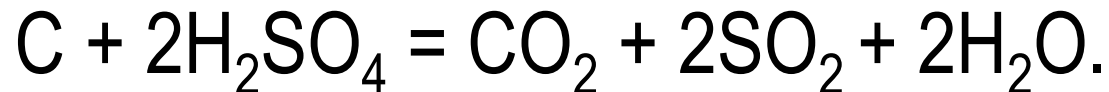
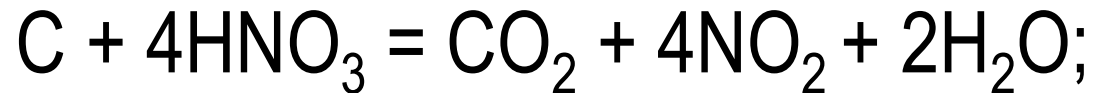
Відновлення кремнію з оксиду :



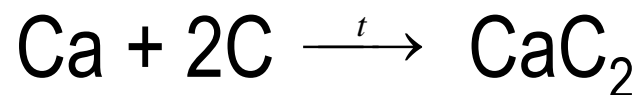
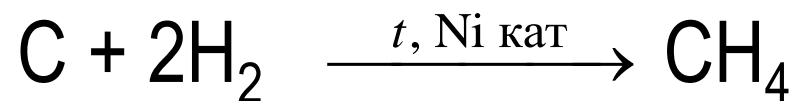
- Одержання водяного газу :



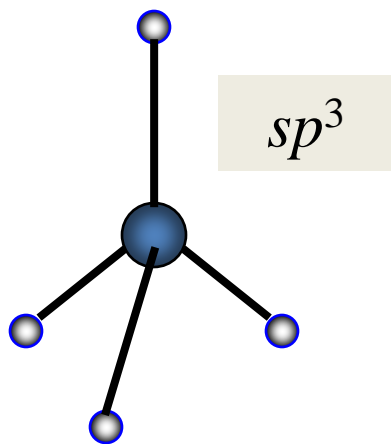
- Реакції з кислотами-окисниками :



Окислювальні властивості С

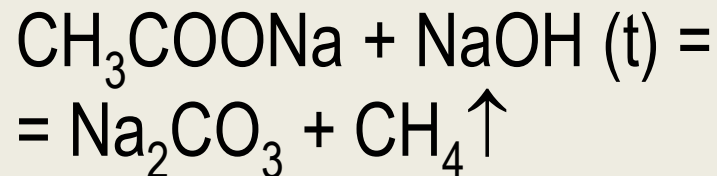


Водневі сполуки. Метан CH_4

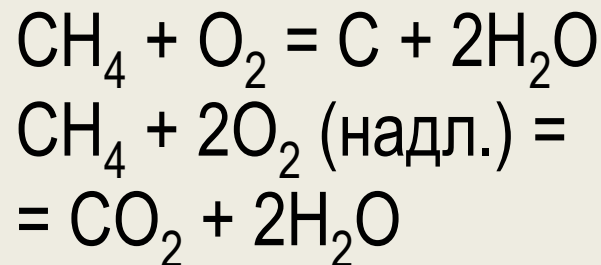


CH_4 – газ без кольору та запаху, горючий, головна складова частина природного газу.

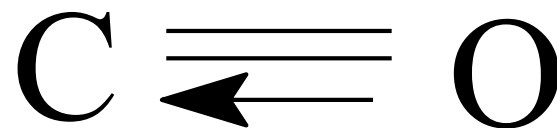
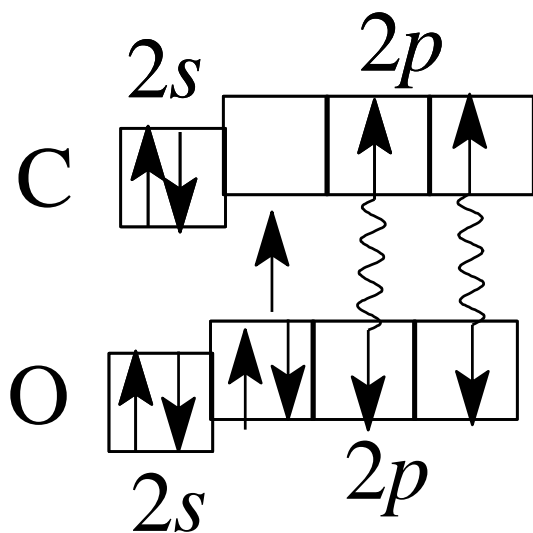
Отримання в лабораторії:



Горіння:

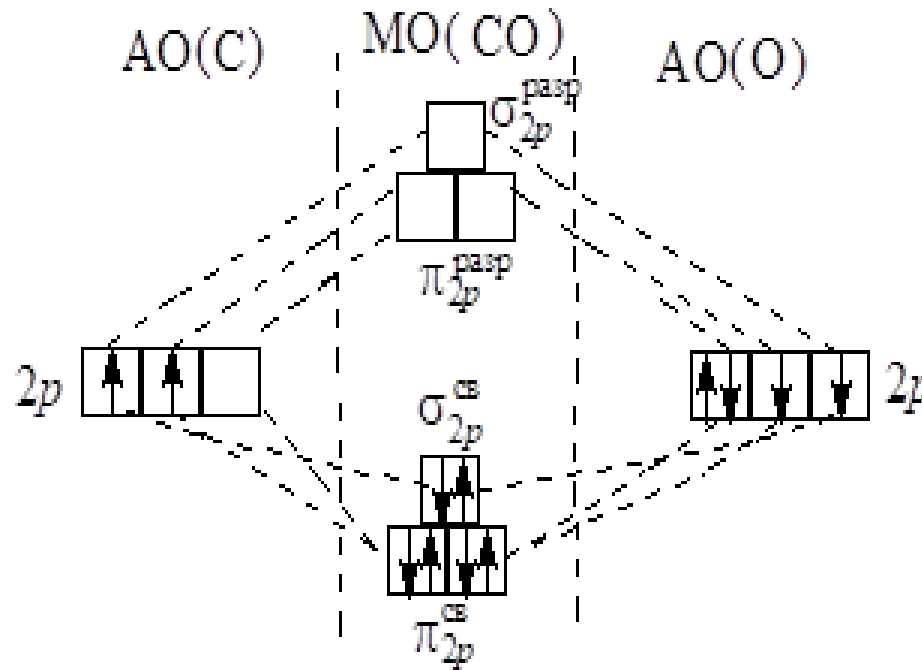


Оксид вуглецю (II) - чадний газ CO



CO – несолетворний оксид

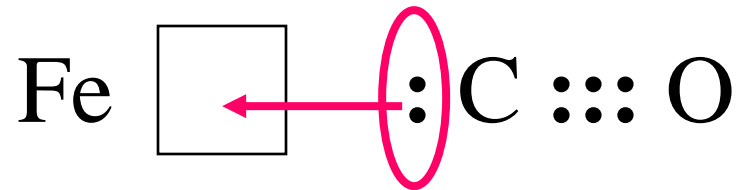
Безбарвний газ, без запаху, легший за повітря, малорозчинний у воді, т.кип. $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, отруйний («чадний газ»).



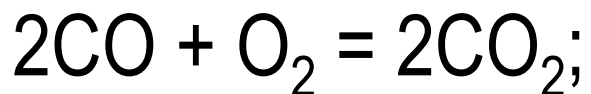
Оксид вуглецю (II) CO

Донорні властивості :

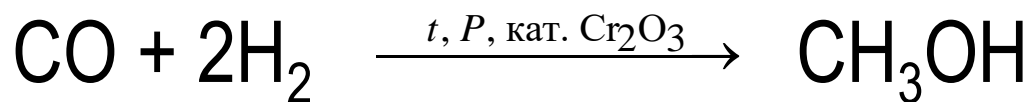
CO утворює міцні комплекси (карбоніли), наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.



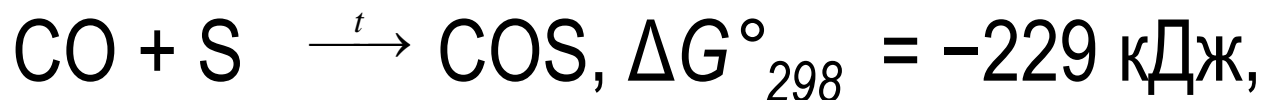
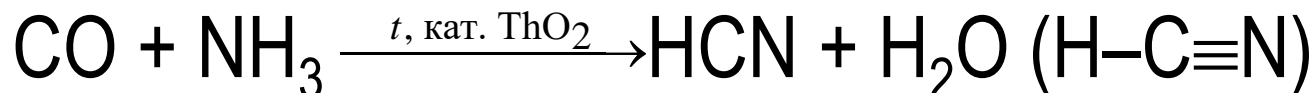
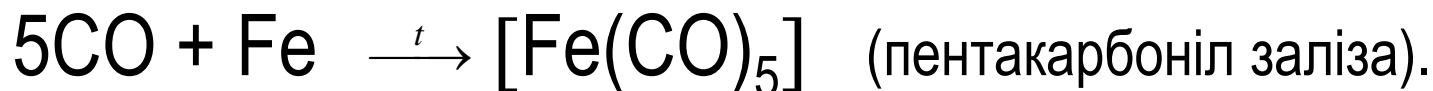
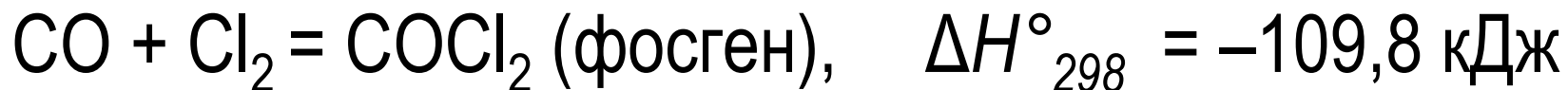
Хімічні властивості СО



$$\Delta G^\circ_{298} = -257 \text{ кДж}, \Delta S^\circ_{298} = -86 \text{ Дж/К}$$

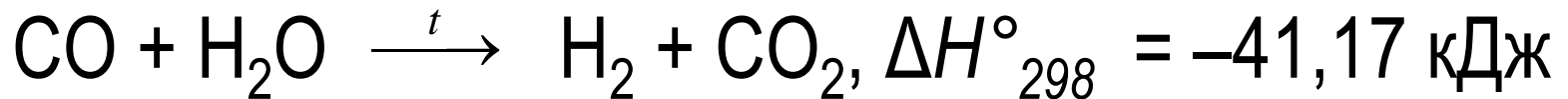
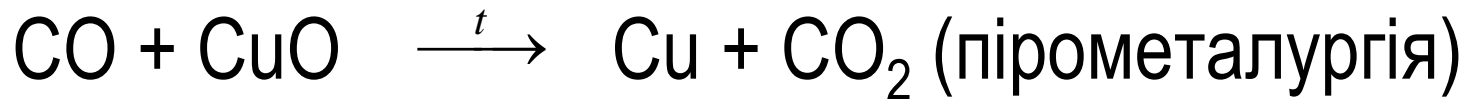
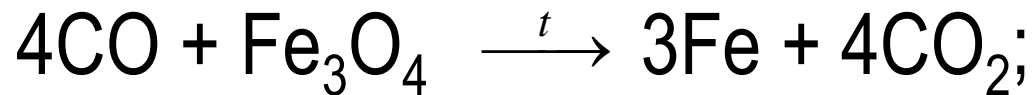


Хімічні властивості СО

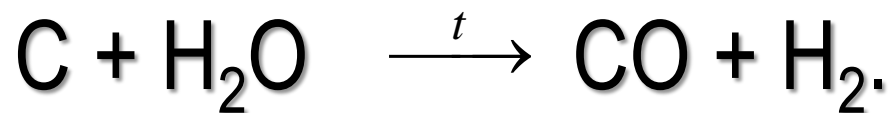
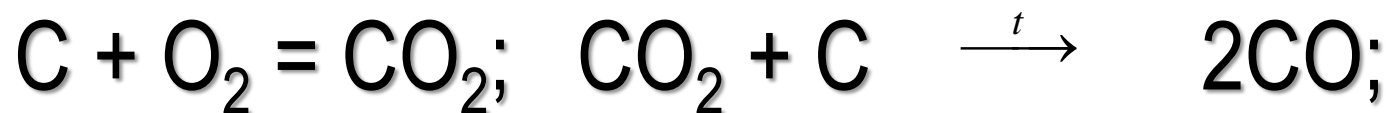


$$\Delta S^\circ_{298} = -134 \text{ Дж/К}$$

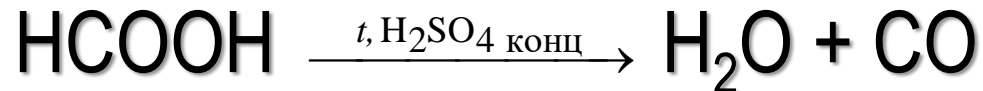
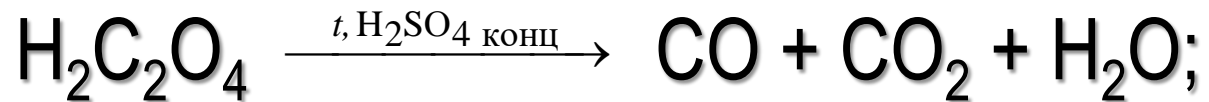
Відновні властивості CO



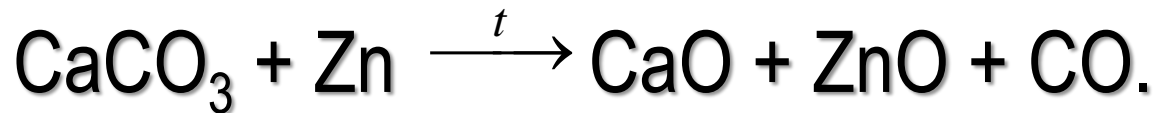
Отримання **CO** у промисловості



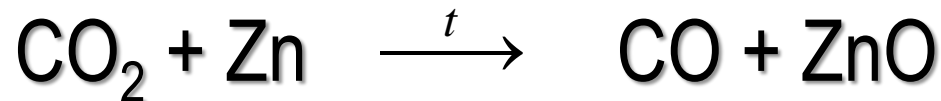
Отримання СО у лабораторії



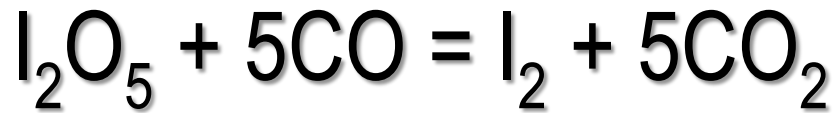
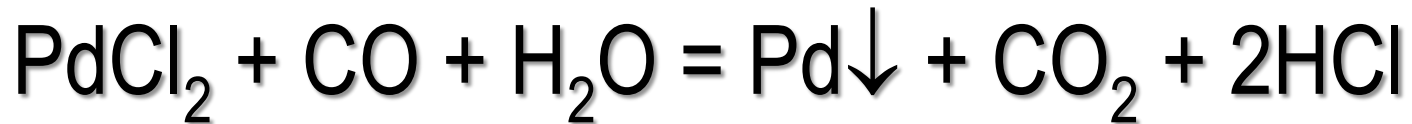
- Нагрівання карбонату кальцію з цинком :



- Взаємодія вуглекислого газу з цинком :



Виявлення СО



Оксид вуглецю (IV) CO_2 (кислотний оксид)

Безбарвний газ, без запаху, важчий за повітря, мало розчинний у воді (при 15°C в 1 л води – близько 1 л CO_2). У твердому стані («сухий лід») – молекулярна кристалічна ґратка; т. сублімації – 78°C , т.пл. – 57°C ($P = 5 \text{ атм}$).

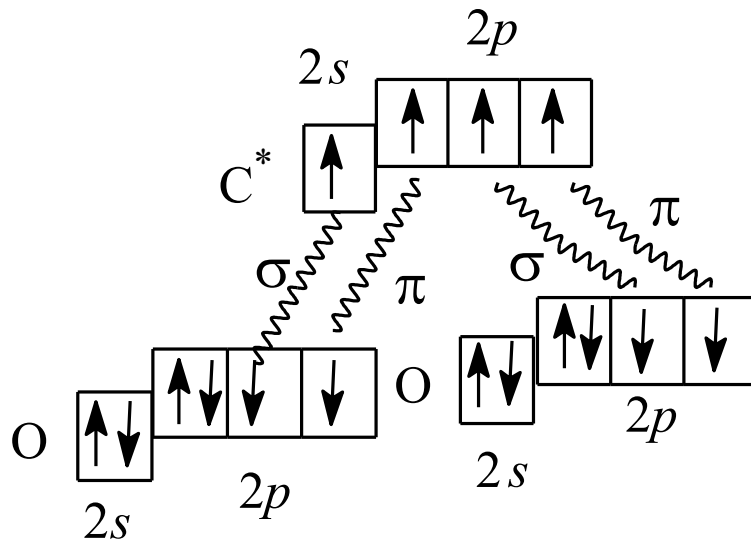


«Сухий лід»

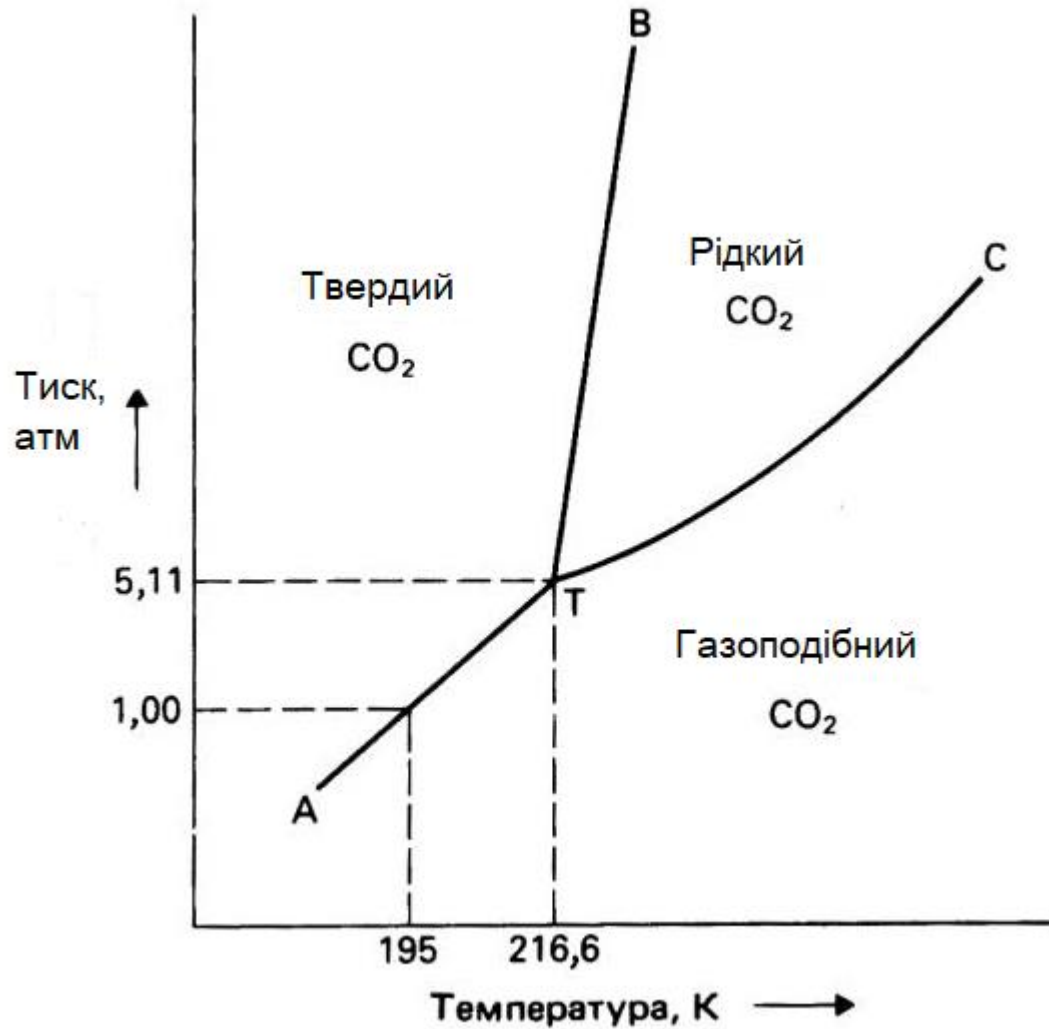




sp-гібридизація



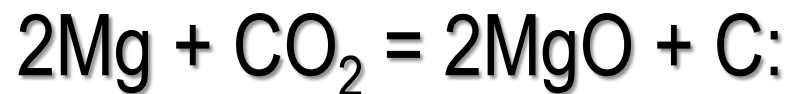
Діаграма стану CO₂

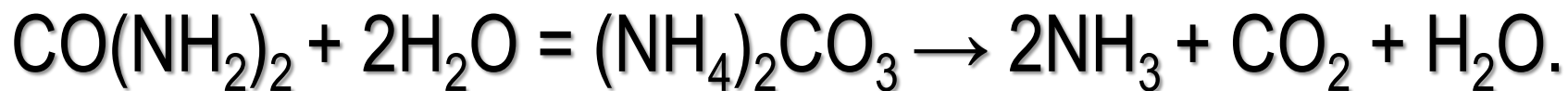
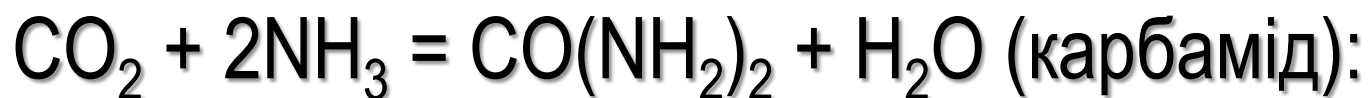


Хімічні властивості CO₂

- $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$;
- $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{NaOH}_{(\text{нест})} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$
- $\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CO}$

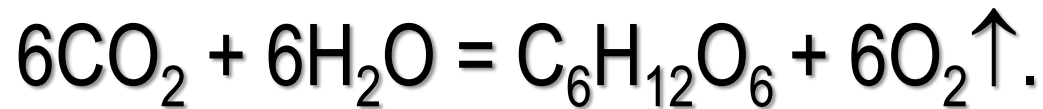
Магній, запалений на повітрі, продовжує горіти і в атмосфері вуглекислого газу



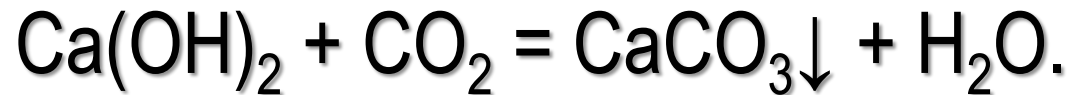




Фотосинтез глюкози на світлі за участю хлорофілу :

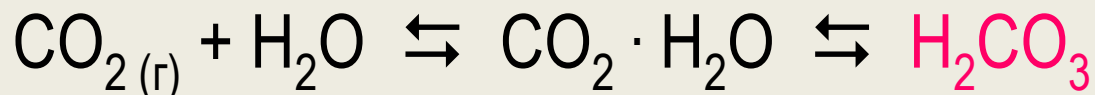


Якісна реакція на CO_2 :

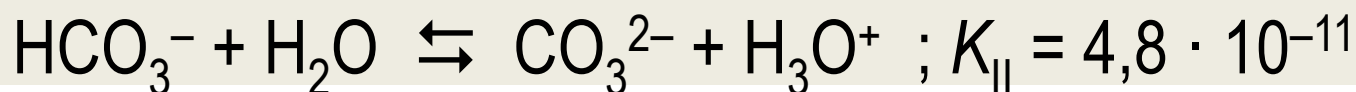
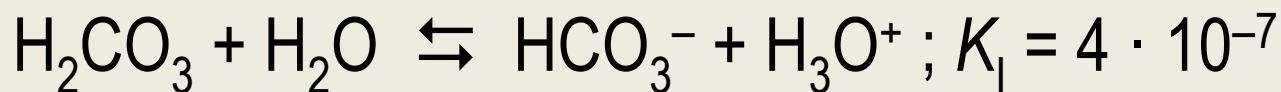


Моногідрат $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та вугільна кислота H_2CO_3

- У водному розчині :



- H_2CO_3 – слабка двоосновна кислота:

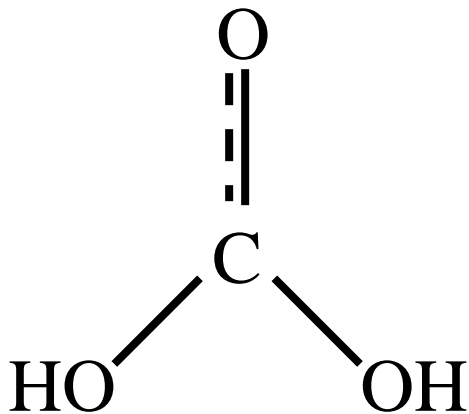


◆ Солі – карбонати та гідрокарбонати M_2CO_3 и MHCO_3 піддаються гідролізу ($\text{pH} > 7$).

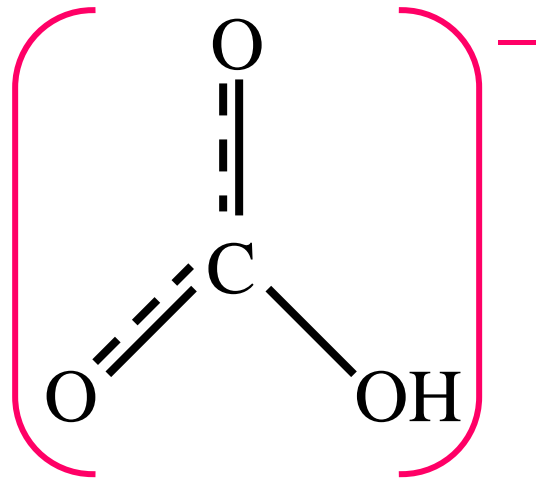
◆ Термічне розкладання гідрокарбонатів:



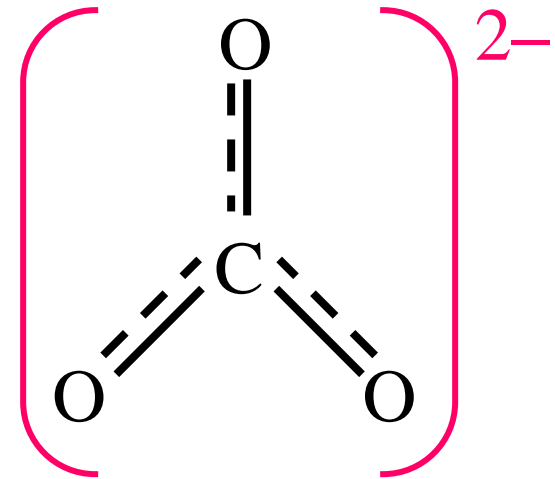
Будова : sp^2 -гібридизація



Вугільна
кислота



Гідрокарбонат-іон



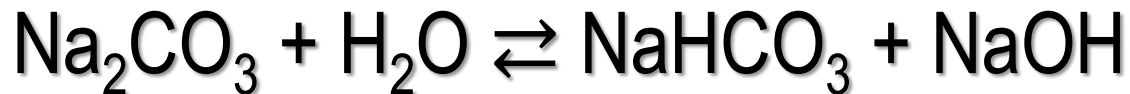
Карбонат-іон

Гідроліз

- Розчинні карбонати піддаються гідролізу по аніону :

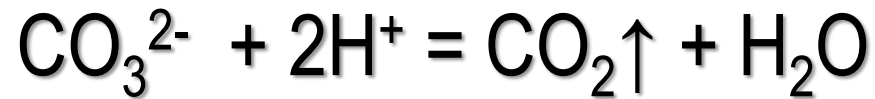


- у молекулярній формі :



- Не можливо виділити карбонати Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др.

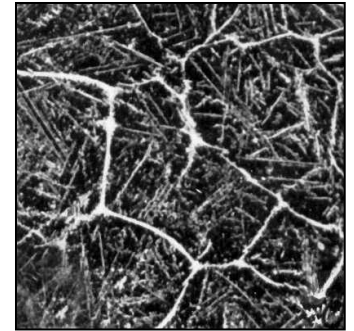
Якісна реакція



Практичне значення мають солі Na_2CO_3 (сода), CaCO_3 (крейда, мармур, вапняк), K_2CO_3 (поташ), NaHCO_3 (питна сода), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ та $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (вони зумовлюють карбонатну твердість води).

Карбіди

Поверхня сталі під
мікроскопом

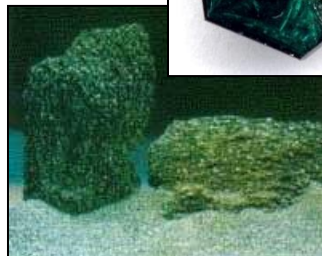


Іонно-ковалентні
(солоподібні) (CaC_2 ,
 Al_4C_3)



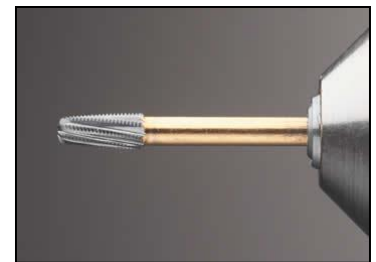
Карбід кальцію

Ковалентні
(SiC , B_4C ,
 B_{12}C_2)



Карбід
кремнію

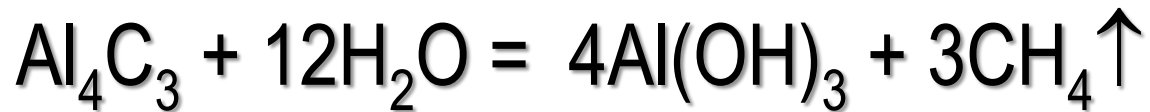
Металоподібні
(Fe_3C , WC)



Різець із победиту
(сплав на основі
 WC)

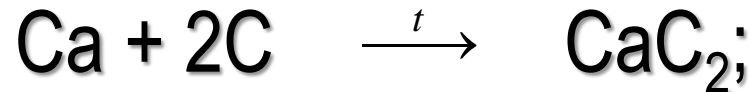
Іонно-ковалентні

утворюють лужні, лужноземельні метали, алюміній, рідкісноземельні елементи, а також актиноїди. Розкладаються водою з утворенням метану (метаніди Al_4C_3 , Be_2C), ацетилену (ацетиленіди CaC_2):

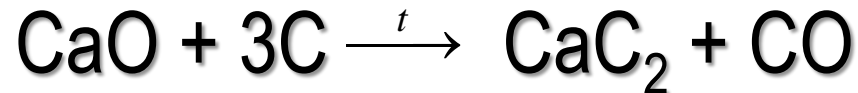


Отримання карбідів

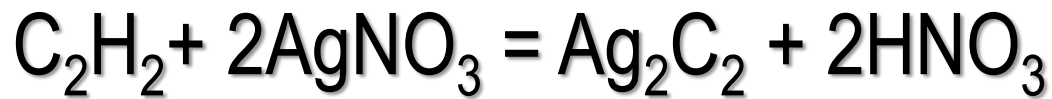
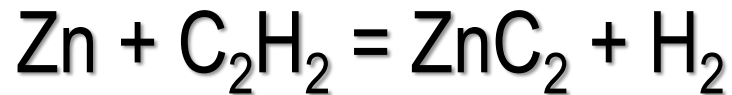
- Іонноковалентні
- 1) з елементів :



- 2) відновленням оксидів вуглецем :

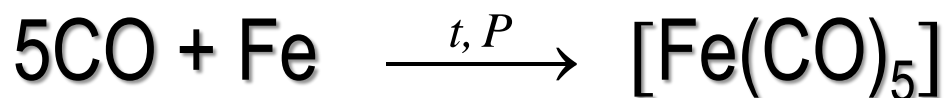


- Ацетиленіди :

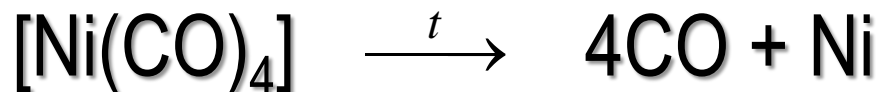


Карбоніли

- Загальний спосіб отримання карбонілів металів полягає у взаємодії оксиду вуглецю CO з металами або їх солями при підвищених температурах та тиску :

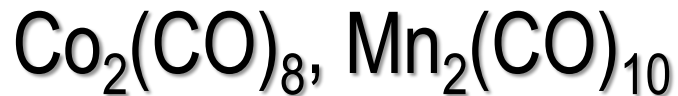


- термічне розкладання карбонілів :



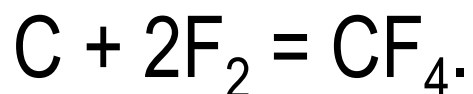
Карбоніли

- *d*-елементи з непарним числом валентних електронів утворюють двоядерні карбоніли зі зв'язком метал – метал :



Сполуки вуглецю з галогенами

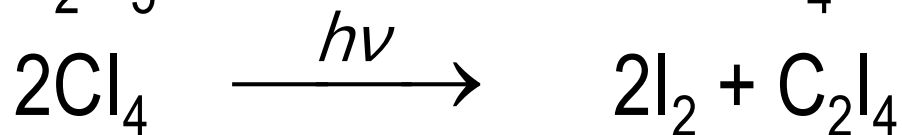
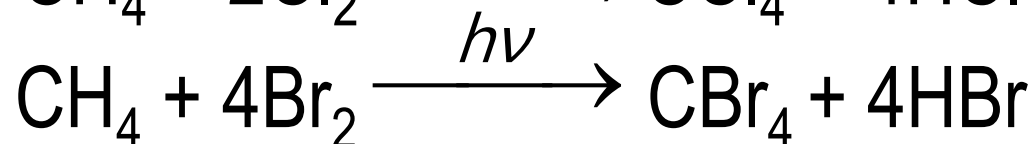
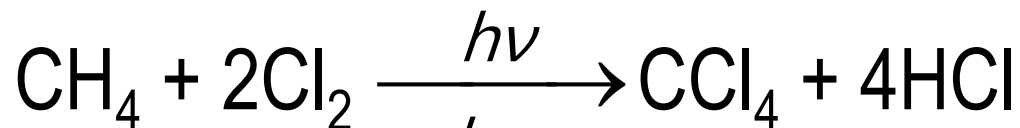
Вуглець безпосередньо реагує лише з фтором :



Тефлон отримують полімеризацією
тетрафторетилену



Галогеніди вуглецю



Галогеніди

Зменшення термічної стійкості та підвищення реакційної здатності тетрагалогенідів у ряді $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CBr}_4 \rightarrow \text{CI}_4$ корелює зі зміною енергії зв'язку С–Г (кДж/моль):

	C–F	C–Cl	C–Br	C–I
Е зв'язку, кДж/моль	–487	–340	–285	–214

Фосген COCl_2

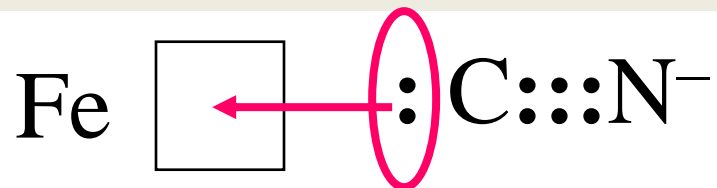
- $\text{COCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$
- $\text{COCl}_2 + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

Ціановодень (HCN)

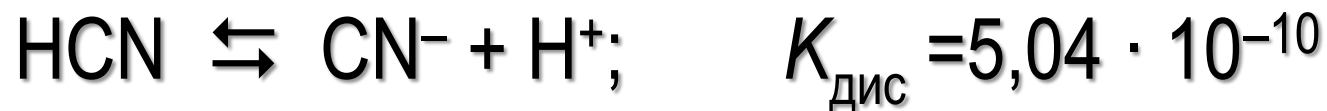
- У рідкому стані HCN - суміш двох ізомерних форм - нормальної та ізоформи. У нормальній формі атом водню пов'язаний із чотиривалентним вуглецем ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$), а в ізоформі водень з'єднаний з азотом ($\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$), а вуглець має ковалентність, рівну трьом.

HCN

Ціановодень HCN – безбарвна рідина, т. пл. – 13,3 °С, т.кип. +25,6°С).



У водному розчині – слабка «синільна кислота»:



Ціанід-іон CN^- : донорні властивості, утворює міцні комплекси, отруйний.

Хімічні властивості HCN

- Гідроліз: $\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{NH}_3$.
- З повітрям : $4\text{HCN} + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- $4\text{HCN} + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Ag}} 2\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{HCN} + \text{NaOH} = \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц.} = \text{CO} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$

Отримання ціановодню

- $2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Pt}} 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \xrightarrow{t, \text{Pt}} \text{HCN} + 3\text{H}_2$
- $\text{CO} + \text{NH}_3 \xrightarrow{t, \text{ThO}_2} \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2 + (\text{CN})_2 = 2\text{HCN}$
- Гідроліз: $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KOH}$;
 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$;
- $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3 + \text{HCN}$

Отримання ціанідів

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NaCN} + 3\text{H}_2\text{O};$
- $\text{NaNH}_2 + \text{C} \xrightarrow{t} \text{NaCN} + \text{H}_2$
- $4\text{Au} + 8\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$
 $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}.$

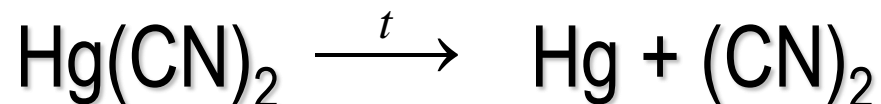
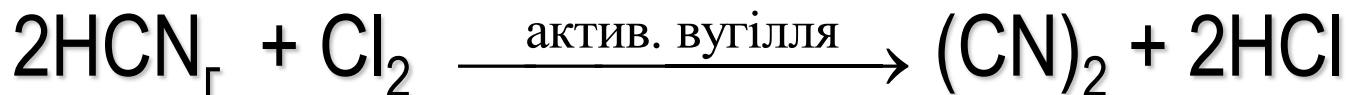
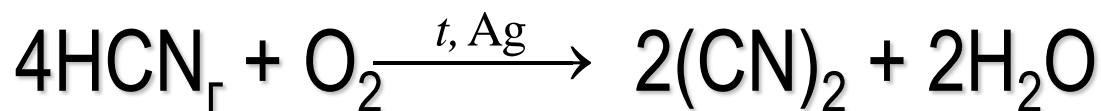
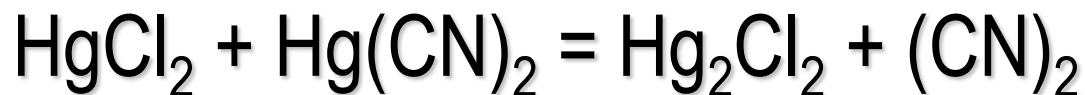
Діціан C_2N_2

Безбарвний газ із запахом мигдалю $N\equiv C-C\equiv N$

Подібно до галогенів :



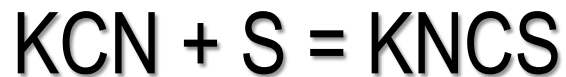
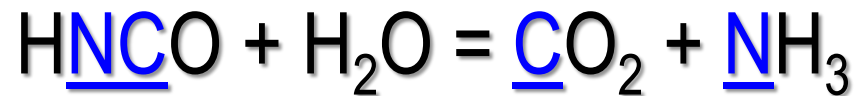
• Отримання :



Ціанати

похідні ціанової кислоти HCNO

дві ізомерні модифікації: ціанова (HO–CN) та
изоціанова (H–N=C=O)

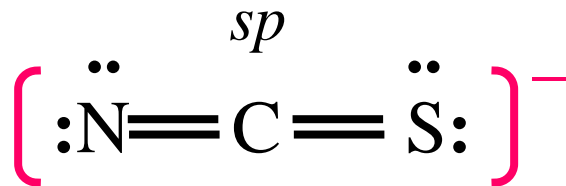
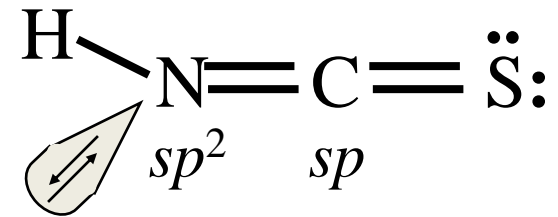


Псевдогалогеніди

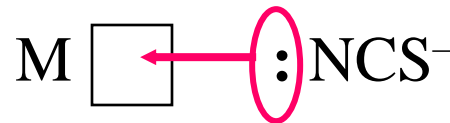
- Неорганічні речовини, молекули яких складаються більш ніж з двох електронегативних атомів, які у вільному стані виявляють хімічні та фізичні властивості, характерні для галогенів.

Псевдогалогеніди

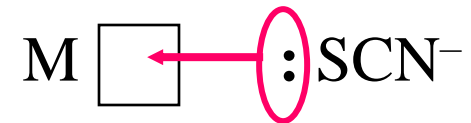
- Тіоціанат водню HNCS («Родановодень») не отруйний.
- Іон NCS^- : слабкі донорні властивості



Тіоціанат-іон NCS^-
(порівняти будову CO_2)



тіоціанато-N



тіоціанато-S

Родановоднева (тіоціанова) кислота HNCS

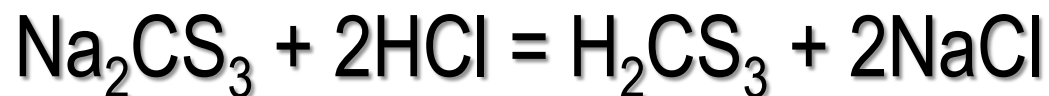


- Роданіди (тіоціанати) утворюють комплексні сполуки, в яких донорним атомом може бути як атом **N**, так і атом **S**.

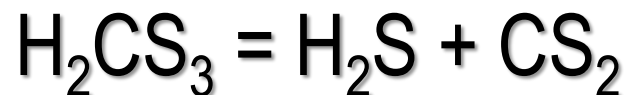
Сірковуглець

- $C + 2S \xrightarrow{t} CS_2$
- $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$
- $CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$
- $Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$
($Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$)

Тіокарбонати



Тіовугільна кислота :



Поширення в природі та найважливіші мінерали Si

Кремній

(29,5% у літосфері)

Кремній: кварц, яшма, агат, опал, силікати, алюмосилікати

Агат



Аметист



Кварц



Каолініт



Опал



Мінерали Si

- SiO_2 – кремнезем, кварц, гірський кришталь
- $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – польовий шпат;
- $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – азбест;
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – каолін або біла глина

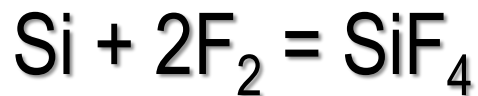
Фізичні властивості кремнію

Кристалічний кремній

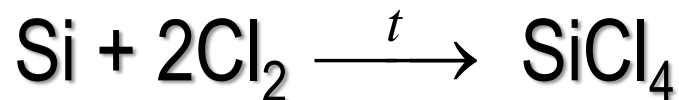


Аморфний кремній

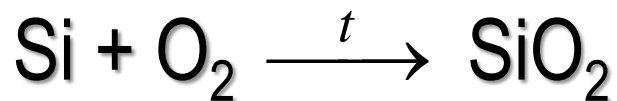
Хімічні властивості Si



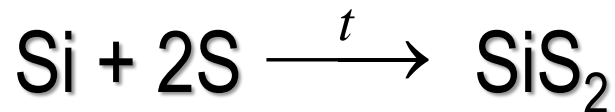
- З хлором при t 400–600°C:



- Подрібнений t 400 – 600°C с O_2 :

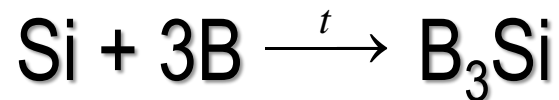
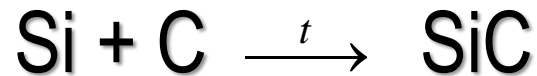


- При t із сіркою :

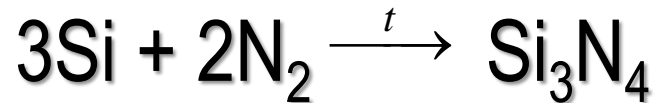


Хімічні властивості Si

- При температурі близько 2000°C:

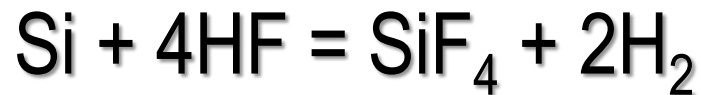


- При 1000°C з азотом :

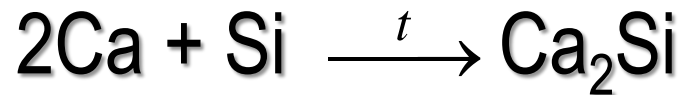


Хімічні властивості Si

- З фтороводнем реагує при звичайних умовах, з хлороводнем та бромоводнем – при нагріванні :

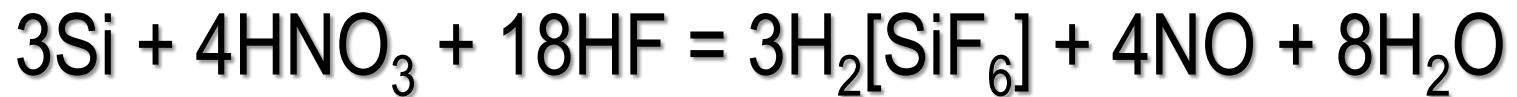


- з металами утворює силіциди :

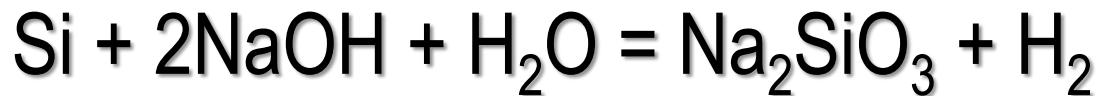


Хімічні властивості Si

- Кремній взаємодіє тільки із сумішшю плавикової та азотної кислот:

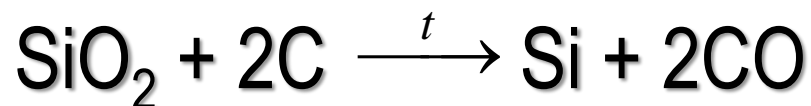


- Розчиняється в лугах, утворюючи силікат та водень :

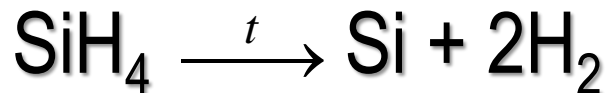
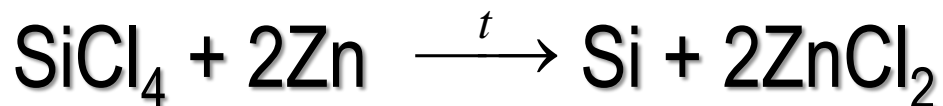
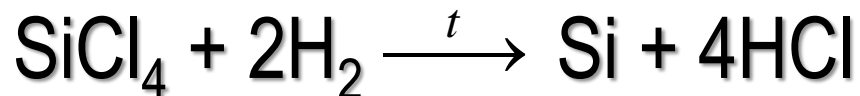


Отримання Si у промисловості

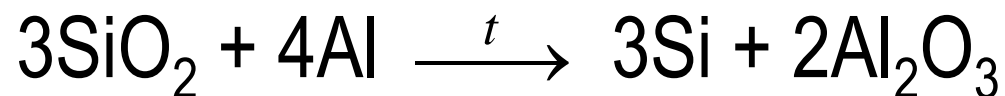
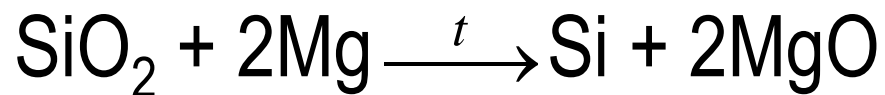
Відновленням оксиду коксом в електричних печах :



чистий кремній:



Одержання кремнію у лабораторії



Силани

- Загальна формула $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \leq 8$).

Моносилан SiH_4

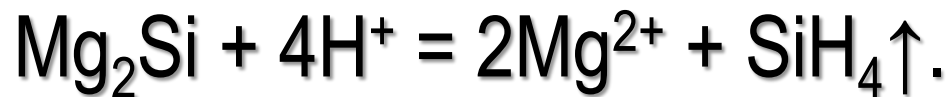
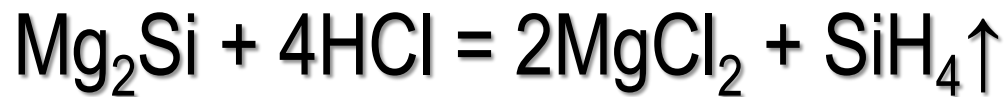
Дісилан Si_2H_6

Трисилан Si_3H_8

Обмеженість гомологічного ряду силанів обумовлена малою міцністю зв'язку. Міцність зв'язку Si–Si (226 кДж/моль), зв'язок C–C (326 кДж/моль в етані).

Отримання силанів

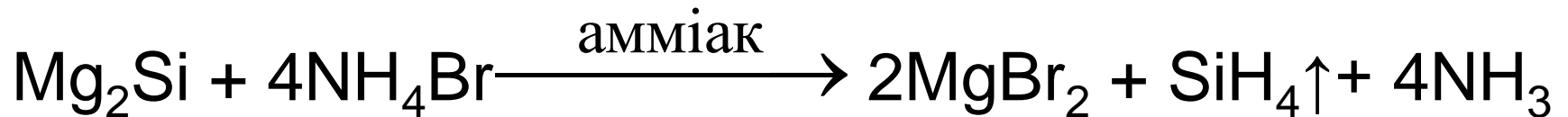
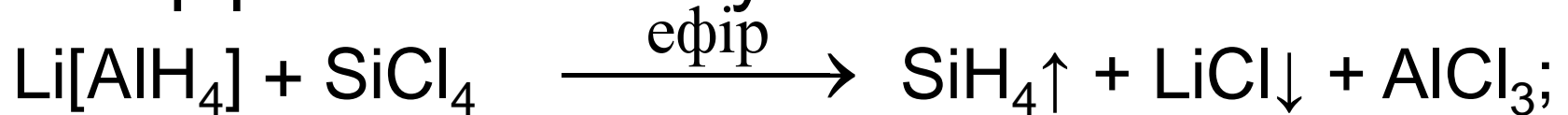
- Силани одержують, розкладаючи кислотами (HCl, H₂SO₄) силіциди металів :



Вихід SiH₄ невеликий, тому що SiH₄ реагує з водою.

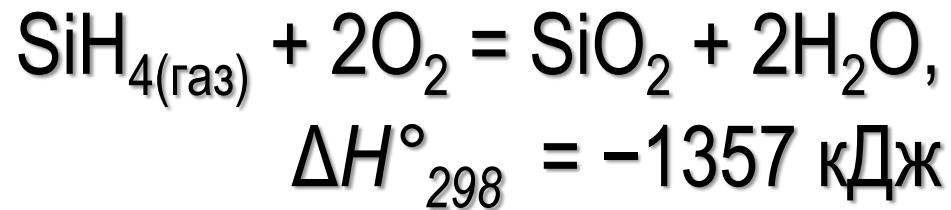
Отримання силанів

- реакції в неводних розчинах, наприклад, в ефірі або в аміаку :

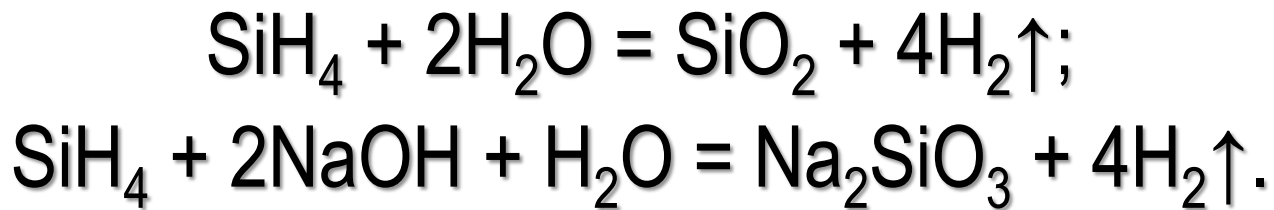


Властивості силанів

Оскільки енергія зв'язку Si–Si та Si–H менше, ніж енергія зв'язків C–C и C–H, силани відрізняються від вуглеводнів меншою стійкістю та підвищеною реакційною здатністю (є відновниками).

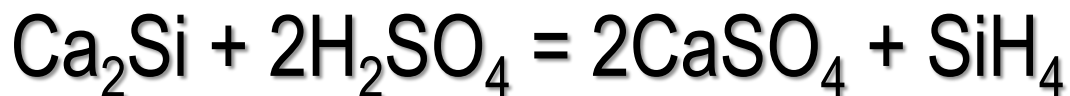
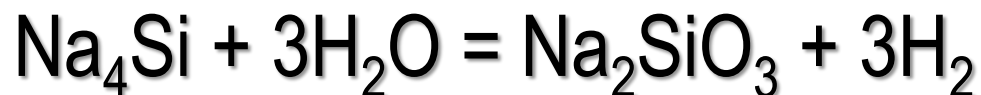


Силани легко гідролізуються навіть у присутності найменших слідів OH^- -іонів:



Силициди

Силициди лужних та лужноземельних металів легко розкладаються водою, кислотами :



Силициди d-елементів металоподобні, не руйнуються водою та кислотами, термічно стійкі, використовуються для отримання жароміцних сплавів.

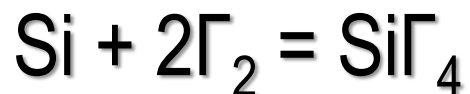
- Карборунд SiC має структуру алмазу. Він характеризується високою твердістю та температурою плавлення, а також високою хімічною стійкістю.

Одержання силіцидів :

- $2\text{Mg} + \text{Si} \xrightarrow{t} \text{Mg}_2\text{Si}$
- $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} \xrightarrow{t} \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$

Галогеніди кремнію $\text{Si}\Gamma_4$

Отримання :



г

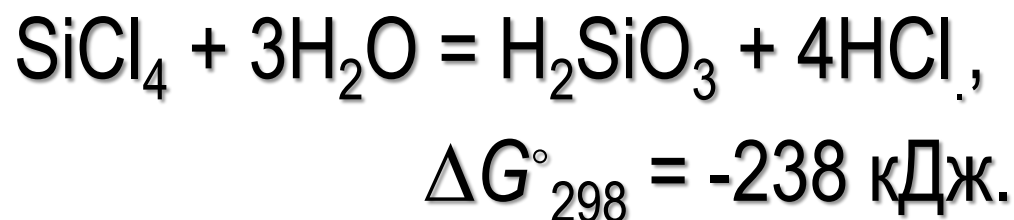
р

р

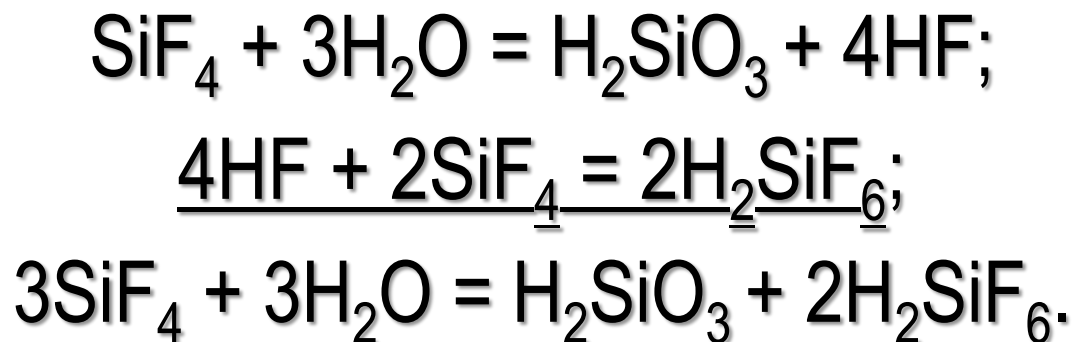
ТВ

Міцність зменшується, довжина зв'язку збільшується

Гідроліз



Гідроліз SiF_4 :



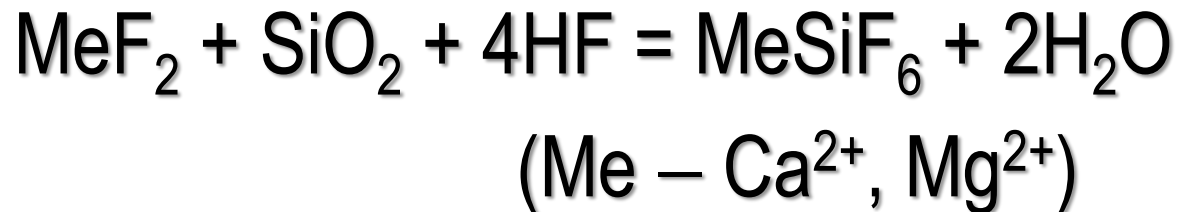
H_2SiF_6

- *гексафторокремнієва кислота у вільному вигляді не отримана. При упарюванні розчинів розкладається :*

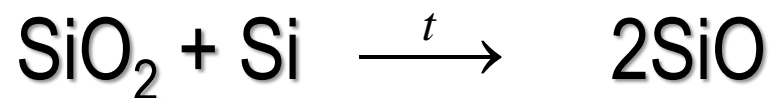
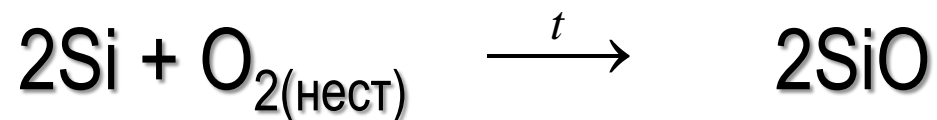


При охолодженні насиченого водного розчину випадає дигідрат $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- Фторосилікати металів отримують :



Оксид кремнію (II) SiO



Оксид кремнію (IV) SiO_2

- Енергія зв'язку $E(\text{Si}-\text{O}) = 466$ кДж/моль

Кварц скручений



Кварц (з гематитом)



Кварц гірський криштал



Кварц (андрадит)



Оксид кремнію в природі



Гірський криштал

Кварц



Аметист



халцедон



смарагд



каолін (біла глина)
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

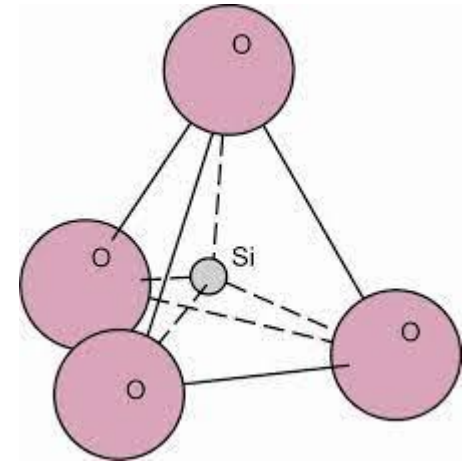
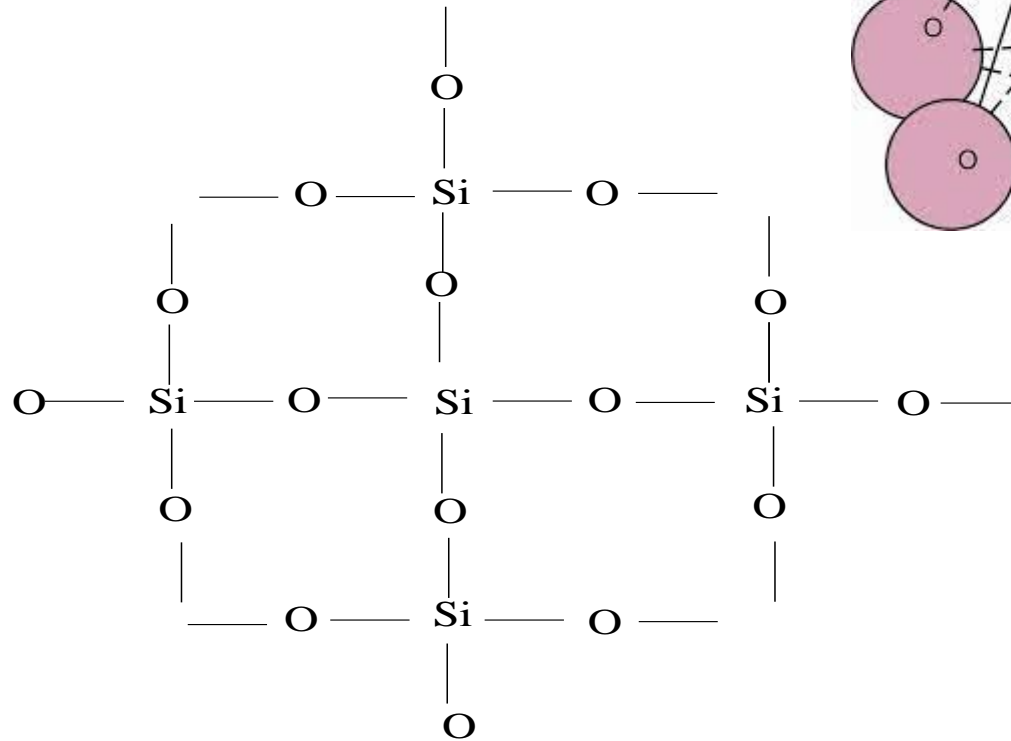


польовий шпат –
 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$





В основі тетраедр[SiO₄]:

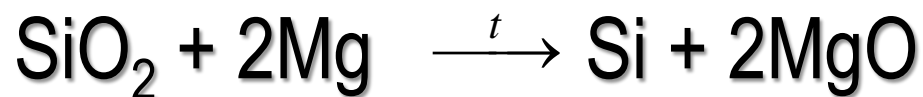


Фізичні властивості SiO_2

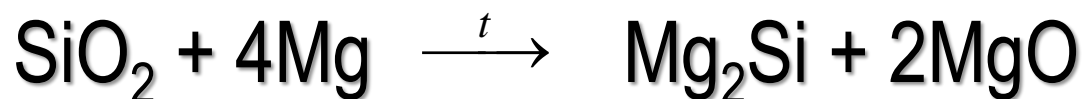
Алотропні модифікації :

- Кварц $\rightarrow 870^\circ\text{C} \rightarrow$ тридимит $\rightarrow 1470^\circ\text{C} \rightarrow$
 \rightarrow кристобалит 1710°C (t пл)

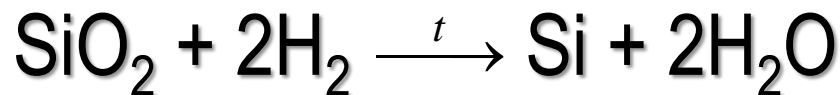
Хімічні властивості SiO₂



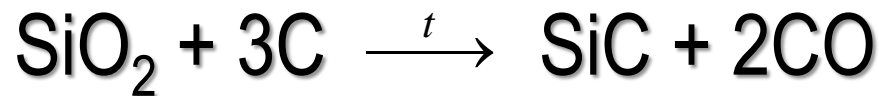
- при надлишку металу – силіциди :



- Реагує з воднем :



- Взаємодіє з вуглецем :



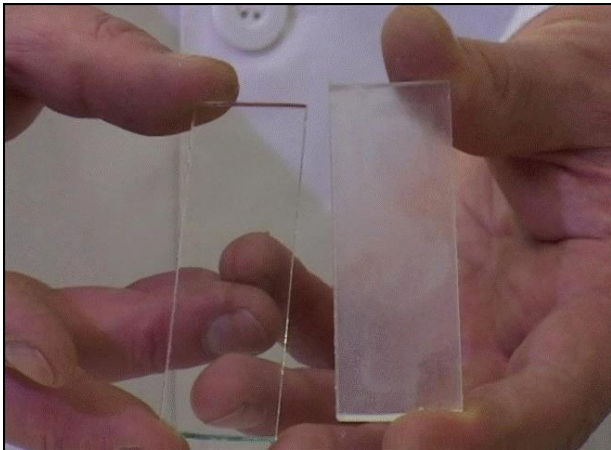
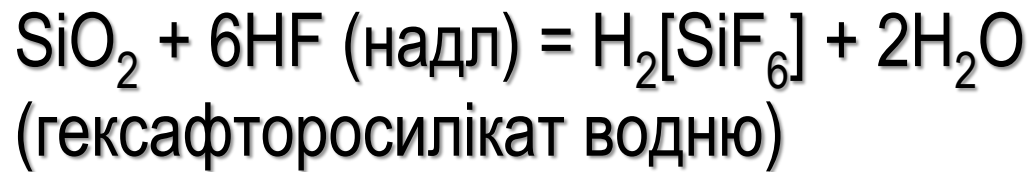
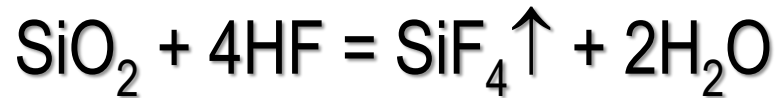
Властивості SiO₂

- $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + \text{MgO} \xrightarrow{t} \text{MgSiO}_3$
- $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$



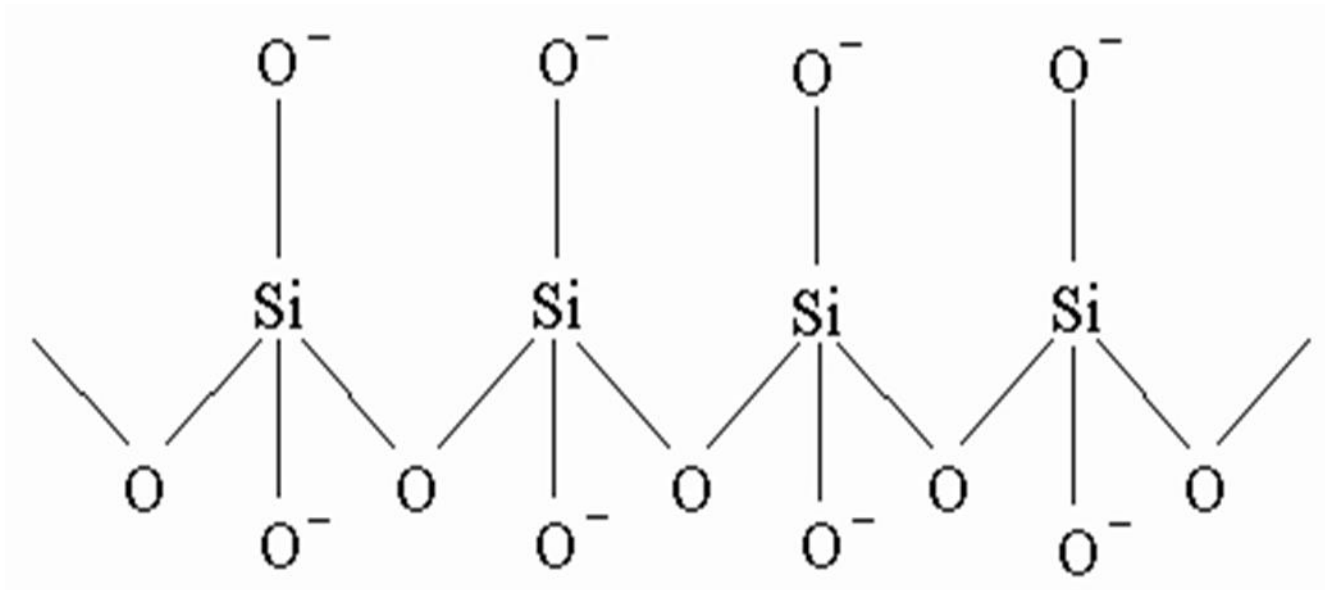
- **Силікагель (SiO₂)_n** - адсорбент
- Дрібнодисперсний аморфний білий порошок діоксиду кремнію SiO₂ - **біла сажа**.

Травлення скла



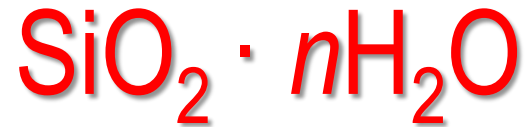
Кремнієві кислоти $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2SiO_3) – метакремнієва кислота



$2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) – дикремнієва кислота

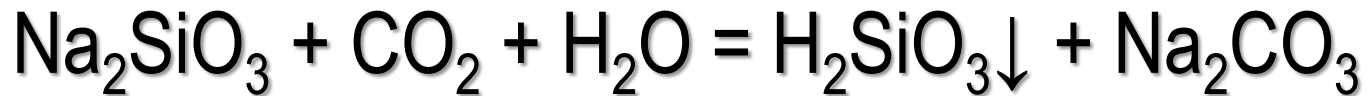
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_4SiO_4) – ортокремнієва



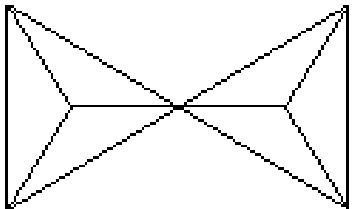
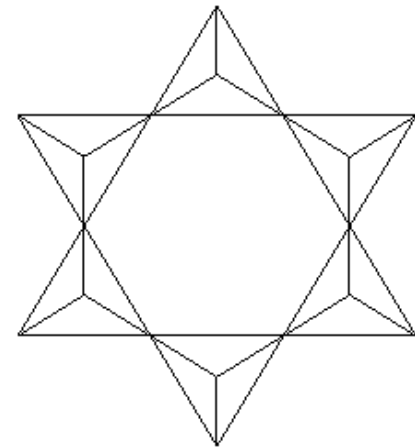
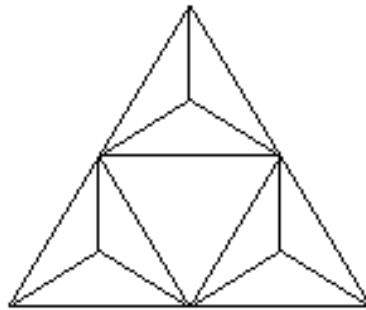
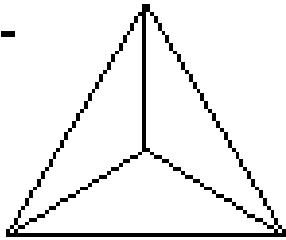
- Отримання :



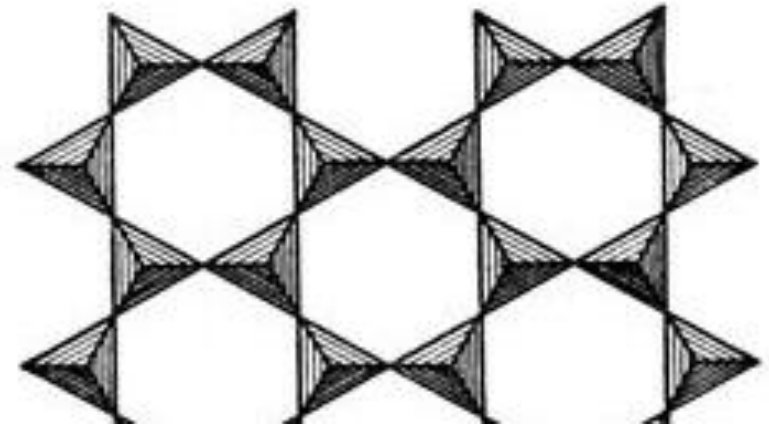
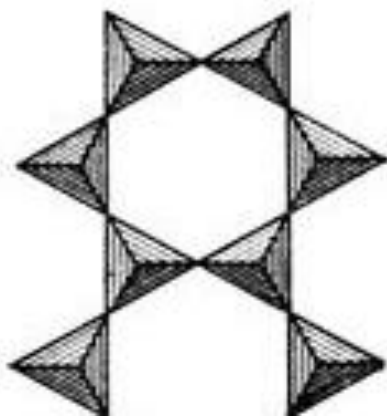
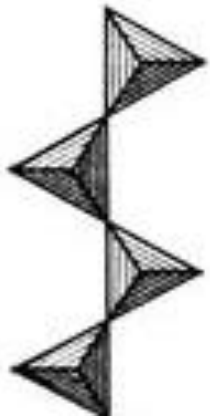
- Усі кремнієві кислоти – слабкі кислоти. H_2SiO_3 слабше вугільної ($K_1 = 1 \cdot 10^{-10}$)



структури силікатів



- структурні одиниці можуть об'єднуватися в полімерні ланцюжки, стрічки, шари, тривимірні ґрати :

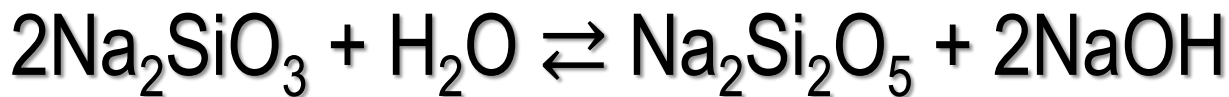
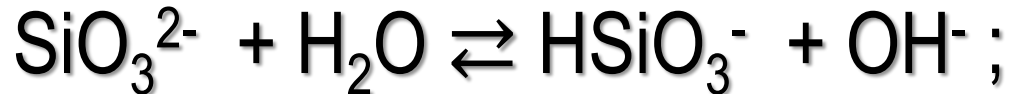
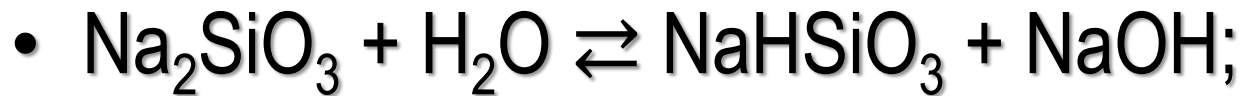


Ланцюжки Стрічки

Шари

Силікати натрію та калію називають «рідким СКЛОМ».

Гідроліз:



Силікатна промисловість

Фарфор – керамічний матеріал, що складається з каоліну, звичайної глини, кварцу та польового шпату. Порцеляна білого кольору, не має пористості, має високу міцність, хімічну та термічну стійкість..



Фаянс – керамічний матеріал, відмінний від порцеляни тим, що містить 85% глини, має високу пористість і водопоглинання.



фаянсовый посуд



Кераміка

Вогнетривкі матеріали



Цемент

Цементи – в'язучі речовини, які використовуються у будівництві для скріплення між собою твердих предметів. Цементи ділять на повітряні та гідравлічні. У техніці цементом називають лише гідравлічні в'язучі речовини.

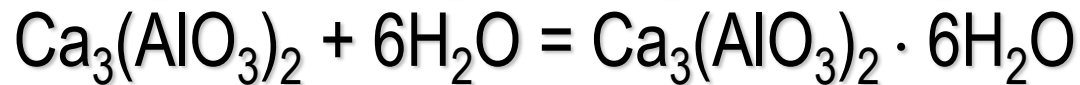
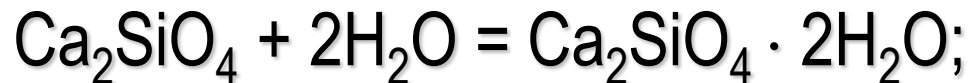
Цемент

одержують шляхом прожарювання глини $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з вапняком CaCO_3 та піском SiO_2

- $\text{CaCO}_3 (t) = \text{CaO} + \text{CO}_2$
- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2;$
- $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 (t) = \text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$

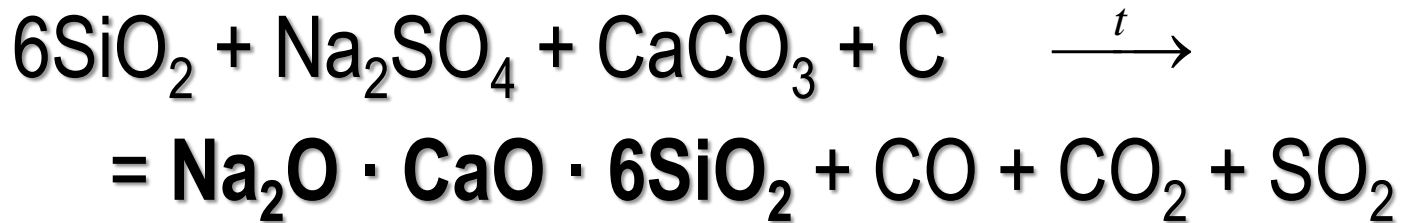
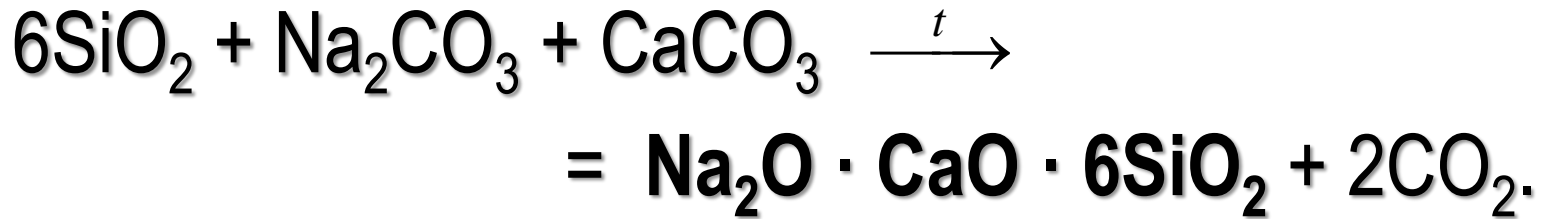


При замішуванні цементу з водою («тужавіння») отримують тістоподібну масу, яка через деякий час твердне. Тверднення цементу пояснюється складними процесами гідратації та поліконденсації складових частин клінкеру, що призводять до утворення високомолекулярних силікатів та алюмінатів кальцію. :



- Скло – твердий силікатний матеріал, основними властивостями якого є прозорість та хімічна стійкість. Скло отримують варінням шихти (суміш з піску, соди та вапняку) у спеціальних печах.

Отримання скла





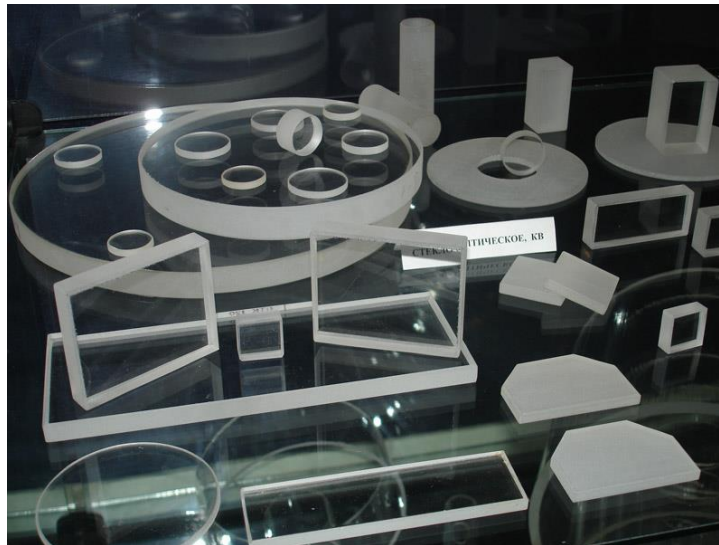
Кварцевое стекло



Кришталеве
скло



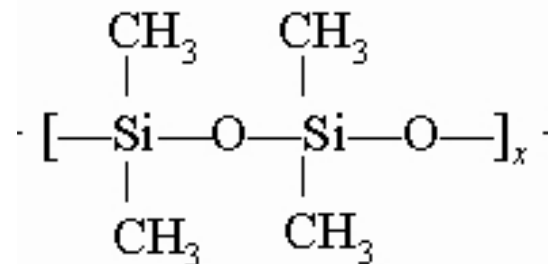
Кварцове скло



Кремнійорганічні сполуки

зв'язок Si—C

Силікони мають будову у вигляді основного неорганічного кремній-кисневого ланцюга (...-Si-O-Si-O-Si-O-...) з приєднаними до нього бічними органічними групами.



Германій, олово, свинець



Германій



Олово біле

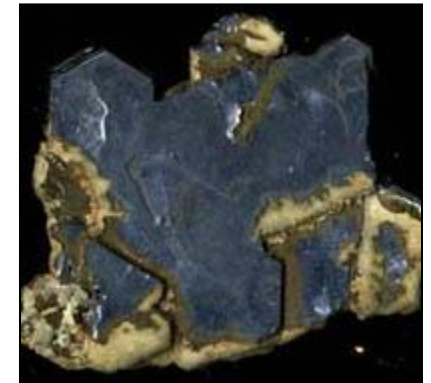


Свинець

Природні сполуки



Каситерит SnO_2



Галеніт PbS

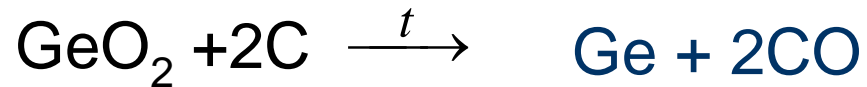
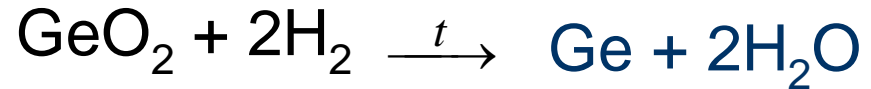


Германіт $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}_6^{\text{I}}\text{Ge}_2)\text{S}_8$

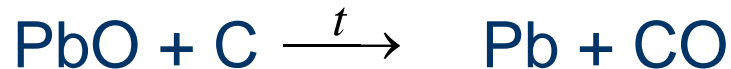
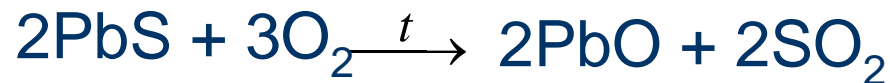
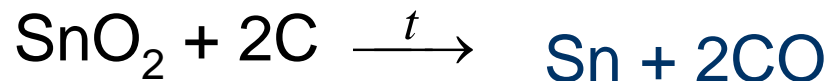
Аргіродіт



Отримання германію, олова та свинцю



Ge очищають зонною плавкою



Sn, Pb очищають електрорафінуванням

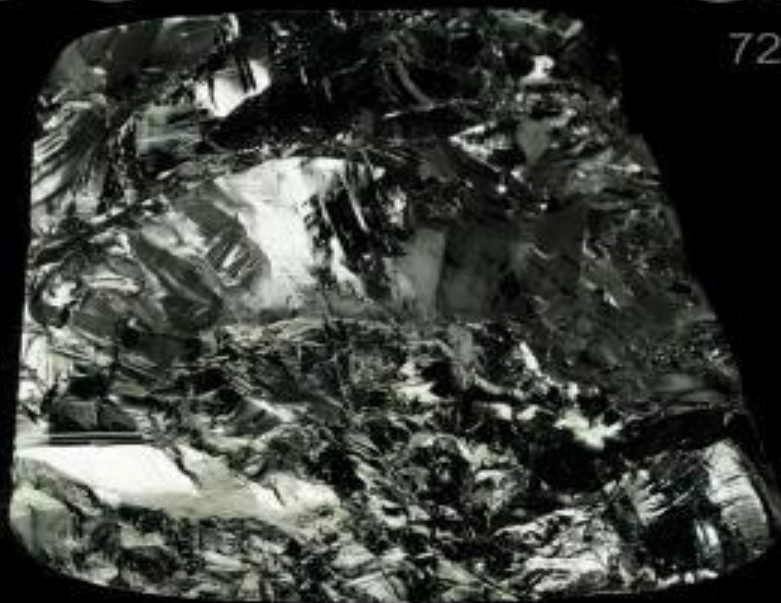
Фізичні властивості германію

Алмазоподібна кристалічна решітка, має високу для металів твердість, високу температуру плавлення ($938,25^{\circ}\text{C}$) і виявляє напівпровідникові властивості

Ge

32

72.64



Germanium

Олово

Існує у вигляді трьох алотропних модифікацій: сіре олово (α -Sn), біле олово (β -Sn) та γ -Sn:

Сіре олово (α -Sn) \rightleftharpoons

щільність **5,75** г/см³

Біле олово (β -Sn) \rightleftharpoons

щільність **7,23** г/см³

γ -Sn

щільність **6,56** г/см³



Біле β -Sn

Сіре α -Sn



Олов'яні солдатики



свинець



Фізичні властивості

Біле олово стійке при температурах вище $13,2^{\circ}\text{C}$, воно має невисоку твердість та високу пластичність.

Сіре олово – сірий порошок без металевого блиску, стійкий за температури нижче $13,2^{\circ}\text{C}$.

Свинець - найм'якший серед важких металів – він залишає слід на папері та ріжеться ножом. Щільність свинцю ($11,34 \text{ г/см}^3$).

Хімічні властивості

- При нагріванні германій, олово, свинець окислюються киснем (утворюючи GeO_2 , SnO_2 та PbO або Pb_3O_4):
- $\text{Ge} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{GeO}_2$
- $\text{Sn} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SnO}_2$
- $\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{PbO}$
- $\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{Pb}_3\text{O}_4 \text{ (500}^\circ\text{C)}$

Хімічні властивості

- З галогенами утворюються GeI_4 , SnI_4 , PbI_2 .
- Із сіркою - GeS або GeS_2 , SnS або SnS_2 и PbS .
- Водень, вуглець і азот на германій, олово та свинець не діють.

З кислотами

- Германій у ряді напруг стоїть після Н, олово та свинець – до Н
- $\text{Ge} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{Ge} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц})} + \text{HF} = \text{H}_2\text{GeF}_6 + 4\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{Sn} + 2\text{HCl}_{(\text{разб})} = \text{H}_2 + \text{SnCl}_2$.

З кислотами

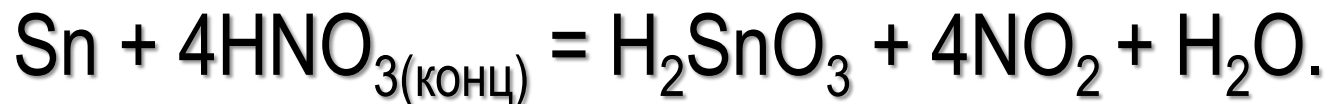
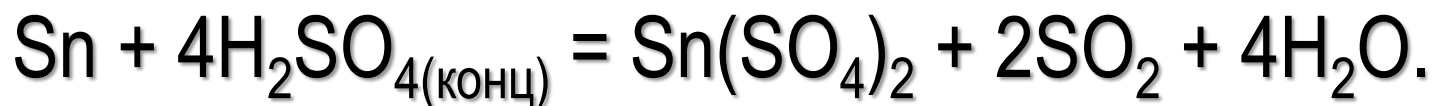
У концентрованій HCl швидкість розчинення збільшується, відбувається утворення комплексів :



З кислотами

- $4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$ діє на Sn так само, як і HCl.

- $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ є окислювачем :



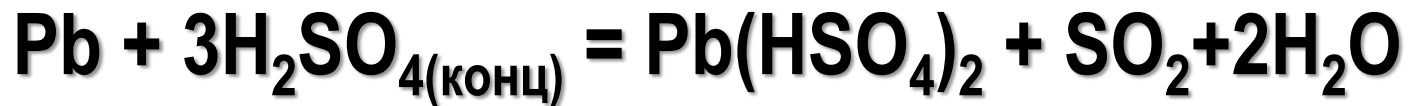
З кислотами



Концентрована азотна кислота пасивує свинець. Через малу розчинність у воді PbCl_2 та PbSO_4 свинець практично не розчиняється у розведених HCl та H_2SO_4 .

З кислотами

Концентрована сірчана кислота реагує зі свинцем :

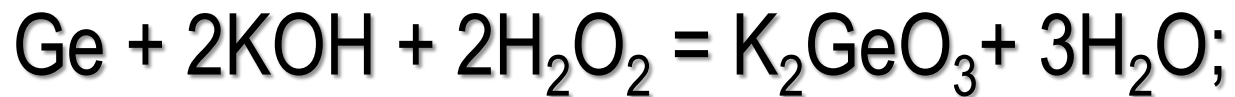


В CH_3COOH свинець може розчинятися, особливо при нагріванні та у присутності O_2 :

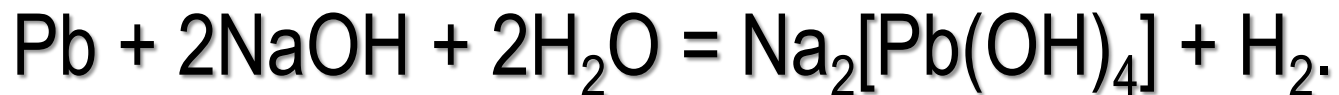
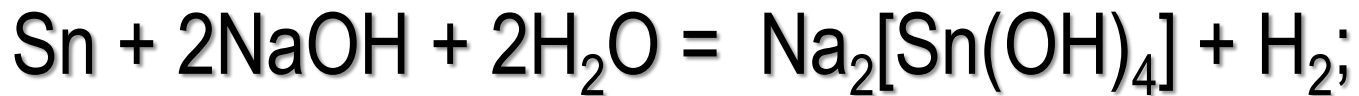


З лугами

Германій з лугами взаємодіє лише за наявності окислювачів :

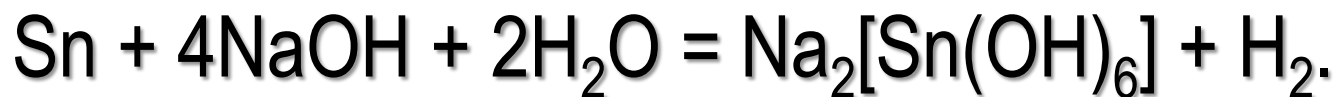


Олово та свинець повільно розчиняються у лугах :



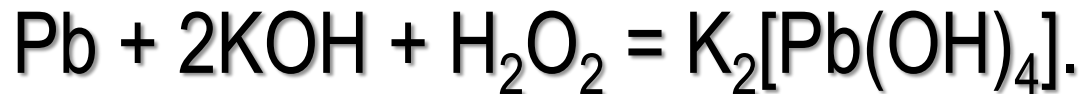
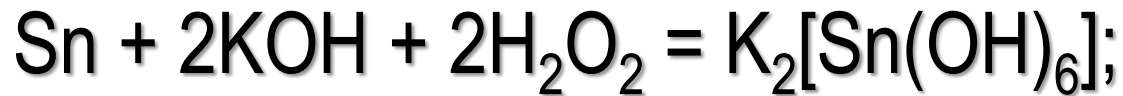
З лугами

При кип'ятінні з розчинами лугів олово розчиняється з утворенням гідроксостаннатів :

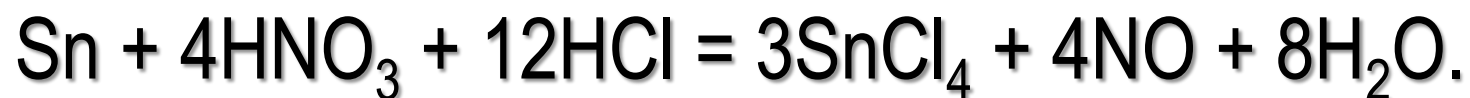


З лугами

При додаванні окислювача (H_2O_2) Ge, Sn, Pb активно розчиняються в лугах за кімнатної температури :



Найкращим розчинником свинцю є розбавлена азотна кислота, а олова – царська горілка :

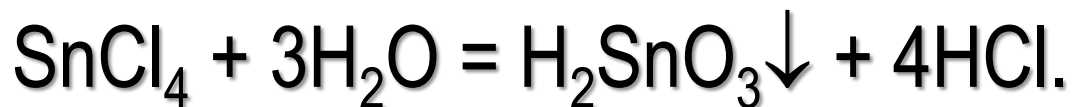


Галогеніди германію, олова та свинцю

Гідроліз GeF_4 , GeCl_4 перебігає аналогічно SiF_4 :



SnCl_4 повністю гідролізується :



PbCl_4 нестійкий : $\text{PbCl}_4 = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$.

Галогеніди E(II)

Галогеніди германію (II), олова (II) та свинцю (II) є типовими солями. Розчинні солі германію та олова у воді сильно гідролізовані.

Галогеніди олова (II) і особливо германію (II) виявляють сильні відновлювальні властивості :



Оксиди елементів IVA-групи

+IV

$\text{CO}_2(\text{г})$ ст.

$\text{SiO}_2(\text{т})$ ст.

$\text{GeO}_2(\text{т})$ ст.

$\text{SnO}_2(\text{т})$ ст.

$\text{PbO}_2(\text{т})$ сильний окисник

Кислотні оксиди

+II

CO

SiO

GeO

SnO

PbO ст.

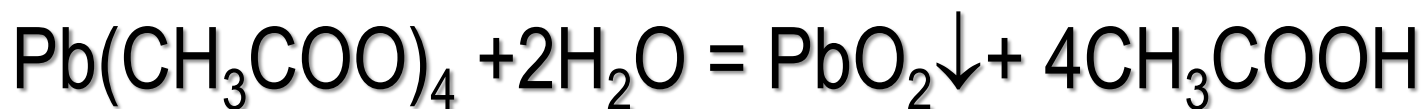
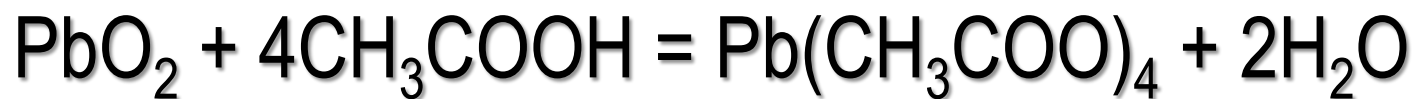
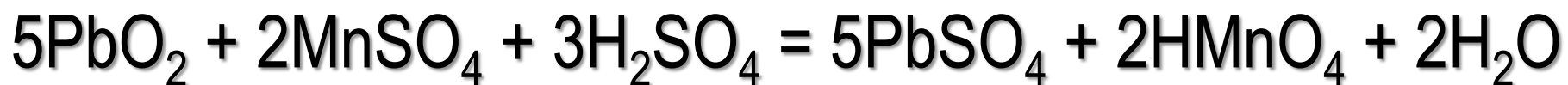
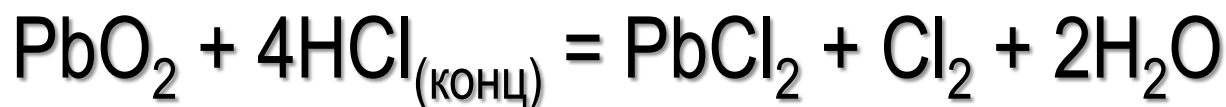
Відновні властивості

Несолетвірні оксиди

Амфотерні оксиди

Оксиди

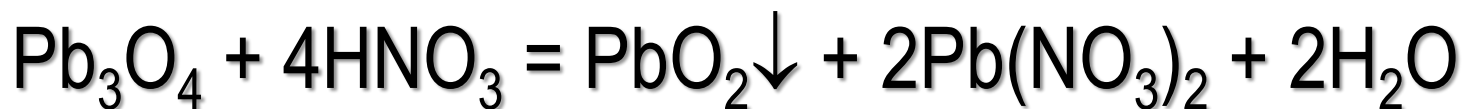
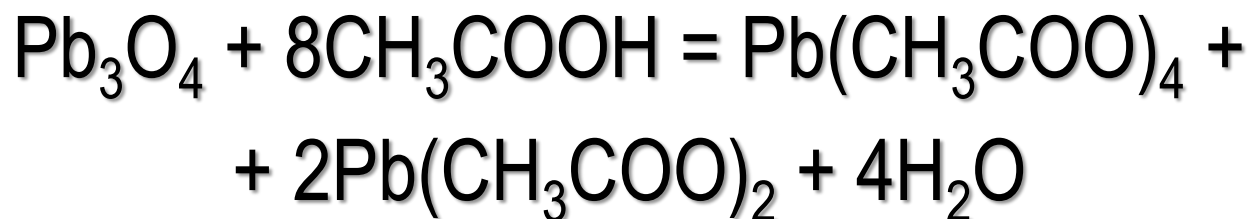
PbO₂ - дуже сильний окислювач ($E^{\circ}_{298} = +1,46 \text{ V}$),
виділяє хлор з HCl конц.:



Свинцевий сурік Pb_3O_4



Pb_2PbO_4 – ортоплюмбат свинцю (II):



Окислювальні властивості :

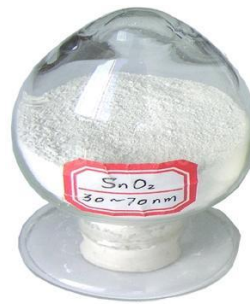


Отримання

- $2\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{PbO}$
- $2\text{PbO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{PbO} + \text{O}_2$
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{PbCO}_3 \xrightarrow{t} \text{PbO} + \text{CO}_2$
- $2\text{GeO} \xrightarrow{t} \text{GeO}_2 + \text{Ge}$
- $2\text{SnO} \xrightarrow{t} \text{SnO}_2 + \text{Sn}$



GeO_2



SnO_2



PbO_2

SnO



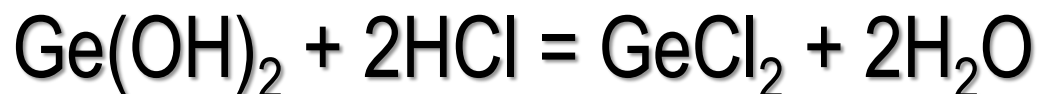
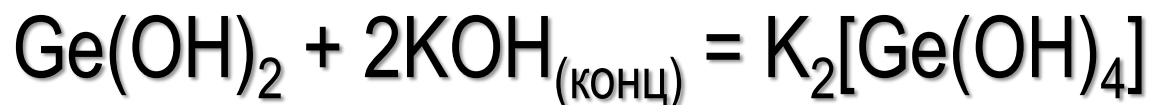
Pb₃O₄

Амфотерні властивості

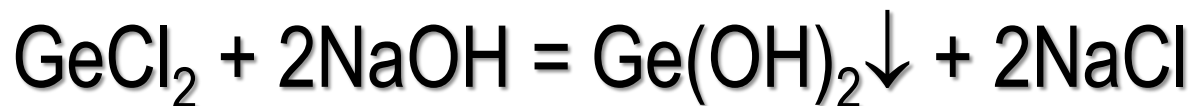
- $\text{PbO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbO} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$
- $\text{PbO} + \text{CaO} = \text{CaPbO}_2$
- $\text{GeO}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{GeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{GeO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaGeO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{GeO}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

Гідроксид германію (II)

Ge(OH)₂ має амфотерні властивості :

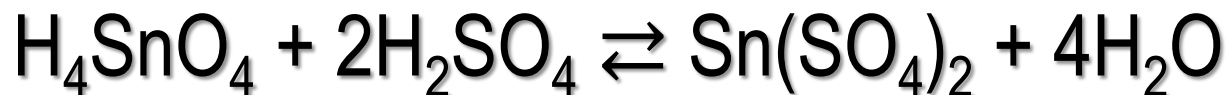
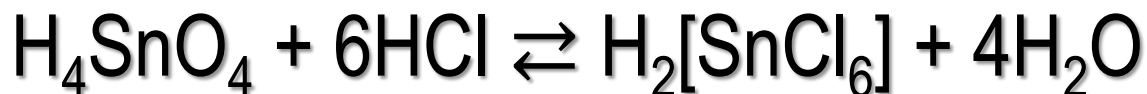
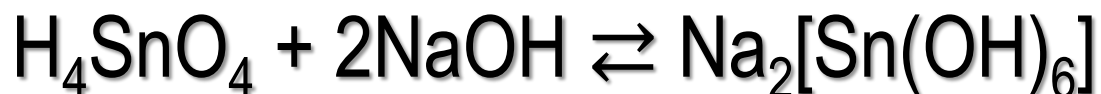


Отримання :



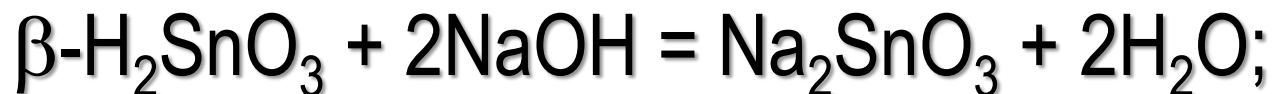
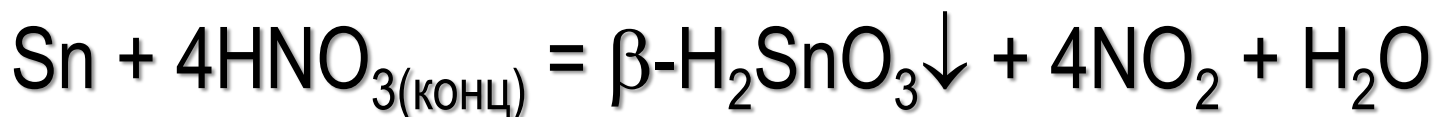
Олов'яні кислоти $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

H_4SnO_4 – ортоолов'яна (α -) кислота:



Олов'яні кислоти

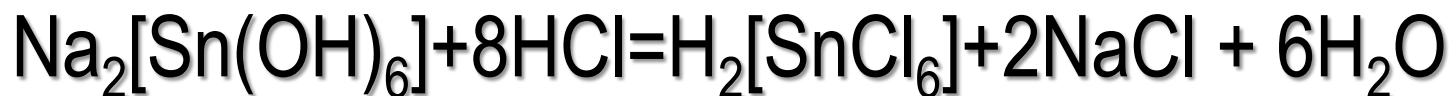
β -олов'яна кислота – полімер $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$



Гексагідроксостаннати утворюються при нейтралізації олов'яних кислот розчинами лугів :



В надлишку HCl:

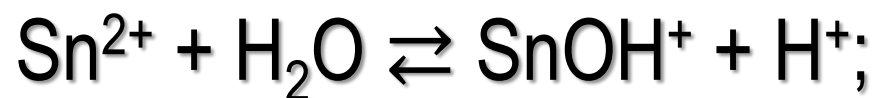


Гідроксид олова (II)

- Sn(OH)_2 – амфотерний гідроксид
 - $\text{Sn(OH)}_2 + \text{NaOH} = \text{Na[Sn(OH)}_3\text{]}$.
- У гарячих розчинах гідроксокомплекси олова (II) диспропорціонують :



Солі Sn^{2+} у водних розчинах сильно гідролізуються:



Для пригнічення гідролізу розчини солей олова (II) готують розчиненням солі не у воді, а у розведеної кислоти.

Солі олова (II) є хорошими відновниками, як у кислому, так і лужному середовищі :

$$E^{\circ}_{298 \text{ Sn}(4+)/ \text{ Sn}(2+)} = +0,151\text{В}$$

Метаплюмбати

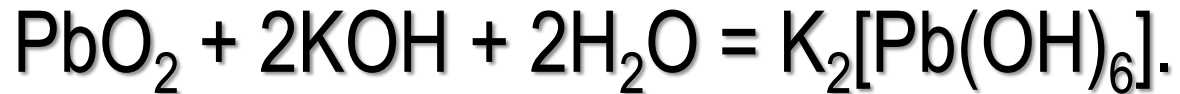
$\text{Me}^{\text{I}}_2\text{PbO}_3$ та $\text{Me}^{\text{II}}\text{PbO}_3$ (де $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$,
 $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ і т. д.).

Отримують :



Гексагідроксоплюмбати

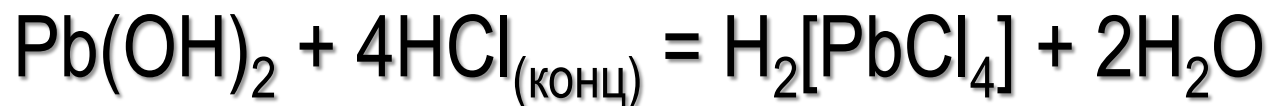
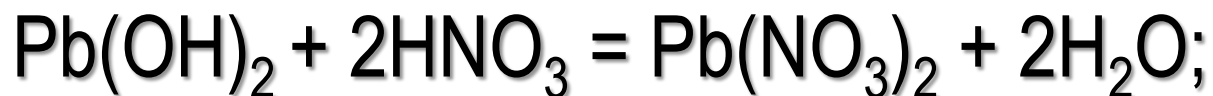
- одержують розчиненням PbO_2 у гарячих концентрованих лугах :



- при нагріванні втрачають воду і переходять у метаплюмбати.
- Число стійких сполук Pb^{4+} невелике: $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$; $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. Усі сильні окислювачі.

Гідроксид свинцю(II)

- $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – біла речовина, погано розчинна у воді та аміаку, має амфотерні властивості:





посилення основних властивостей →



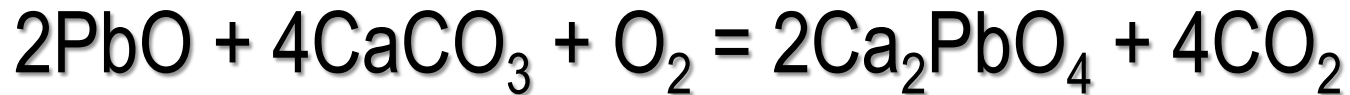
посилення основних властивостей →

Ортоплюмбати

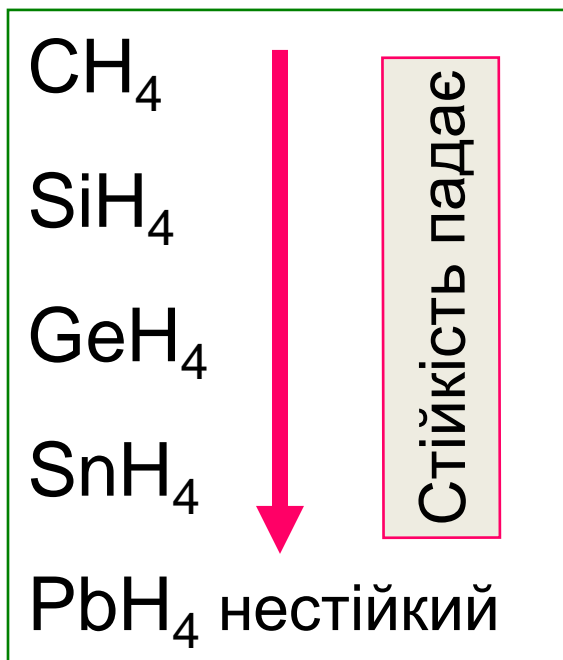
Me_2PbO_4 (де $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) отримують сплавленням PbO_2 з оксидами або карбонатами:



або з PbO у присутності окислювачів :



Водневі сполуки елементів IVA-групи



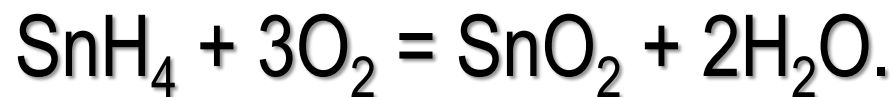
Схильність до катенації
(утворення ланцюгів складу
 E—E—E—E—E в ряду

C Si Ge Sn Pb



зменшується

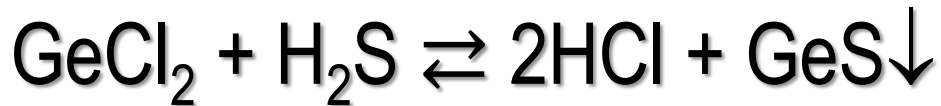
- Всі гідриди мають відновлювальні властивості і горять на повітрі. SnH_4 горить полум'ям волошкового кольору :



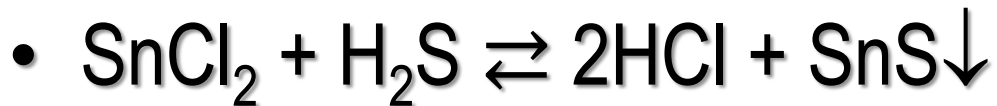
- Цю реакцію застосовують для якісного виявлення олова.

Моносольфіди MS

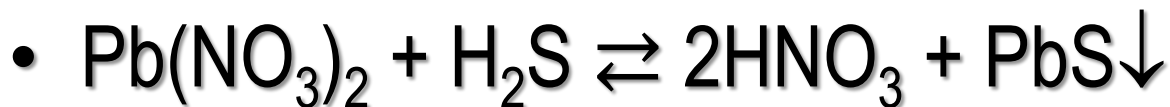
- малорозчинні солі, їх одержують :



(червоно-коричневий)



(SnS коричневий)

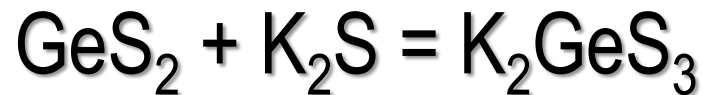
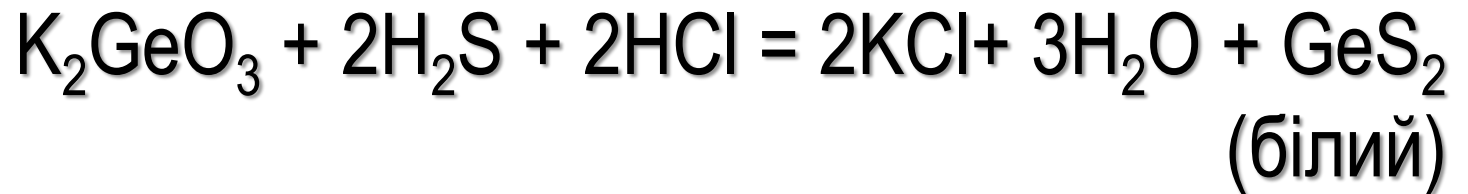


(PbS чорний)



Дисульфід

GeS₂ та **SnS₂** одержують взаємодією простих речовин при нагріванні або пропусканням сірководню через кислі розчини солей :



- $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 6\text{HCl} + \text{SnS}_2 \downarrow$
(ЗОЛОТИСТО-ЖОВТИЙ).



Застосування германію

- напівпровідникова техніка, використовується для виготовлення діодів, тріодів, кристалічних детекторів та силових випрямлячів.
- у дозиметричних приладах та приладах, що вимірюють напруженість постійних та змінних магнітних полів.
- інфрачервона техніка, зокрема виробництво детекторів інфрачервоного випромінювання, що працюють в області 8-14 мкм.
- стекла на основі GeO_2



Застосування олова

- безпечне, нетоксичне, корозійностійке покриття у чистому вигляді або в сплавах з іншими металами
- виготовлення тари харчових продуктів
- відомий сплав - п'ютер - використовується для виготовлення посуду
- використовується для створення надпровідних проводів на основі інтерметалевої сполуки Nb_3Sn
- двоокис олова - дуже ефективний абразивний матеріал, що застосовується при «доведенні» поверхні оптичного скла.

Застосування олова

- оловоорганічні скла надійно захищають від рентгенівського опромінення,
- полімерними свинець- та оловоорганічними фарбами покривають підводні частини кораблів, щоб на них не наростали молюски
- у хімічних джерелах струму як анодний матеріал
- перспективне використання олова у свинцево-олов'яному акумуляторі
- олово має безпосереднє відношення до народження мелодійних звуків у різних дзвонах, оскільки воно входить до складу мідних сплавів, що застосовуються для їх відливання
- захист деревини від гниття, знищення комах-шкідників та багато іншого.



Застосування свинцю

- у виробництві свинцевих акумуляторів
- свинець сильно поглинає γ -промені та рентгенівські промені, завдяки чому його застосовують як матеріал для захисту від їх дії (контейнери для зберігання радіоактивних речовин, апаратура рентгенівських кабінетів та інших)
- виготовлення оболонок електричних кабелів, що захищають їх від корозії та механічних пошкоджень
- оксид Свинцю PbO вводять у кришталі та оптичне скло для отримання матеріалів з великим показником заломлення

