

# Элементы 14 группы

Лекции 23–25

# 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							

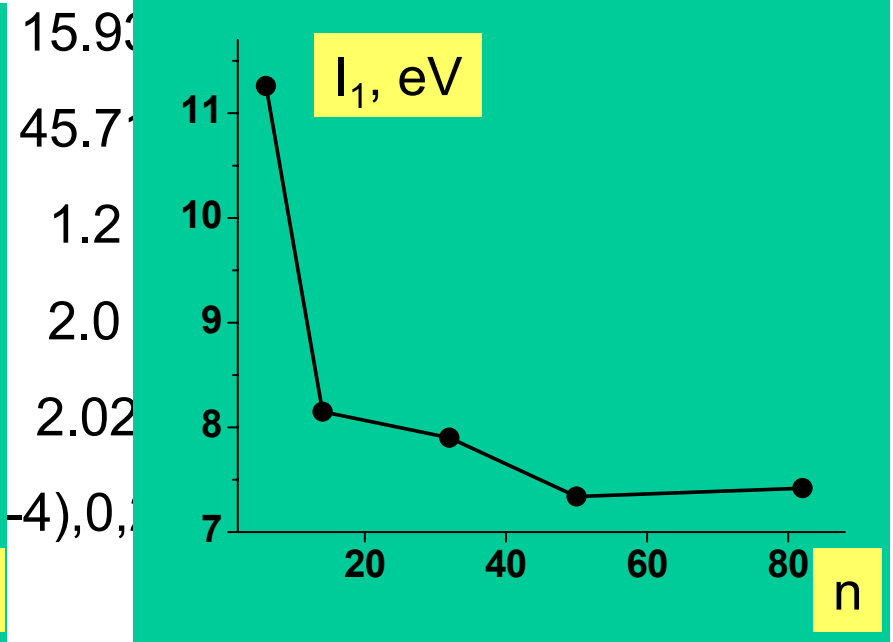
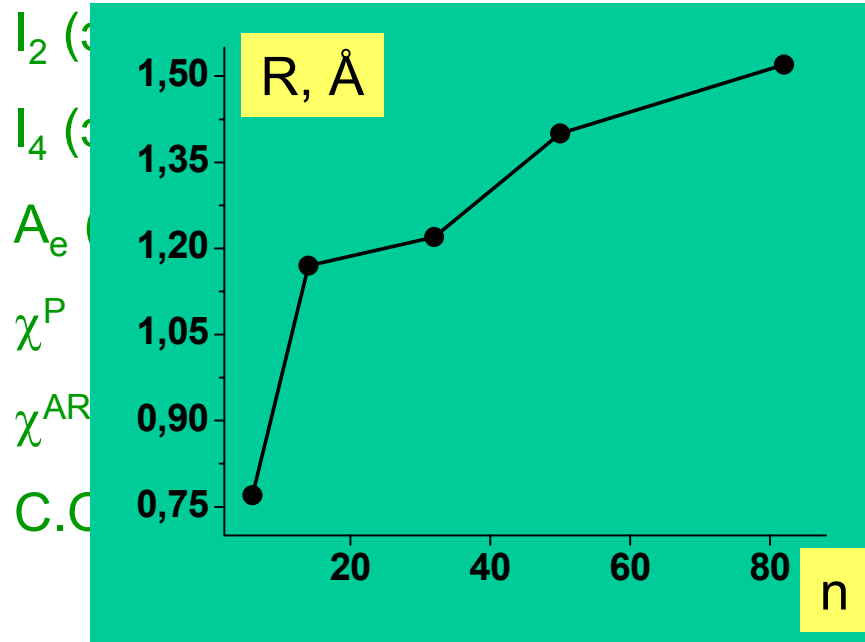
**C** – углерод, **Si** – кремний, **Ge** – германий, **Sn** – олово, **Pb** – свинец

# Свойства элементов

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Радиус (пм)	77	117	122	140	152
$I_1$ (эВ)	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
$I_2$ (эВ)	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
$I_4$ (эВ)	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
$A_e$ (эВ)	1.26	1.38	1.2	1.2	—
$\chi^P$	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
$\chi^{AR}$	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55
C.O.	-4,0,2,4	-4,0,(2),4	(-4),0,2,4	0,2,4	0,2,(4)

# 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

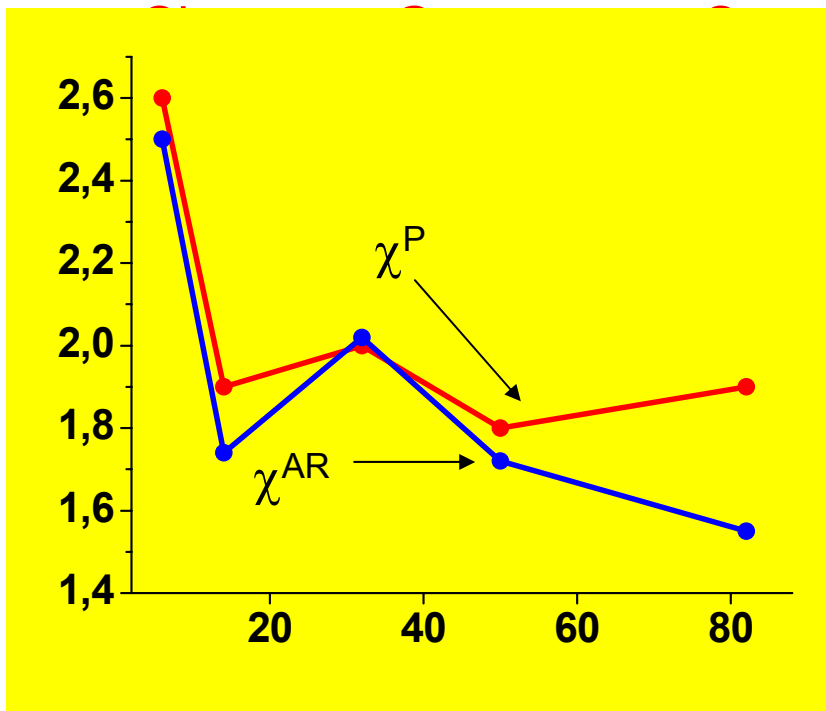


# Свойства элементов

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Радиус (пм)	77	117	122	140	152
$I_1$ (эВ)	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
$I_2$ (эВ)	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
$I_4$ (эВ)	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
$A_e$ (эВ)	1.26	1.38	1.2	1.2	—
$\chi^P$	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
$\chi^{AR}$	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55
C.O.	-4,0,2,4	-4,0,(2),4	(-4),0,2,4	0,2,4	0,2,(4)

# Свойства элементов

	C	Fe	Co	Ni	Pb
Ат. Номер	6	26	27	28	82
Эл. Конф.	$2s^2 2p^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Радиус (пм)	77	125	125	125	152
$I_1$ (эВ)	11.26	7.62	7.76	7.83	7.42
$I_2$ (эВ)	24.38	15.21	15.21	15.21	15.03
$I_4$ (эВ)	64.49	28.50	28.50	28.50	42.32
$A_e$ (эВ)	1.26	—	—	—	—
$\chi^P$	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)	5.47 (алмаз)	1.12	0.66	0.09 (серое)	0

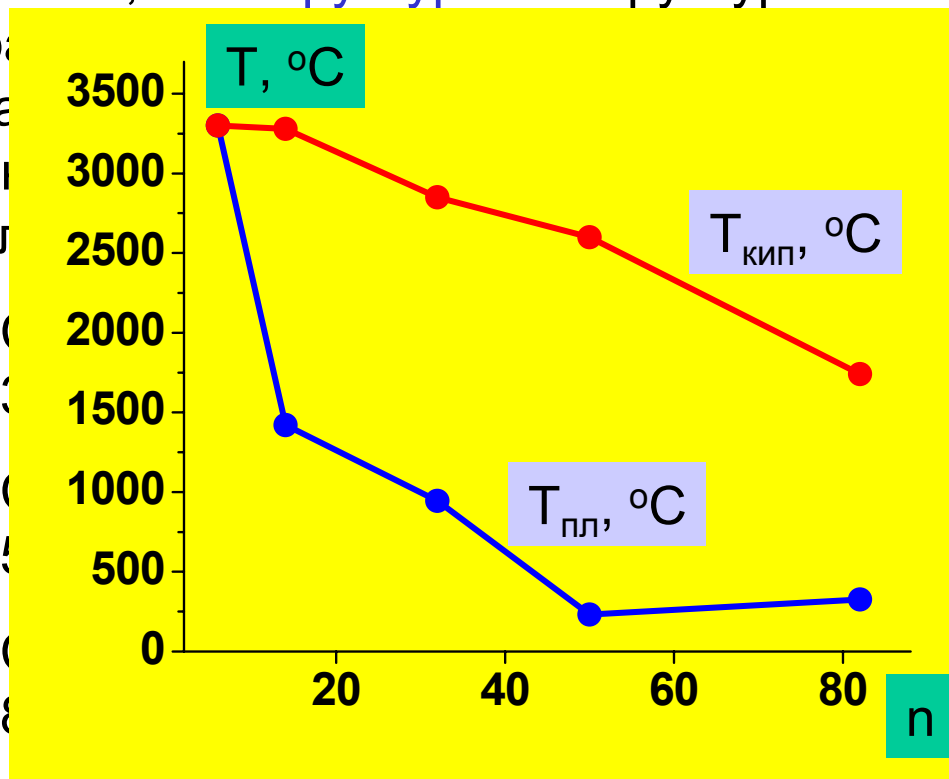
# Свойства простых веществ

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  
 гра (металл) к.ч.=14  
 ка серое  
 ло структура  
 фу (алмаза)

$\Delta G_{св}$   
кДж/моль



$E_g$  (эВ) 5.47 (алмаз) 1.12 0.66 0.08 (серое) 0

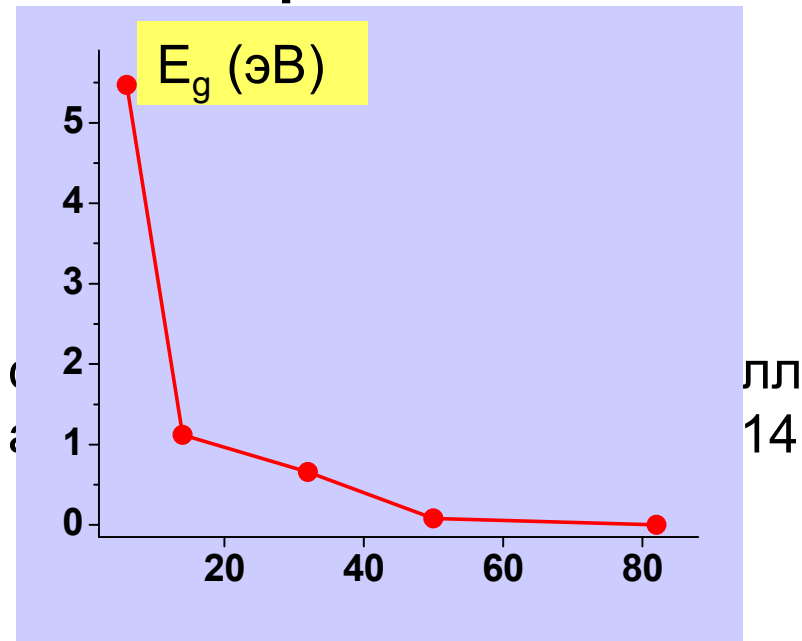
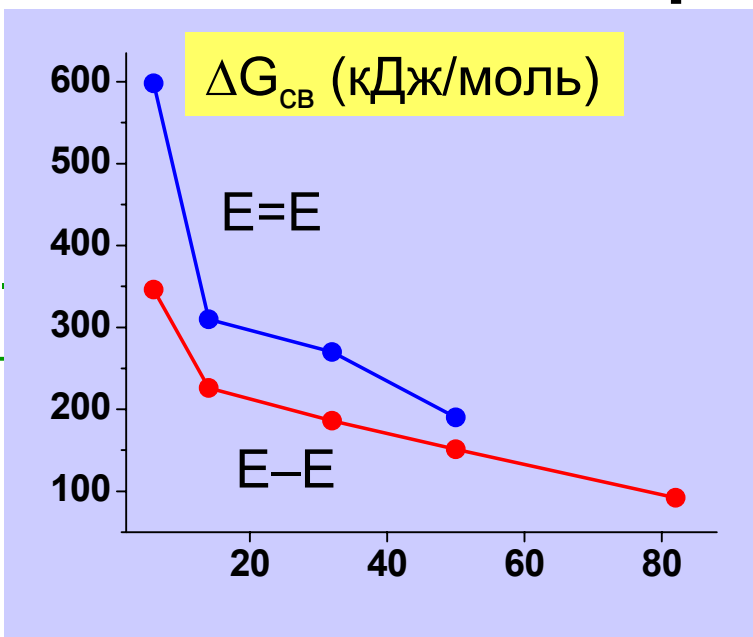


# Свойства простых веществ

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	–	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, 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)	5.47 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

# Свойства простых веществ

Т.пл.  
Т.кип.  
Алло



лл  
14

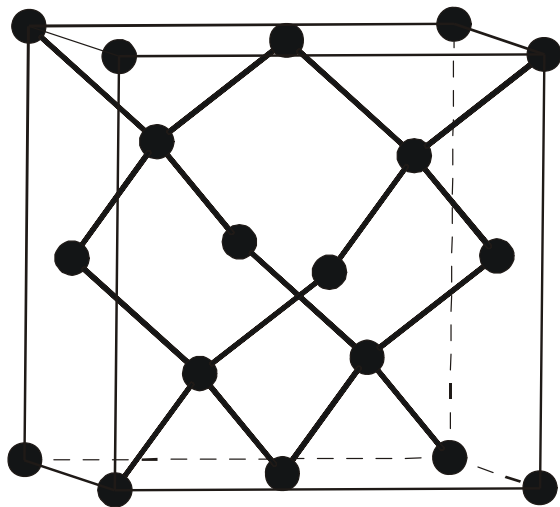
$\Delta G_{св}$ кДж/моль	C-C 346	Si-Si 236	Ge-Ge 186	Sn-Sn 151	Pb-Pb 92
-----------------------------	------------	--------------	--------------	--------------	-------------

C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190
------------	--------------	--------------	--------------

C≡C  
813

$E_g$ (эВ)	5.47 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0
------------	--------------	------	------	--------------	---

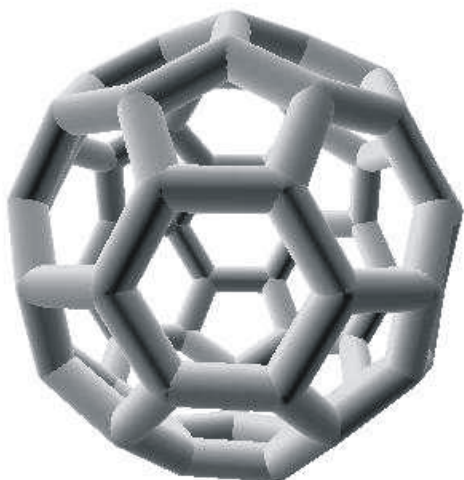
# Аллотропия углерода



Алмаз

$sp^3$

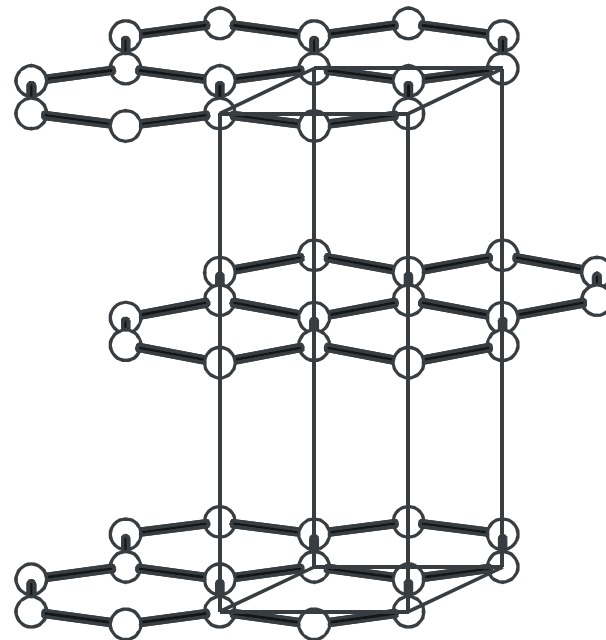
$d = 154 \text{ пм}$



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

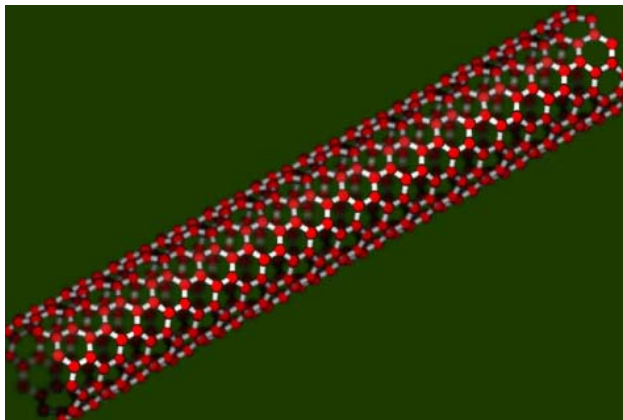
умеренно твердый

растворим в орг.  
растворителях

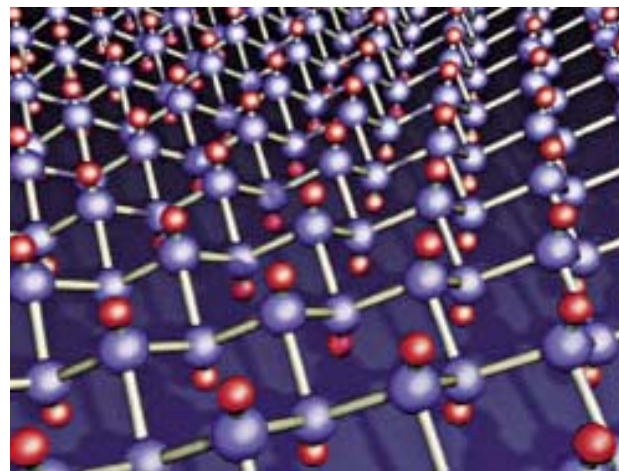
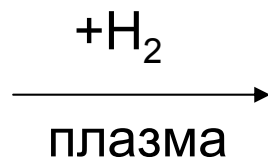
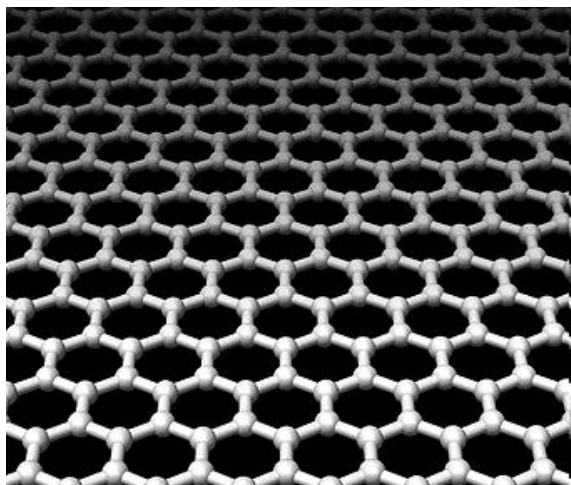
с  $F_2$  образует  
фторофуллерены

образует фуллериды

# Новые формы углерода



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



Графен – один слой графита

Графан – гидрированный графен

# Новые формы углерода

Нобелевская премия по физике 2010 года



Андрей Гейм

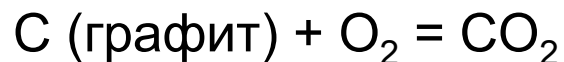
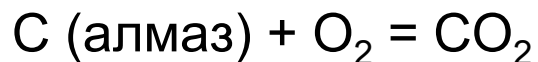


Константин Новоселов

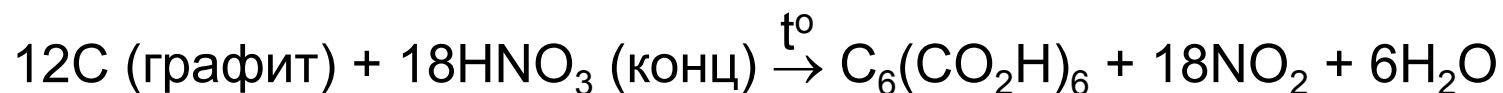
*«за новаторские эксперименты с двумерным материалом – графеном»*

# Свойства углерода

## 1. Горение



## 2. Окисление графита



## 3. Интеркалирование графита



# Интеркалирование графита

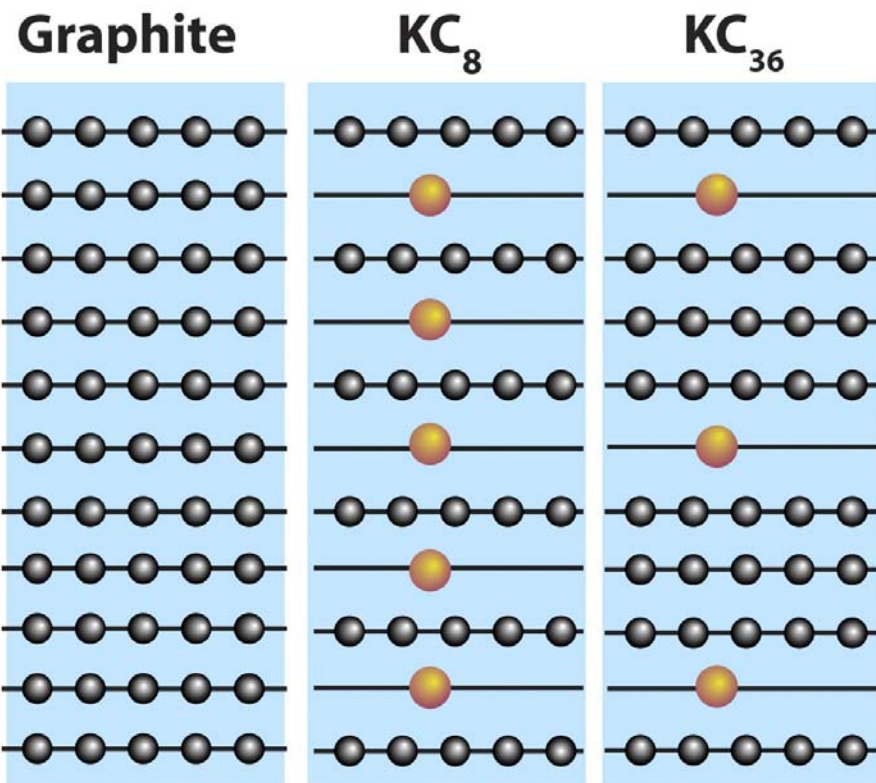


Figure 13-3  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

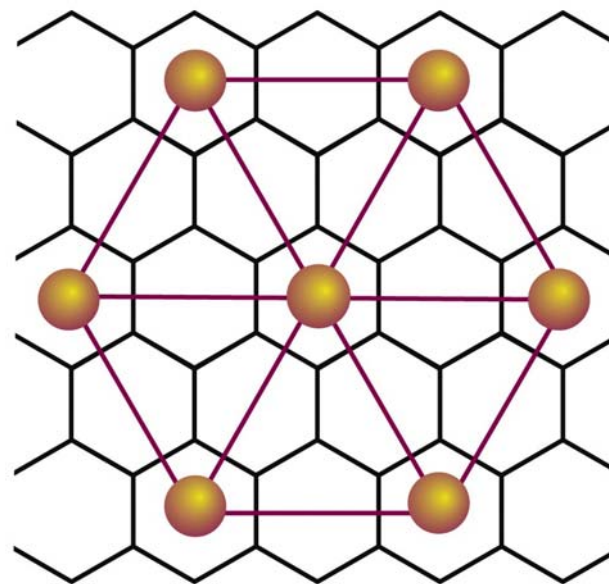
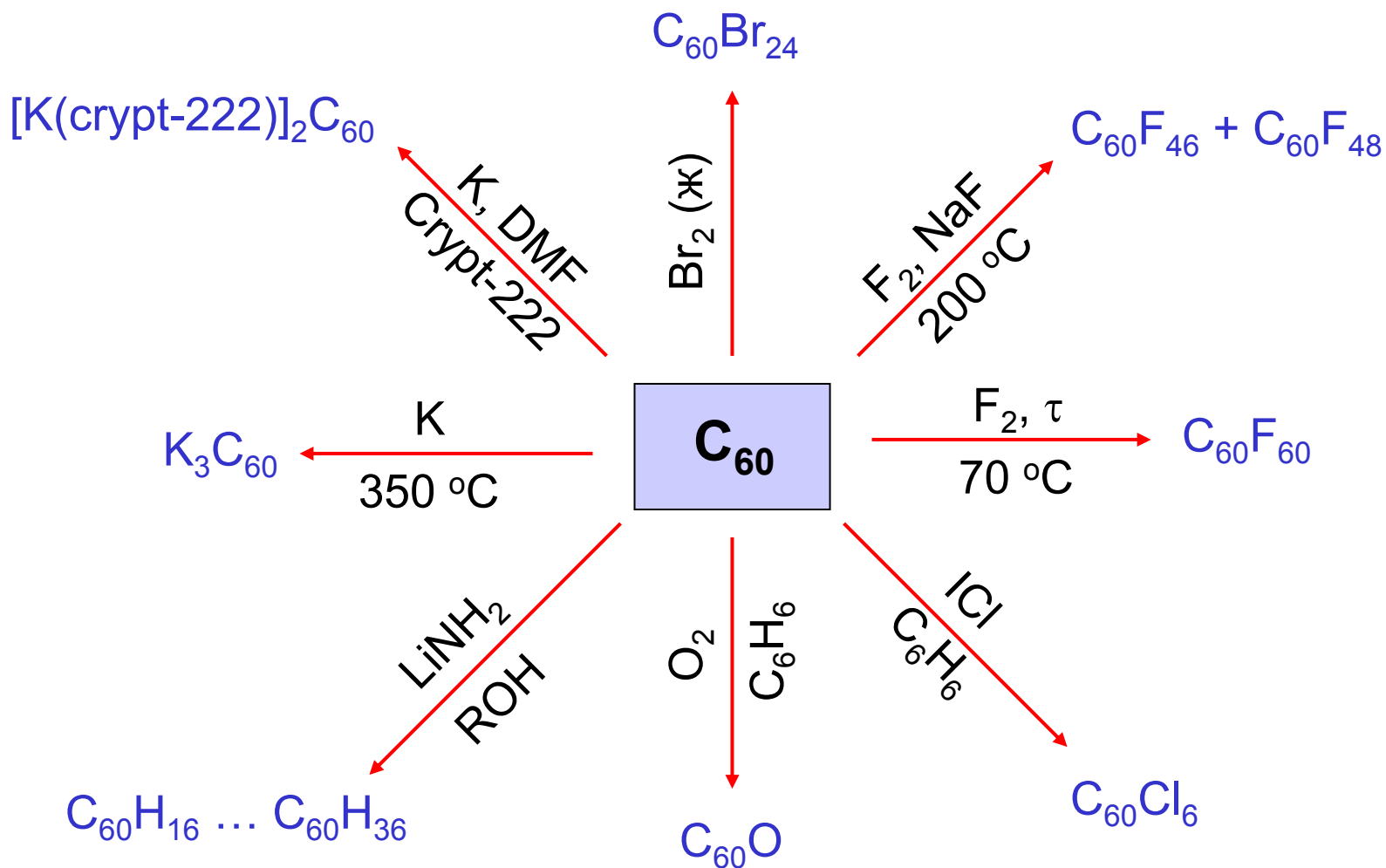


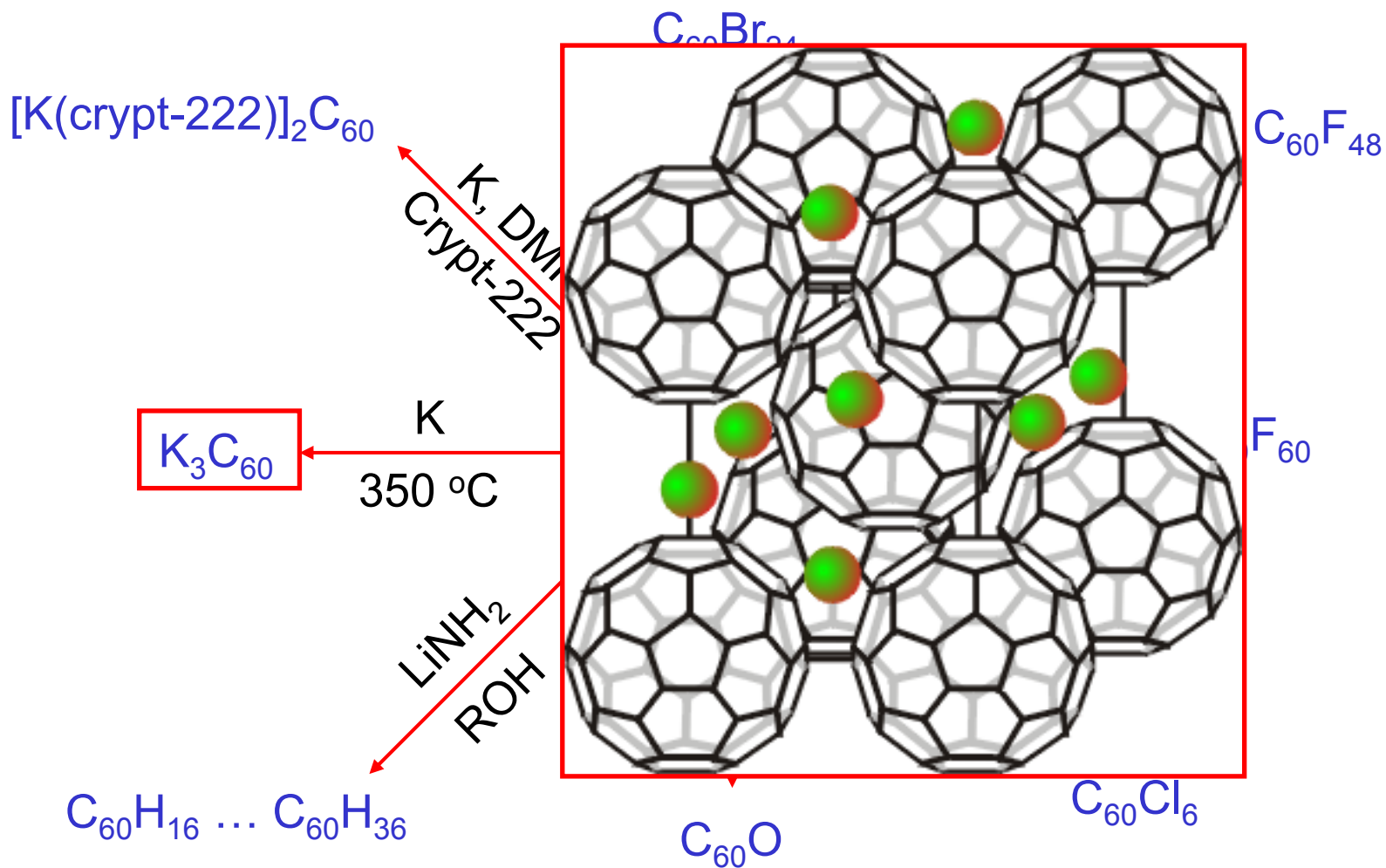
Figure 13-12  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



# Свойства фуллерена C<sub>60</sub>

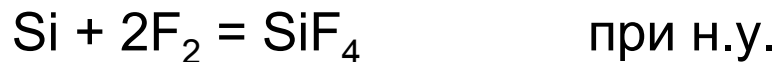


# Свойства фуллерена C<sub>60</sub>

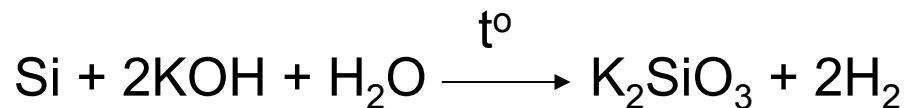


# Свойства кремния

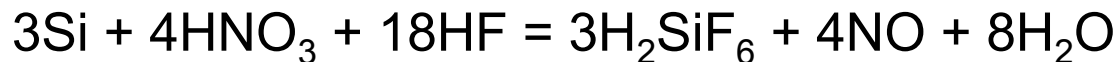
1. Si имеет бóльшую реакционную способность, чем C



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

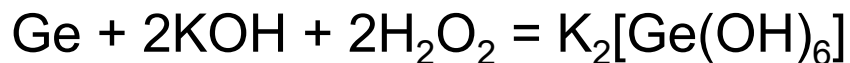
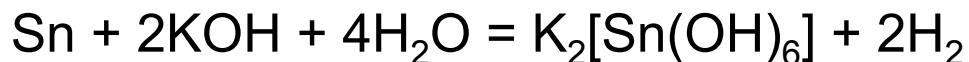


# Свойства Ge, Sn, Pb

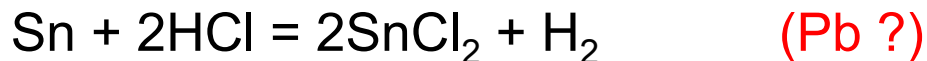
1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой



2. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании



3. Sn, Pb растворимы в кислотах

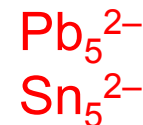
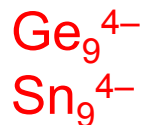
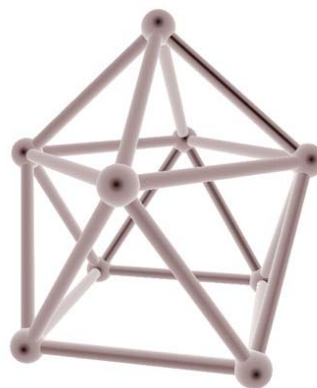
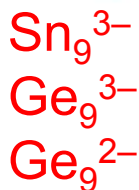
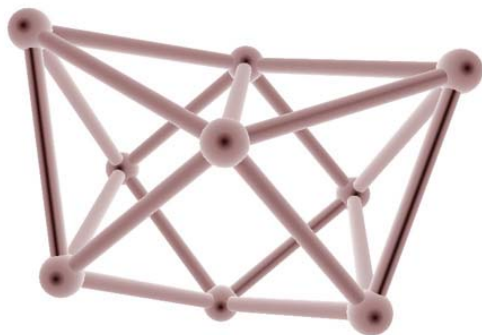
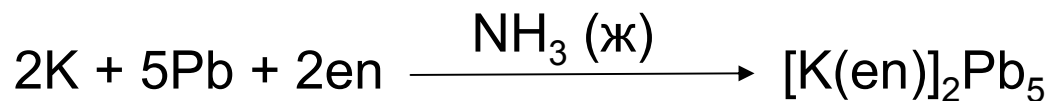


# Свойства Ge, Sn, Pb

4. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями



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

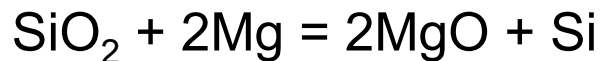
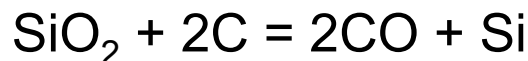


Анионы Цинтля

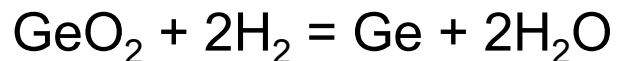
# Получение C, Si, Ge, Sn, Pb

1. C добывают в виде угля, графита и алмазов

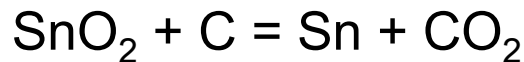
2. Si – из песка и силикатов



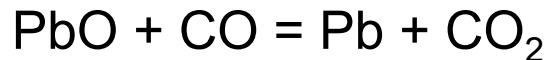
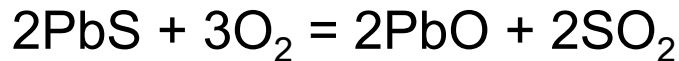
3. Ge – из обогащенных отходов производства Zn, Ni



4. Sn – из минерала касситерита



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



# Применение C, Si, Ge, Sn, Pb

**C:**

**Алмаз:** украшения, абразивы

**Графит:** смазка, электроды, тугоплавкие материалы, замедлители нейтронов, покрытия

**Сажа:** краски, резина

**Активированный уголь:** адсорбент, в медицине

**Волокна:** усилители полимеров

**Si:** полупроводники, фотовольтаики, преобразователи солнечной энергии, силиконы

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

**Ge:** полупроводники, ИК-оптика

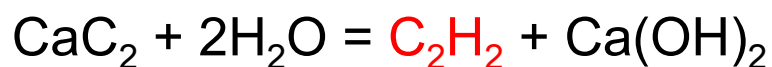
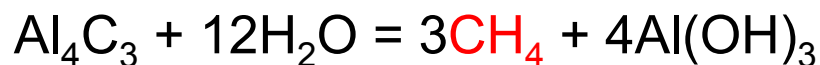
**Sn:** покрытия, производство сплавов (бронза, припой), аналитические цели, полупроводники

**SnO<sub>2</sub>:** пигмент, сенсоры

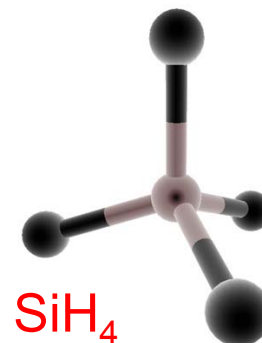
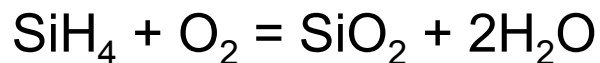
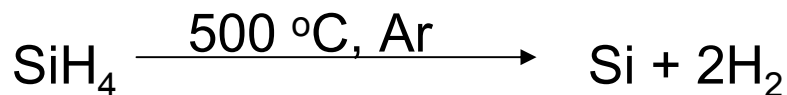
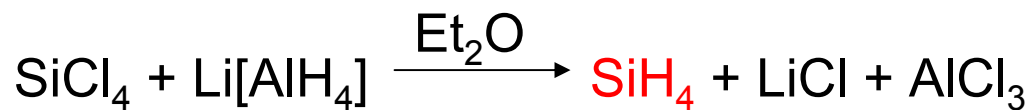
**Pb:** пигменты, свинцовые аккумуляторы

# Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

1. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ... sp<sup>3</sup> d = 154 пм E = 346 кДж/моль  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ... sp<sup>2</sup> d = 135 пм E = 598 кДж/моль  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ... sp d = 120 пм E = 813 кДж/моль



2. Mg<sub>2</sub>Si + 4H<sub>2</sub>O = SiH<sub>4</sub> + 2Mg(OH)<sub>2</sub> (кат. H<sup>+</sup>)

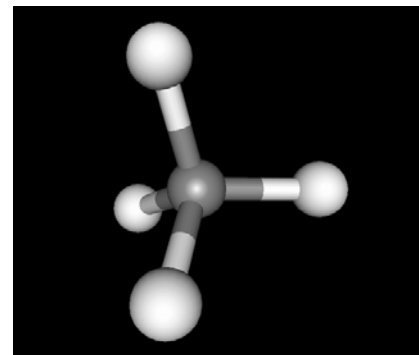




# Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

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

4.



$\text{CH}_4$

$\text{SiH}_4$

$\text{GeH}_4$

$\text{SnH}_4$

$\text{PbH}_4$

Уменьшение устойчивости

Увеличение полярности связи

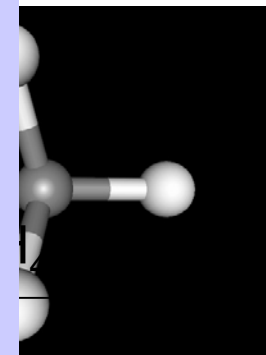
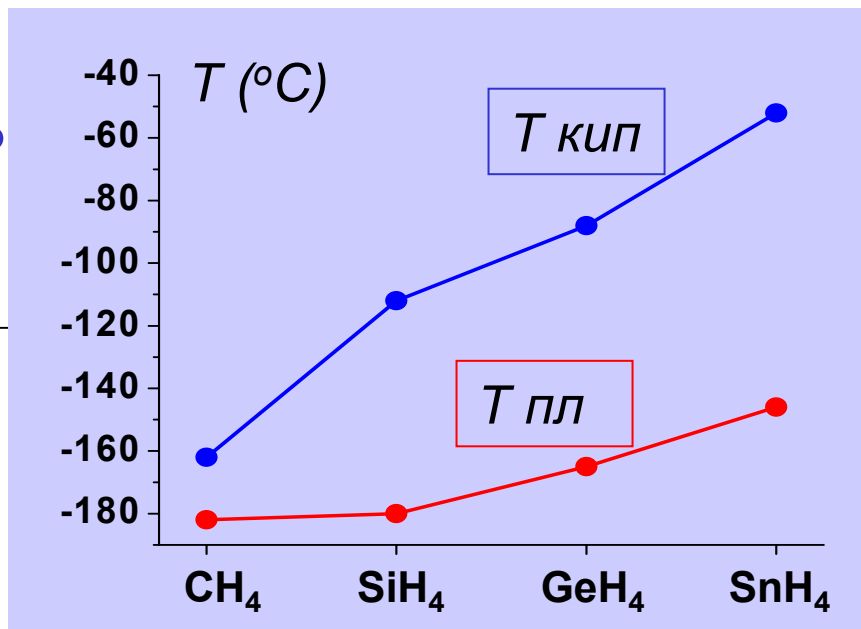
Увеличение т.пл. и т.кип.

# Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

3.  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ , P

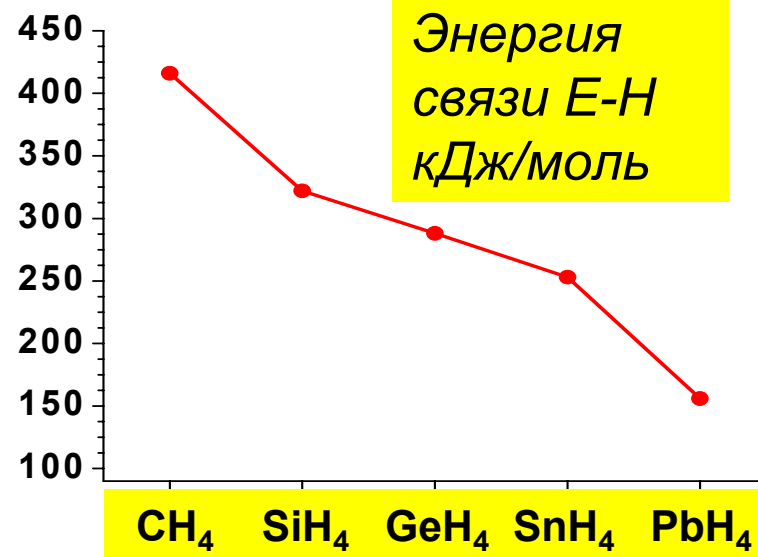
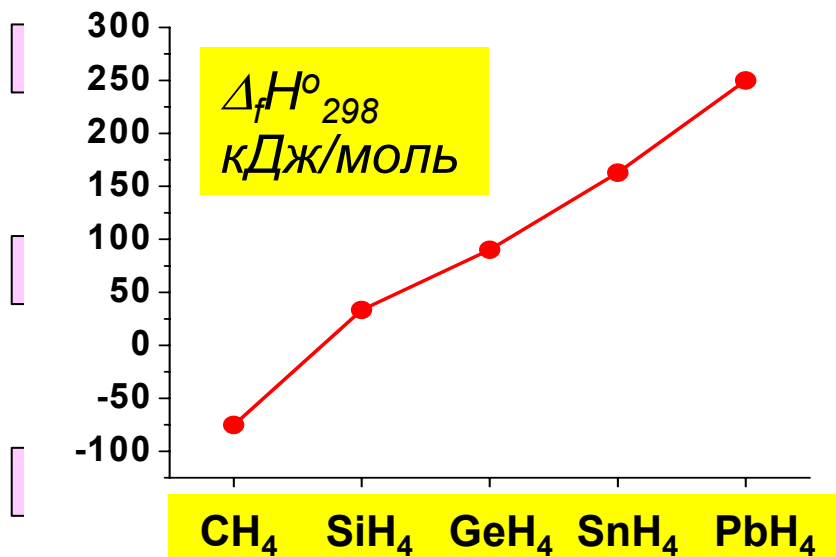
4.

$\text{CH}_4$



$\text{H}_4$

$\text{PbH}_4$

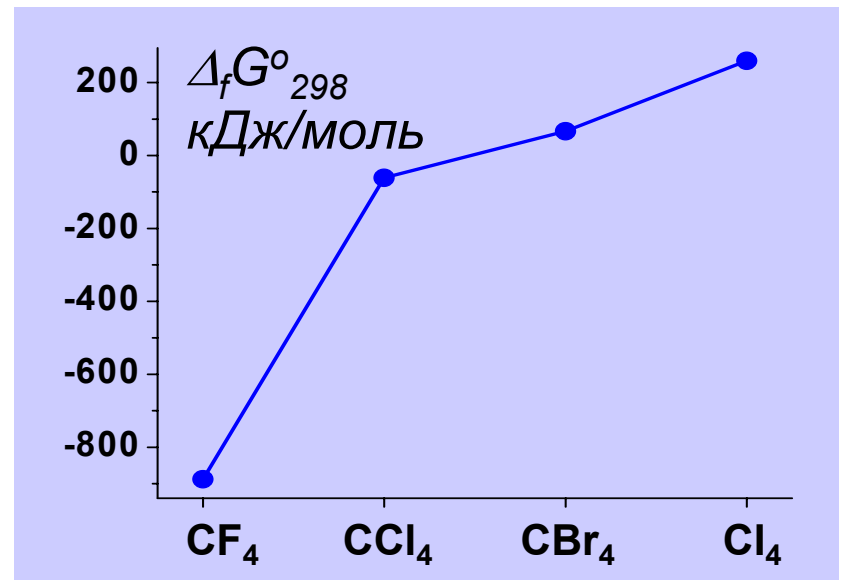
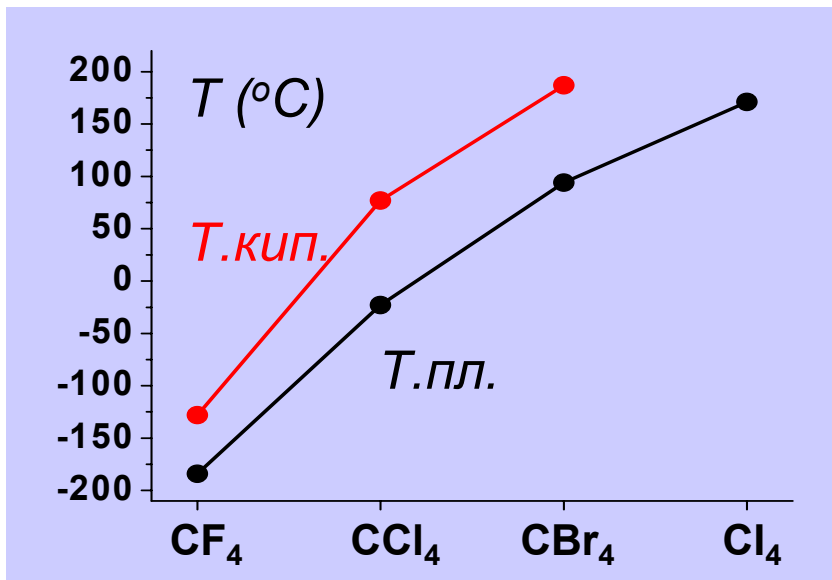


# Карбиды

		ионные												металлоидные							
		металлические												металлоидные		неизвестны					
		молекулярные																			
Li	Be															B	!	N	O	F	
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni									As	Se	Br	
Rb	Sr	La/Lu	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru													I	
Cs	Ba	Ac/Lr	Hf	Ta	W	Re	Os														
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					

# Галогениды углерода

	$\text{CF}_4$	$\text{CCl}_4$	$\text{CBr}_4$	$\text{Cl}_4$
Т.пл., °С	-184	-23	94	171 (разл)
Т.кип., °С	-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

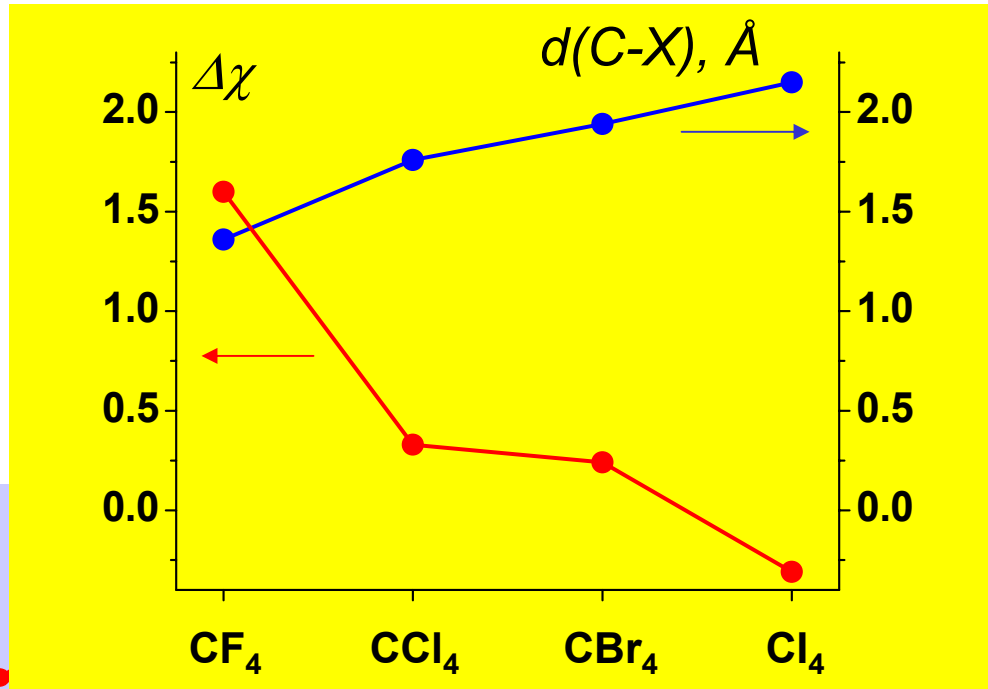
Т.пл., °С

Т.кип., °С

$d(\text{C-X})$ , пм

$\Delta_f G^\circ_{298}$

кДж/моль

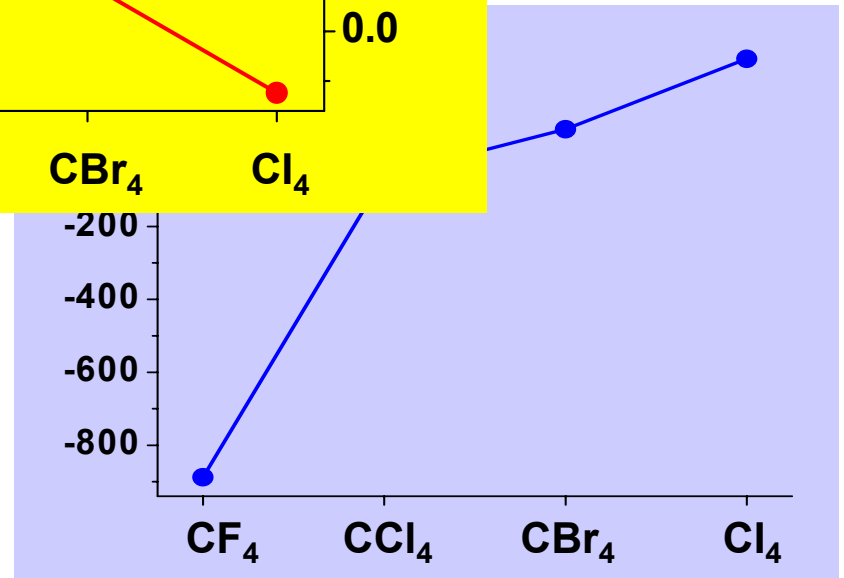
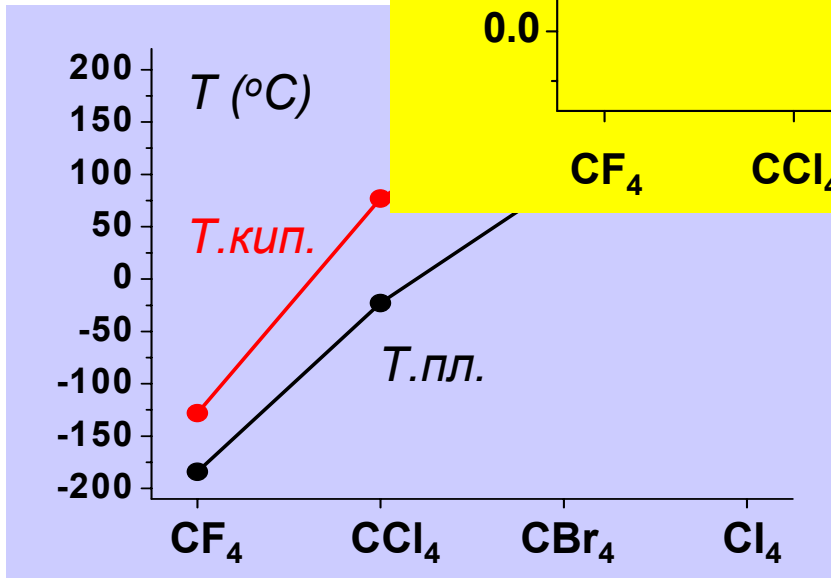


171 (разл)

—

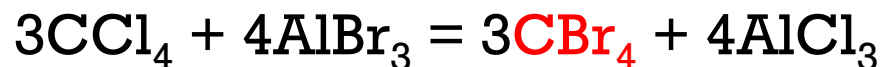
215

260



# Галогениды углерода

## Получение:



## Свойства:

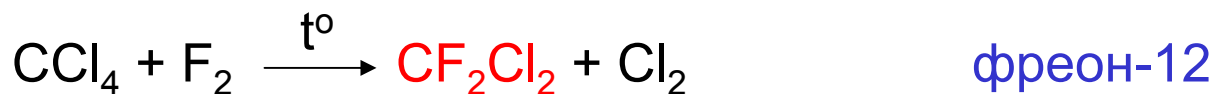
1. Низкая реакционная способность
2. Не реагируют с водой и не растворяются в ней
3. Не присоединяют  $\text{X}^-$

# Галогениды углерода

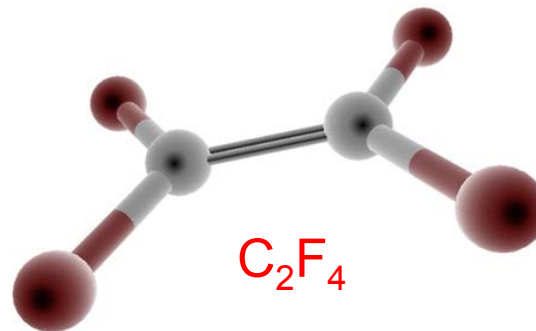
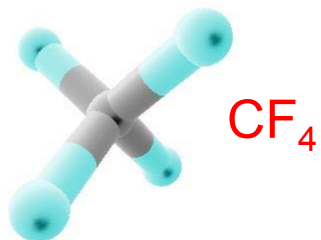
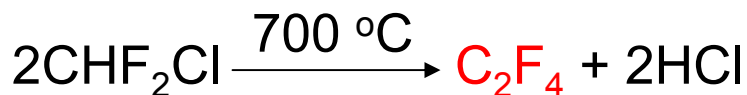
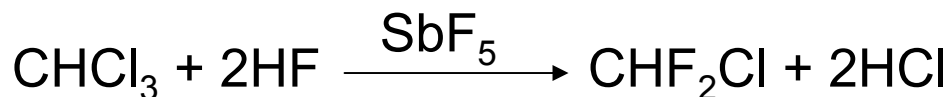
4.  $\text{CCl}_4$  – хлорирующий агент



5. Смешанные галогениды



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



# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb



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



т.пл.  $-68^\circ\text{C}$

т.кип.  $57^\circ\text{C}$



т.пл.  $-50^\circ\text{C}$

т.кип.  $83^\circ\text{C}$



т.пл.  $-36^\circ\text{C}$

т.кип.  $114^\circ\text{C}$



т.пл.  $-15^\circ\text{C}$

желтый



т.пл.  $5^\circ\text{C}$

т.кип.  $153^\circ\text{C}$



т.пл.  $26^\circ\text{C}$

т.кип.  $187^\circ\text{C}$



т.пл.  $33^\circ\text{C}$

т.кип.  $203^\circ\text{C}$

желтый

—



т.пл.  $122^\circ\text{C}$

т.кип.  $290^\circ\text{C}$



т.пл.  $146^\circ\text{C}$

т.кип.  $377^\circ\text{C}$

оранжевый



т.пл.  $146^\circ\text{C}$

т.кип.  $346^\circ\text{C}$

оранжевый

—



# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb



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



т.пл.  $-68^\circ\text{C}$

т.кип.  $57^\circ\text{C}$



т.пл.  $5^\circ\text{C}$

т.кип.  $153^\circ\text{C}$



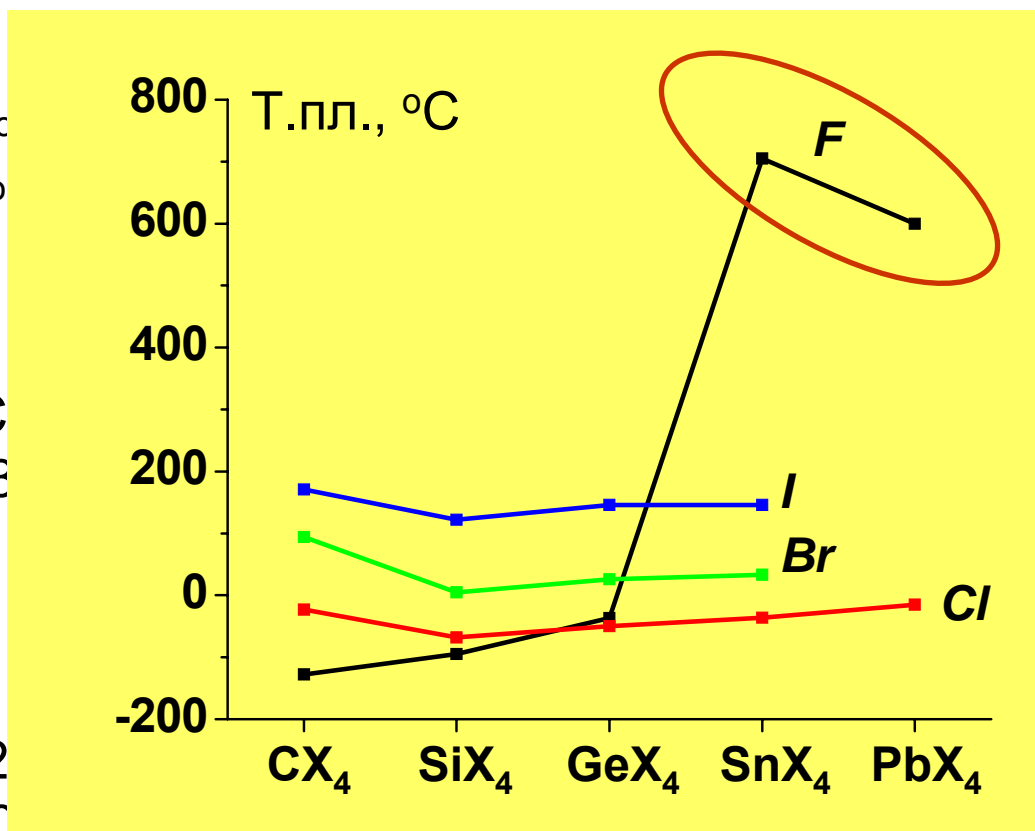
т.пл.  $122^\circ\text{C}$

т.кип.  $290^\circ\text{C}$



т.пл.  $-15^\circ\text{C}$

келтый

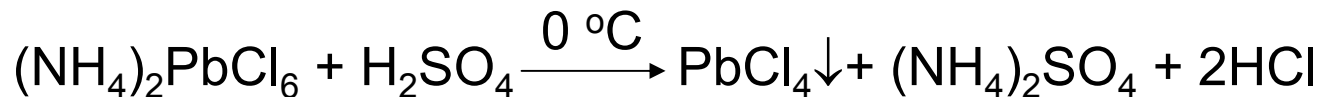
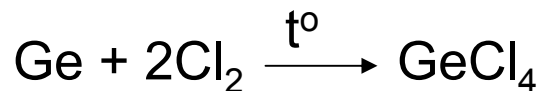


оранжевый

оранжевый

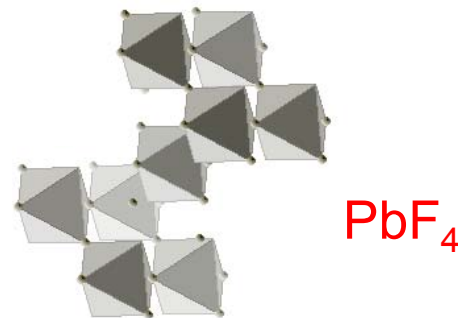
# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

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



2. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ ) растворимы в органических растворителях

$SnF_4$ ,  $PbF_4$   
полимерная структура,  
к.ч. = 6

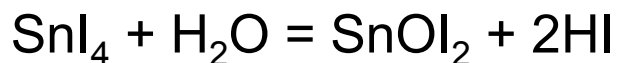
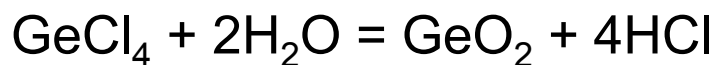
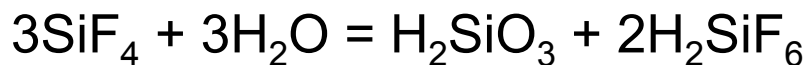


3. Все  $EX_4$  (кроме  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiI_4$ ) легко присоединяют  $X^-$

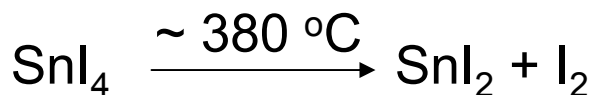


# Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

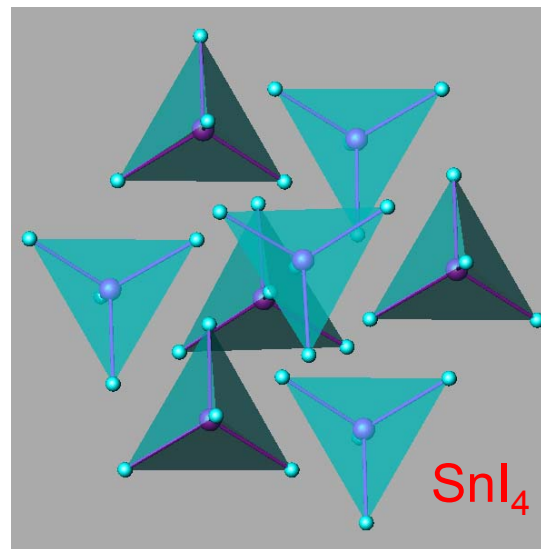
4. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ ) гидролизуются при н.у.



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



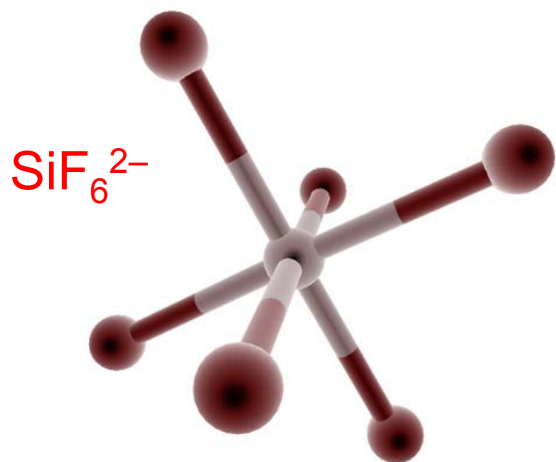
6. Известны галогенокислоты



# Кислота $\text{H}_2\text{SiF}_6$

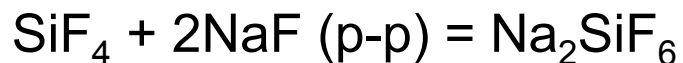
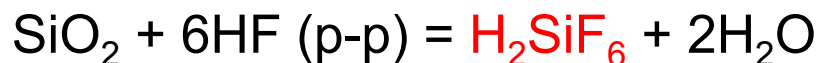
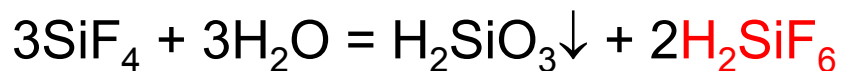
Гексафторокремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiF}_6$

$\text{p}K_{a1} = -0.6$       существует только в водных растворах до 61%



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

Изоэлектронность:



# 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



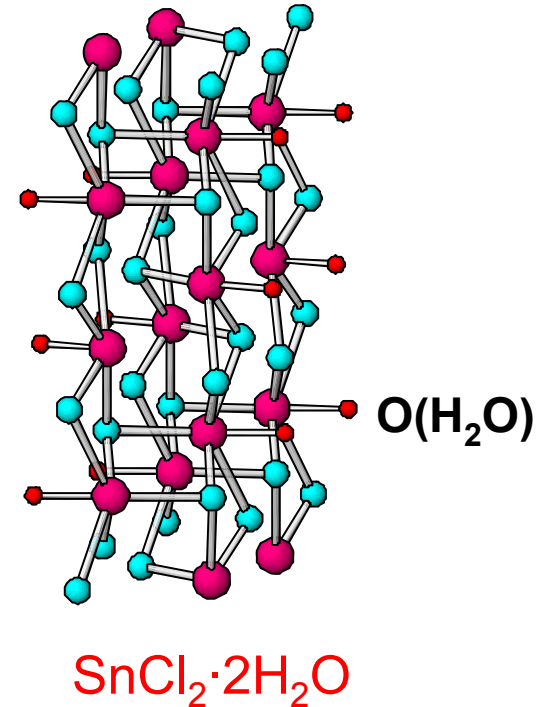
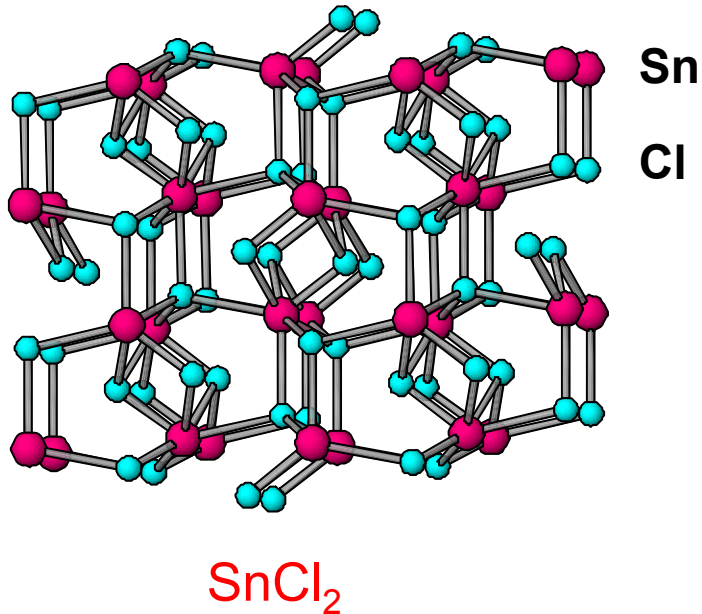
т.пл. 373 °С  
т.кип. 916 °С



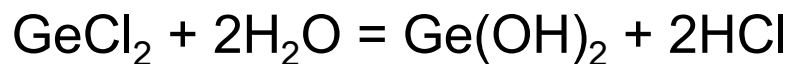
т.пл. 412 °С  
т.кип. 900 °С  
желтый

# Дигалогениды Ge, Sn, Pb

1.  $EX_2$  имеют полимерное строение с к.ч. от 6 (Ge) до 9 (Pb)
2.  $SnX_2$ ,  $PbX_2$  образуют гидраты

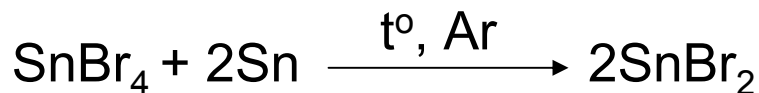


3.  $SnX_2$  растворимы в воде,  $PbX_2$  (кроме  $PbF_2$ ) нерастворимы,  $GeX_2$  гидролизуются

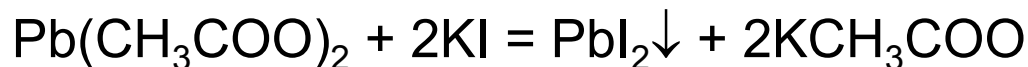


# Дигалогениды Ge, Sn, Pb

4.  $\text{GeX}_2$ ,  $\text{SnX}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  получают сопорпорционированием

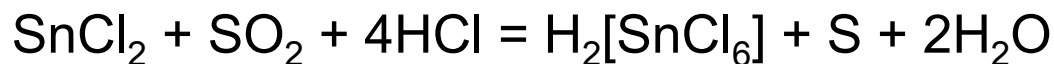


5.  $\text{PbX}_2$  (кроме  $\text{PbF}_2$ ) осаждают из раствора

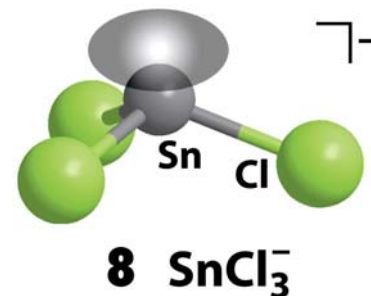
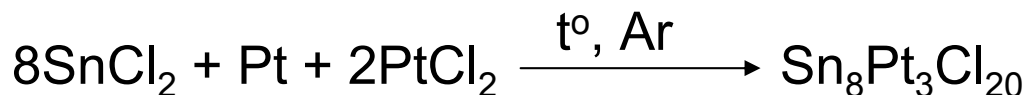


6.  $\text{GeX}_2$                        $\text{SnX}_2$                        $\text{PbX}_2$

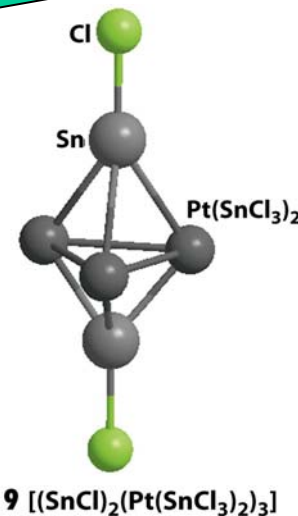
ослабление силы восстановителя



7.  $\text{SnCl}_3^-$  – основание Льюиса



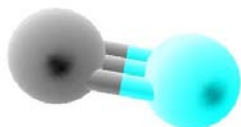
Structure 13-8  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong



Structure 13-9  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

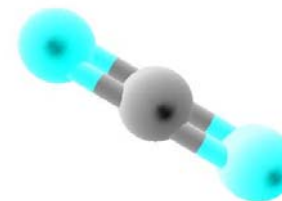
# Оксиды углерода

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



CO

угарный газ



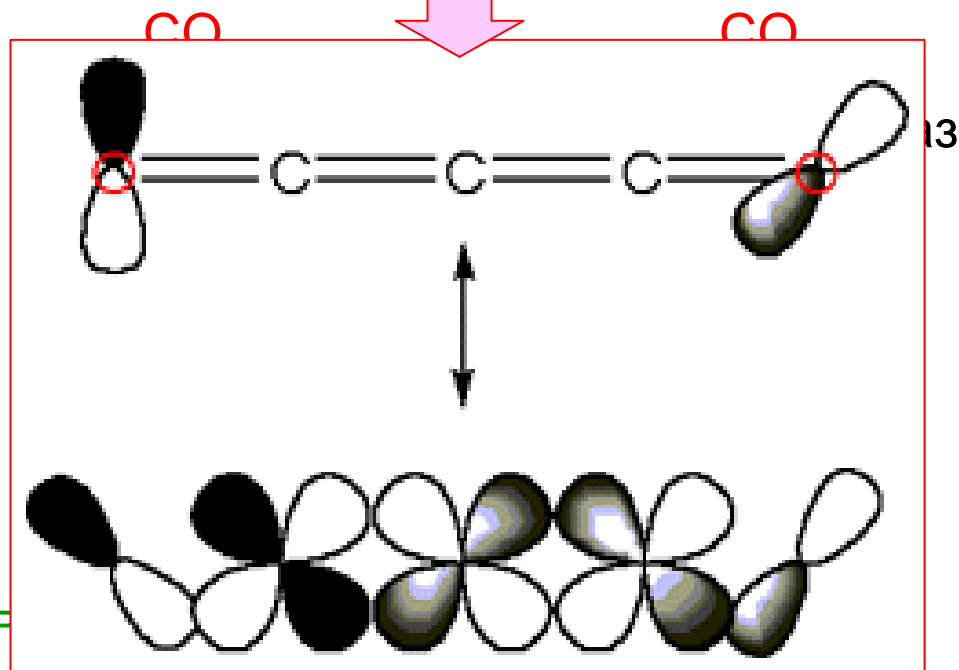
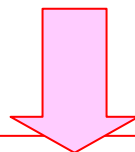
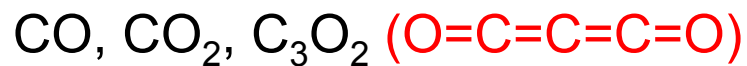
CO<sub>2</sub>

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 (N <sub>2</sub> , CN <sup>-</sup> )	16 (N <sub>2</sub> O, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> )



# Оксиды углерода



Т.пл., °С

Т.кип., °С

$\Delta_f H^\circ_{298}$  кДж/моль

$\Delta_f G^\circ_{298}$  кДж/моль

Е связи, кДж/моль

d(C-O), пм

$\mu$ , D

Электроны

113

0.11

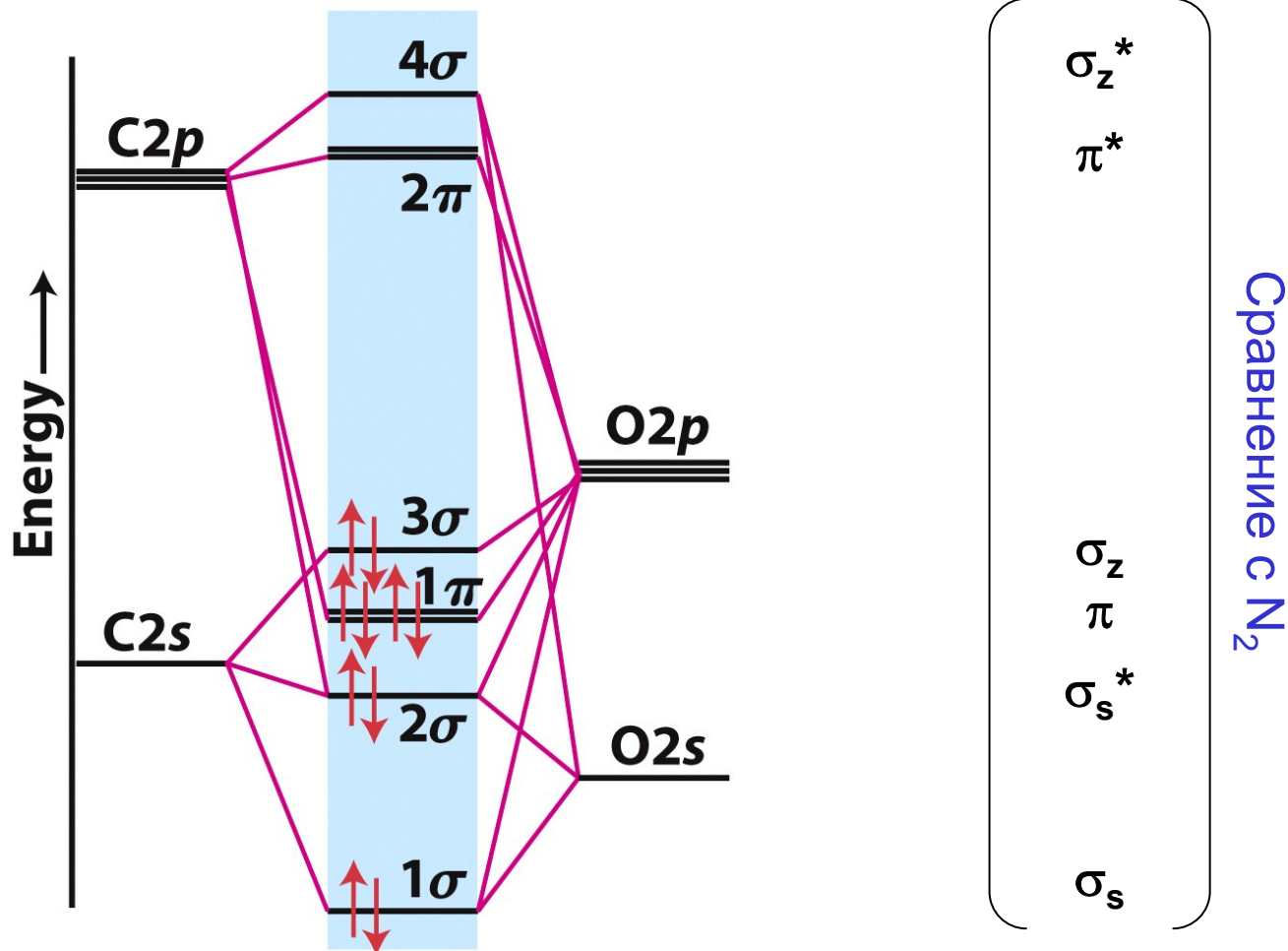
10 (N<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>)

116

0

16 (N<sub>2</sub>O, N<sub>3</sub><sup>-</sup>)

# Строение CO



3σ (ВЗМО) – определяет донорные свойства

2π (НВМО) – определяет акцепторные свойства

# Свойства CO

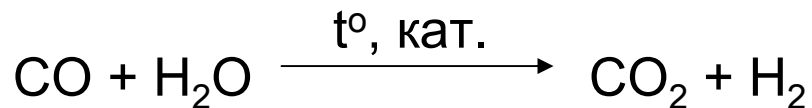
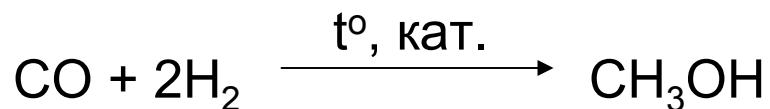
## 1. Получение



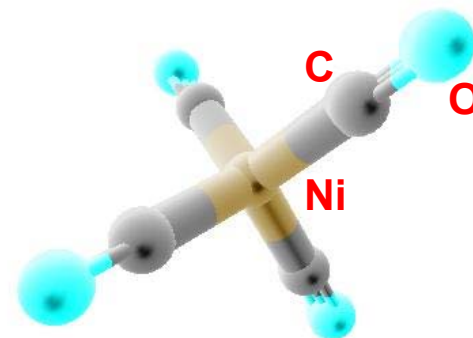
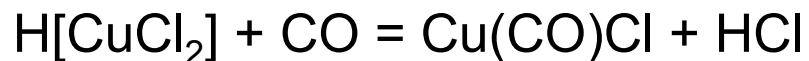
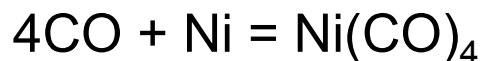
## 2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.



## 3. При высоких температурах

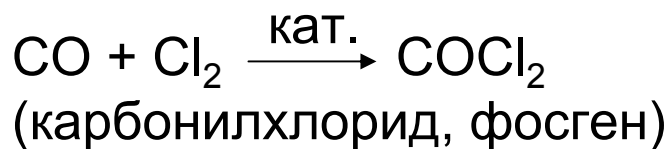


## 4. Образует карбонилы

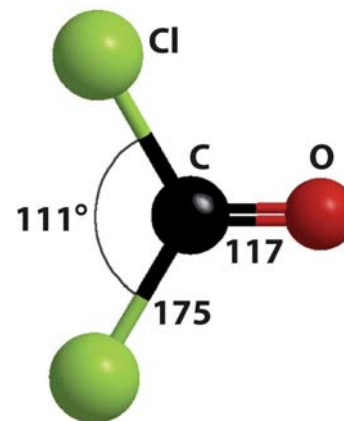


$\text{Ni}(\text{CO})_4$

# Карбонил-галогениды



$sp^2$



Фосген  $\text{COCl}_2$

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

# Свойства фосгена

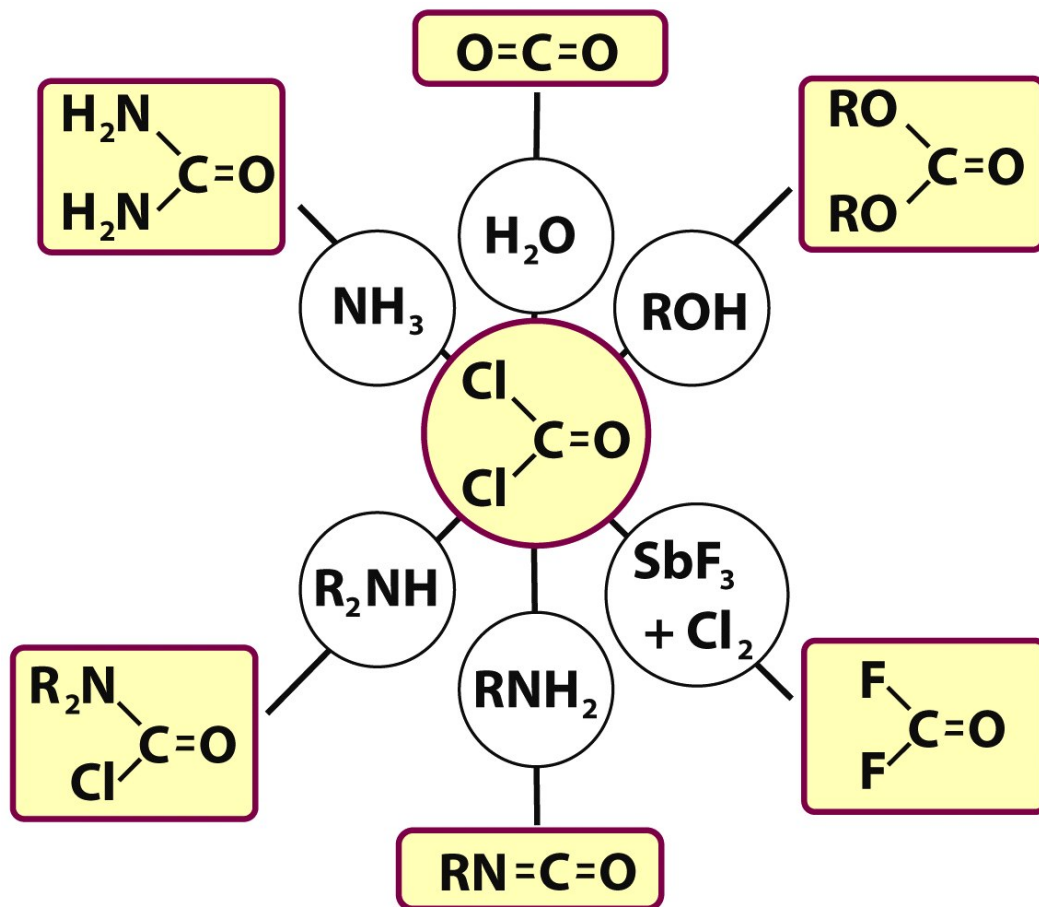
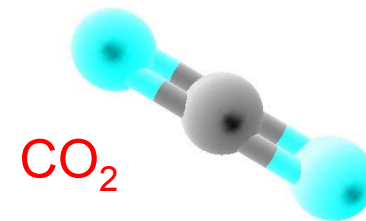
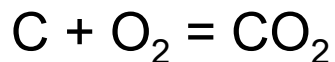


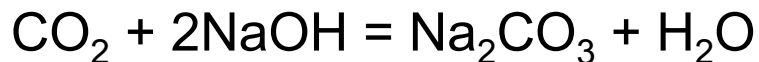
Figure 13-8  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Свойства CO<sub>2</sub>

## 1. Получение

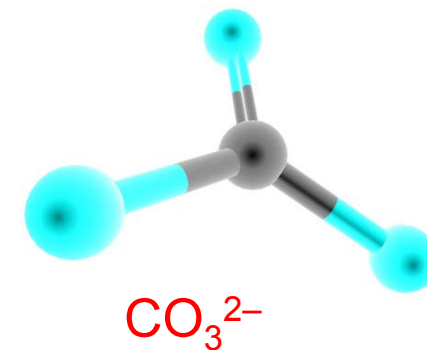


## 2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение

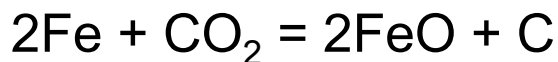


$$pK_{a1} = 3.9$$

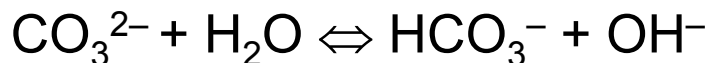
$$pK_{a2} = 10.3$$



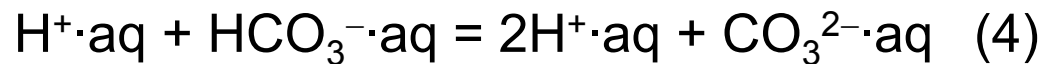
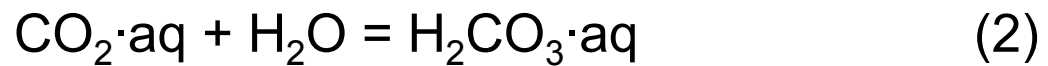
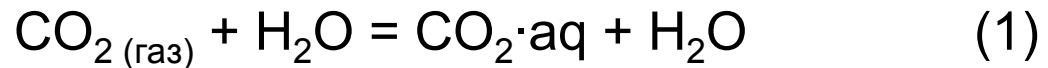
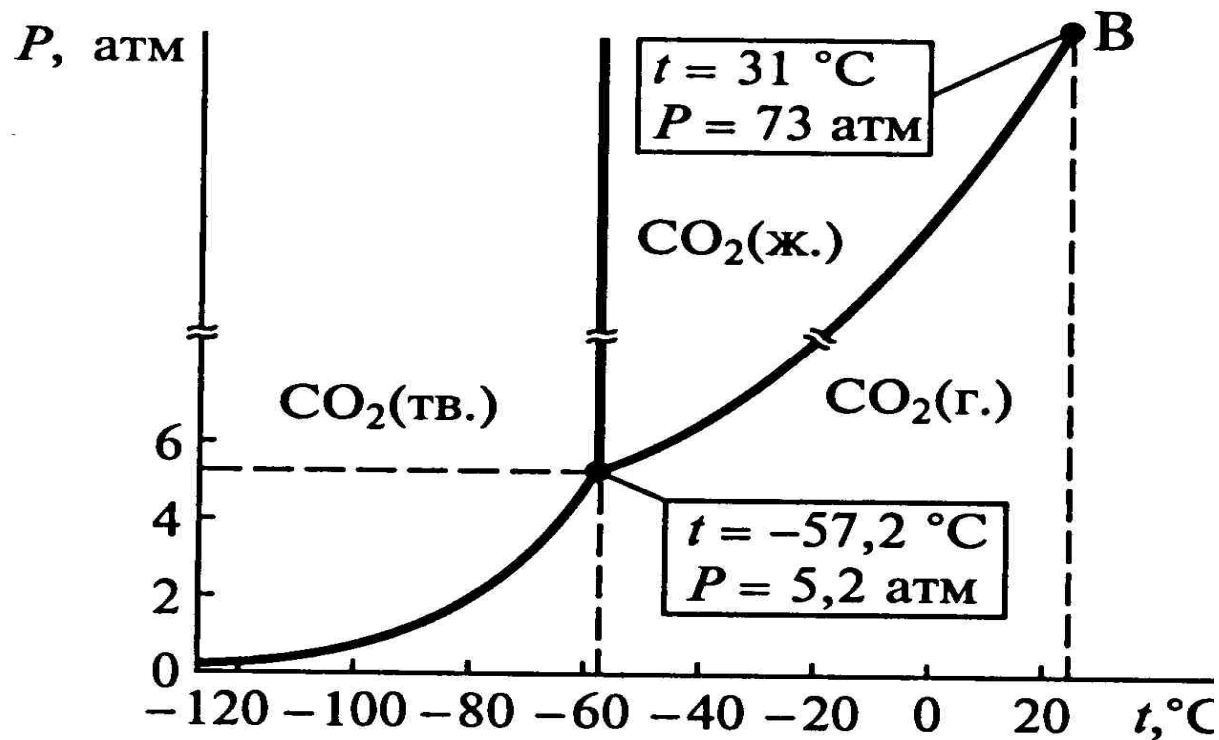
## 3. Окислитель при высокой температуре



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

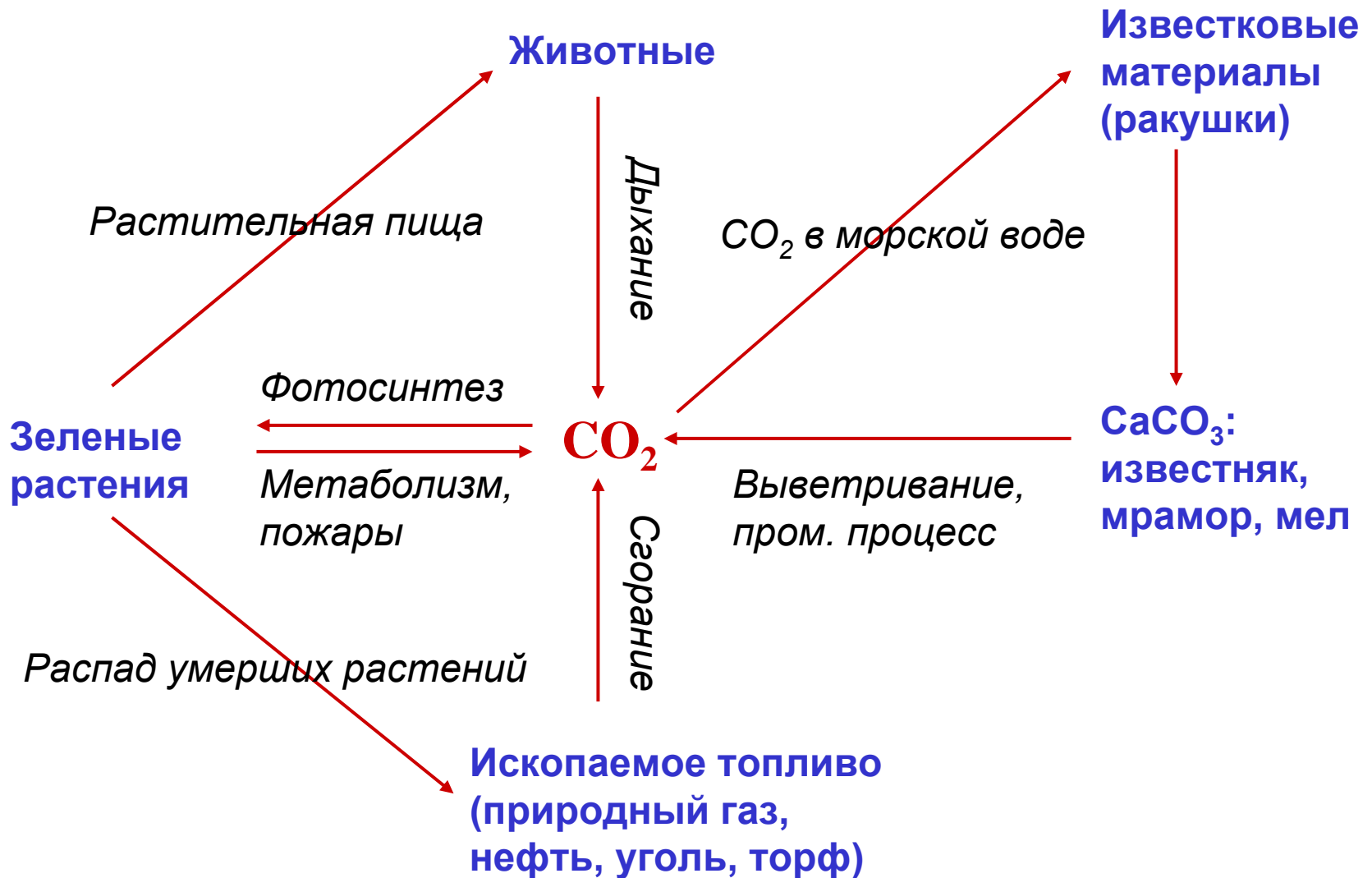


# Свойства CO<sub>2</sub>



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

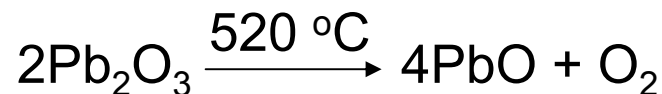
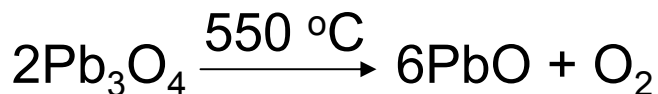


т.пл. 280°C  
(разложение)  
коричневый

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.

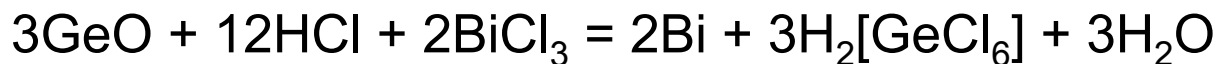
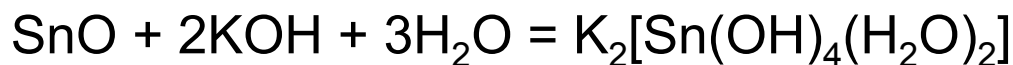
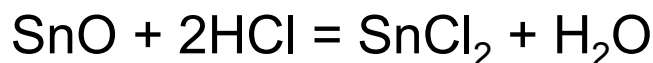
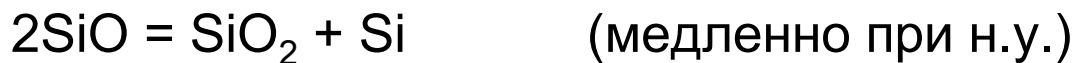
SiO

GeO

SnO

PbO

увеличение устойчивости  
увеличение основности  
ослабление силы восстановителя



2.

SiO<sub>2</sub>

GeO<sub>2</sub>

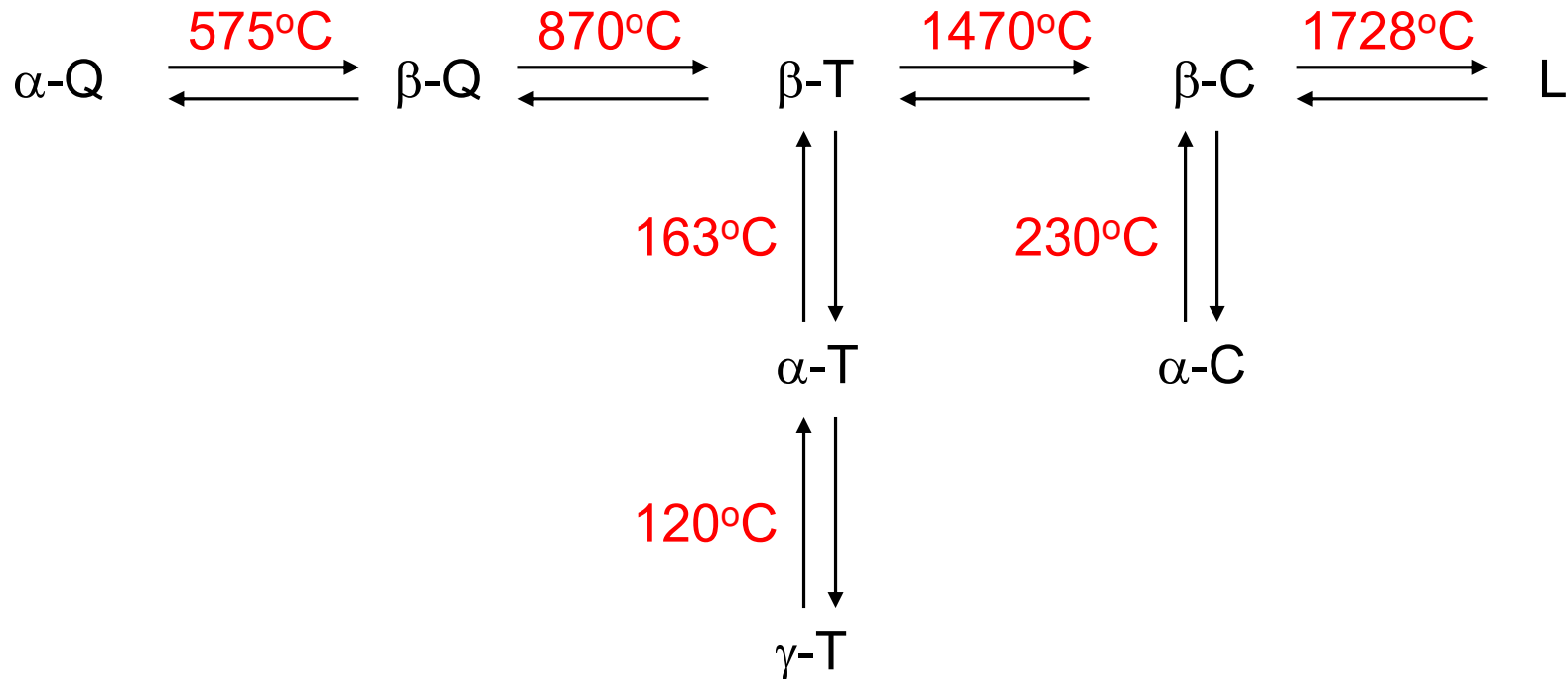
SnO<sub>2</sub>

PbO<sub>2</sub>

уменьшение устойчивости  
усиление окислительных свойств  
уменьшение кислотности

# Особенности SiO<sub>2</sub>

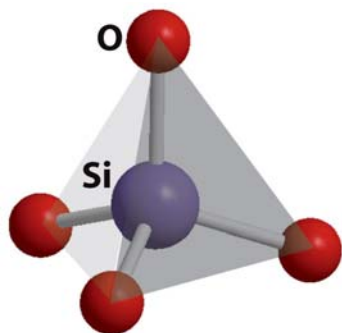
1. Кварц (Q), тридимит (Т), кристобаллит (С)



2. Низкий коэффициент термического расширения  
Высокий пьезоэлектрический коэффициент  $\alpha$ -Q

# Особенности SiO<sub>2</sub>

3.



$$d(\text{Si-O}) = 160 \text{ пм}$$

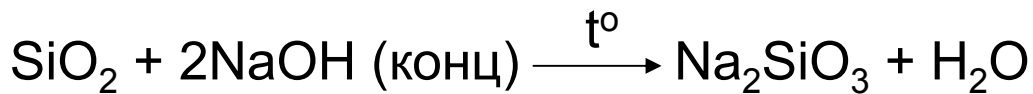
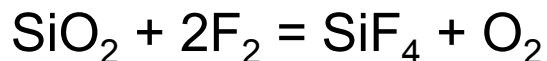
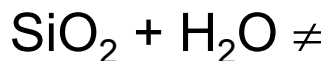
$$E(\text{Si-O}) = 466 \text{ кДж/моль}$$

## Энергия связи (кДж/моль)

C—H	412	Si—H	318	Ge—H	288	Sn—H	250
C—O	360	<u>Si—O</u>	<u>466</u>	Ge—O	350		
C=O	743	Si=O	642				
C—C	348	Si—Si	326	Ge—Ge	186	Sn—Sn	150
C=C	612						
C≡C	837						
C—F	486	<u>Si—F</u>	<u>584</u>	<u>Ge—F</u>	<u>466</u>		
C—Cl	322	Si—Cl	390	Ge—Cl	344	Sn—Cl	320

# Особенности SiO<sub>2</sub>

## 4. Химически инертен



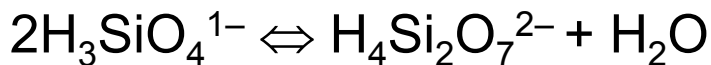
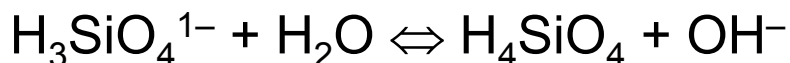
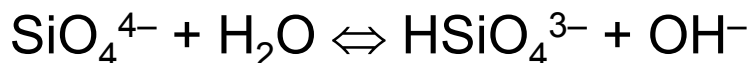
Горячая концентрированная щелочь медленно разъедает стекло

## 5. Ортокремниевая кислота H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

растворима в воде, pK<sub>a1</sub> = 9.65

метакремниевая кислота H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, не растворяется в воде

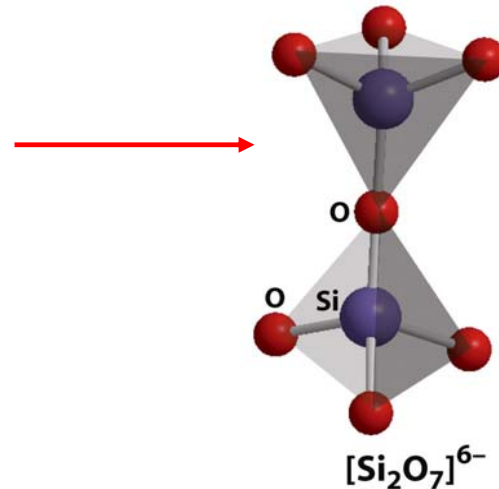
## 6. Силикаты – соли кремниевых кислот, растворимы только Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>



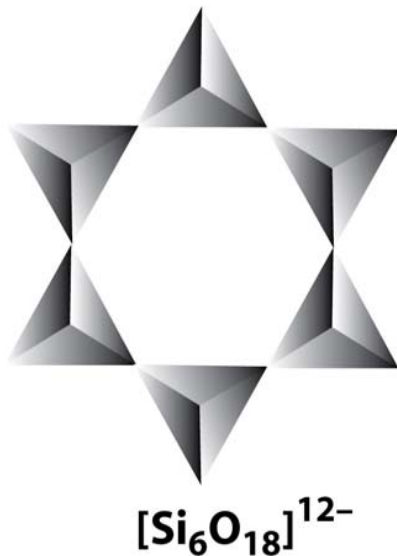
Гидролиз,  
«Жидкое стекло»

# 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

# Силикаты

## 4. Слоистые силикаты

3 общие вершины у каждого тетраэдра  ${}^2_{\infty}[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$   
 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$  – тальк

## 5. Каркасные силикаты

все вершины общие, часть Si замещена на Al или Be

${}^3_{\infty}[\text{Al}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_2]^{n-}$  цеолиты  
 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_8$  – ультрамарин

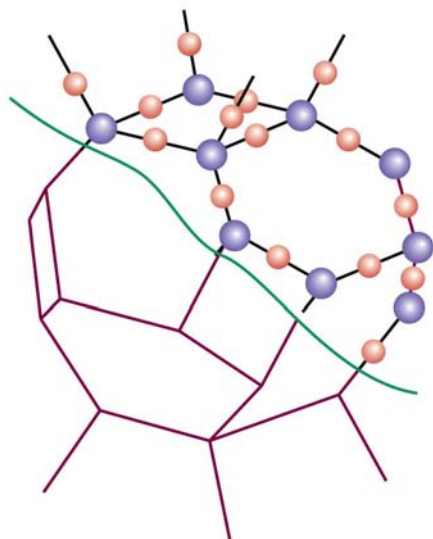


Figure 13-16  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

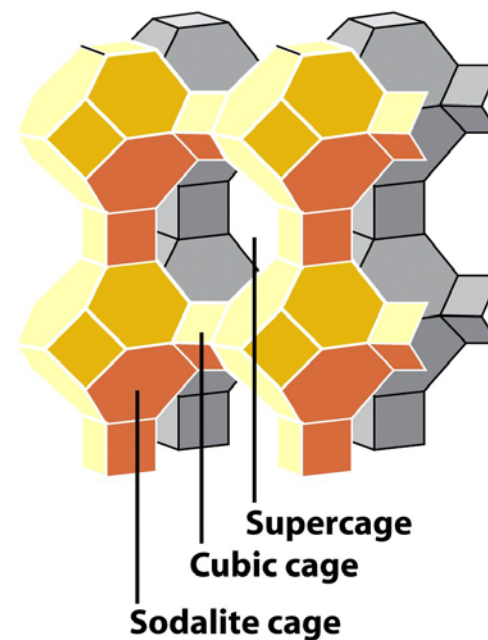


Figure 13-17  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Цеолиты

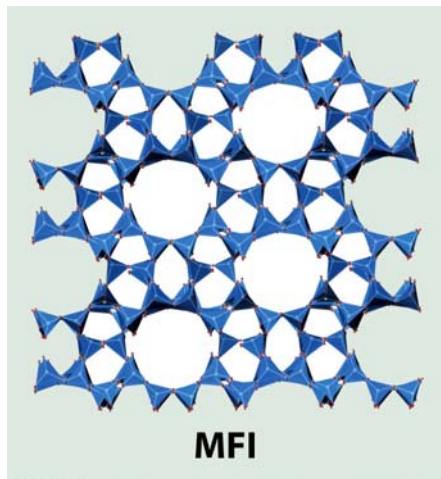


Figure B13-3 part 5  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

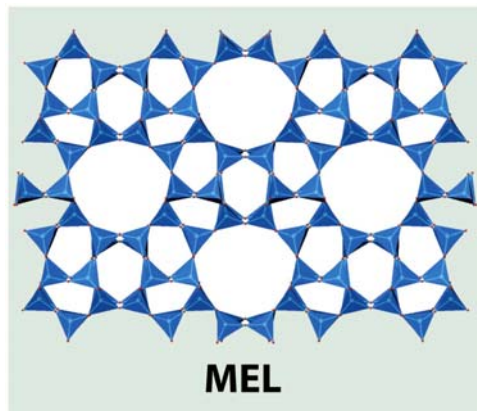


Figure B13-3 part 1  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

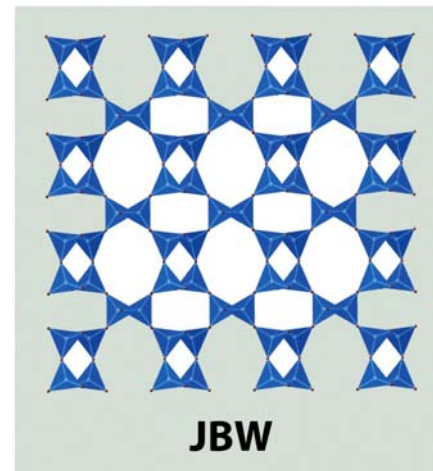


Figure B13-3 part 6  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

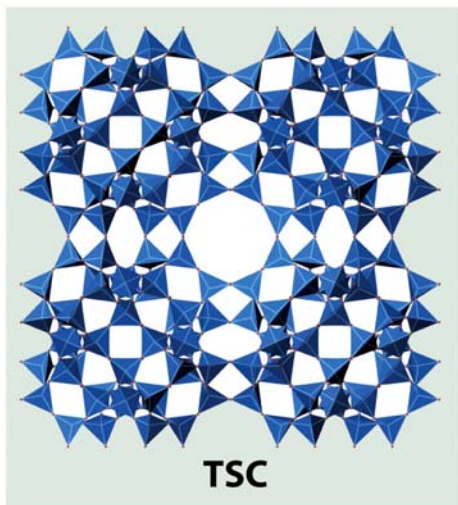


Figure B13-3 part 3  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

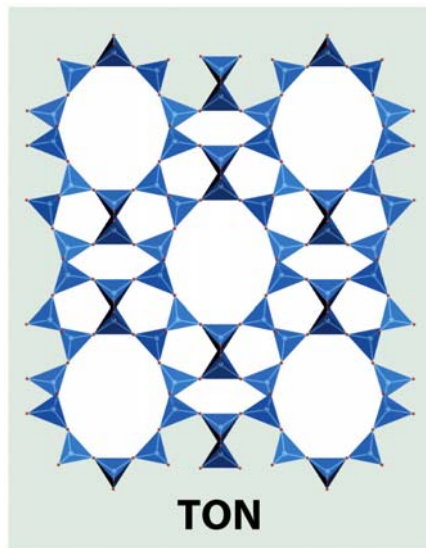


Figure B13-3 part 4  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

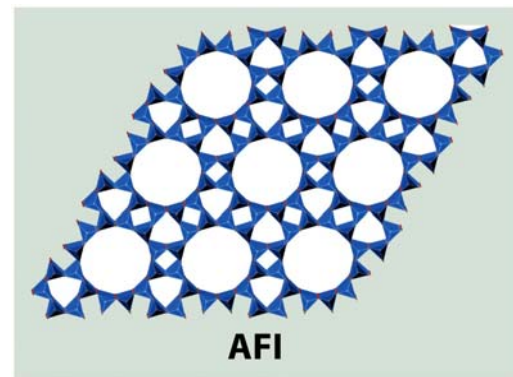
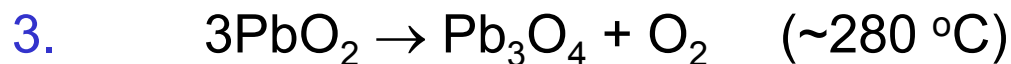
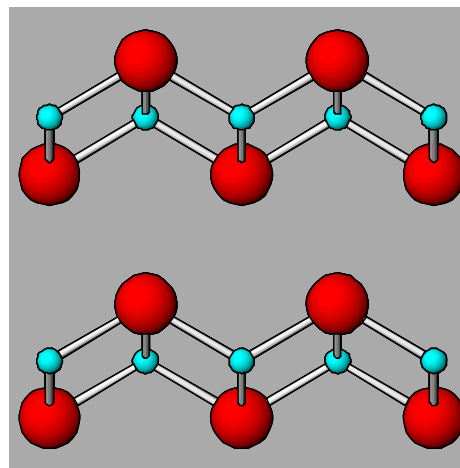
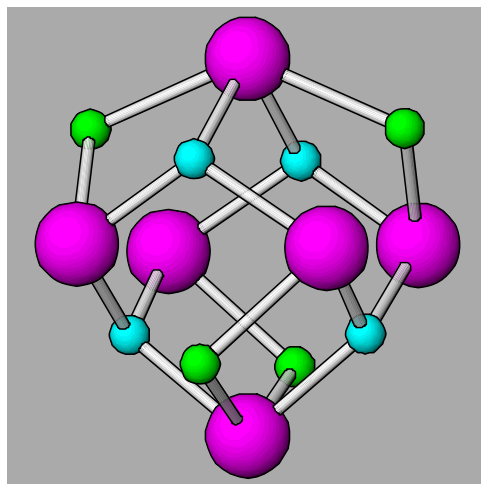
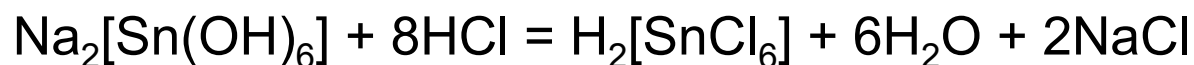
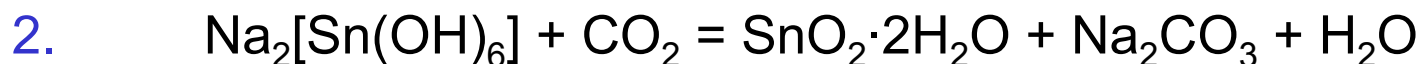
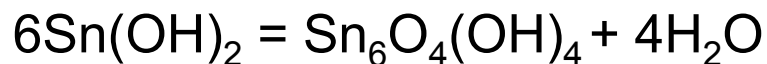


Figure B13-3 part 2  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



# Особенности оксидов Sn, Pb



# Сульфиды C, Si, Ge, Sn, Pb



бесцветный  
т.пл.  $-112^\circ\text{C}$



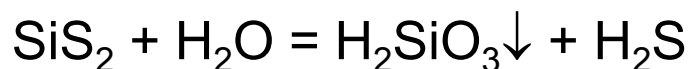
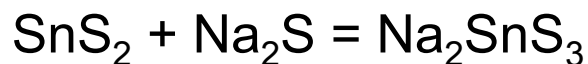
бесцветный  
т.возг.  $1100^\circ\text{C}$



бесцветный  
т.возг.  $840^\circ\text{C}$



желтый  
т.разл.  $522^\circ\text{C}$



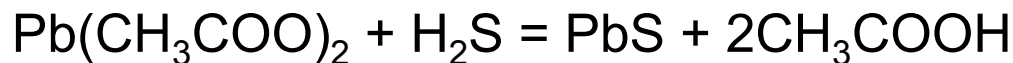
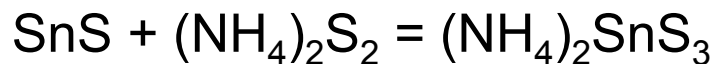
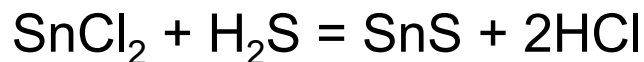
красный  
т.пл.  $665^\circ\text{C}$



коричневый  
т.пл.  $881^\circ\text{C}$

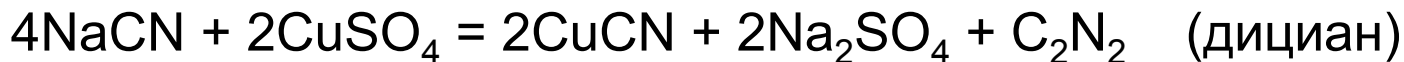
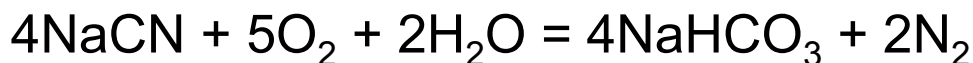
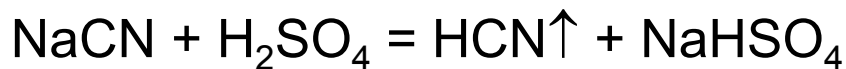
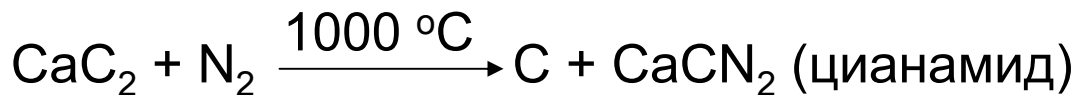


черный  
т.пл.  $1077^\circ\text{C}$

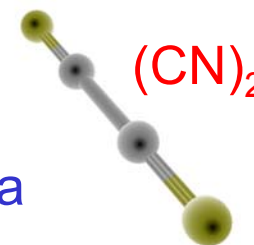


# Кислоты HCN, HSCN

1. Циановодород HCN, т.пл.  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т.кип.  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$   
раствор в воде – синильная кислота  $pK_a = 9.31$

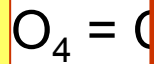
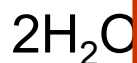
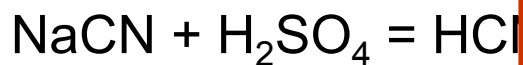
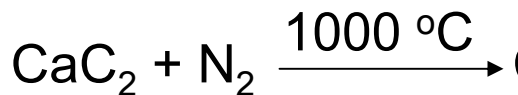


2. Родановодород HSCN, т.пл.  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
Раствор в воде – тиоциановая (родановая) кислота



# Кислоты HCN, HSCN

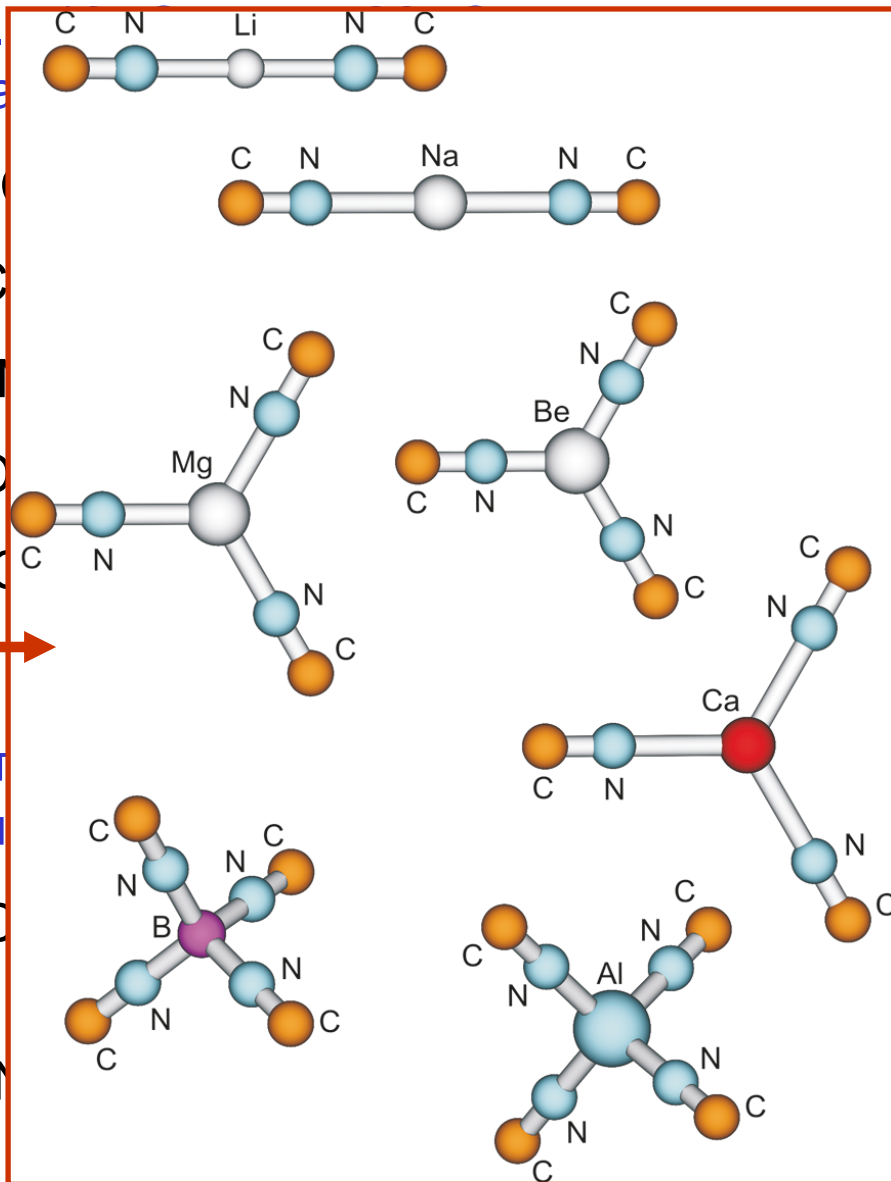
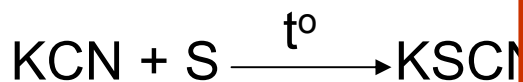
1. Циановодород HCN, т.пл.  
раствор в воде – синильная



«Псевдогалогенды»  
образуют комплексы,  
аналогичные  
галогенидным



раствор в воде – тиоциан



# Общие закономерности

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Олово и свинец – металлы.
2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа до 9 для свинца.
3. Углерод полиморфен. Способность образовывать кратные связи и способность к катенации изменяются по одному ряду (C>>Si>Ge>Sn>Pb).
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, увеличивается ионность оксидов и галогенидов.
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.