

ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

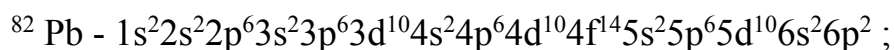
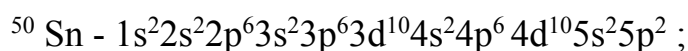
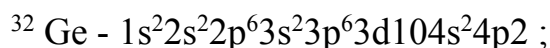
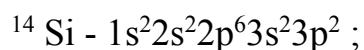
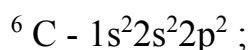
1. Общая характеристика элементов IV группы главной подгруппы
2. Физические и химические свойства, способы получения. Применение
3. Соединения углерода и кремния, их свойства
4. Германий, олово, свинец

Общая характеристика элементов IV группы главной подгруппы

IVA подгруппа сформирована элементами: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне по четыре электрона s^2p^2 , оба p -электрона неспарены.

Предвнешняя оболочка углерода содержит 2 электрона, кремния - 8, а германия, олова и свинца - по 18 электронов.

Электронные конфигурации атомов представлены ниже:



В нормальном, невозбужденном состоянии атомы имеют ковалентность 2. При возбуждении атомов один из парных s -электронов наружного уровня переходит в свободную ячейку p -подуровня того же уровня, в результате чего все четыре электрона становятся неспаренными и ковалентность при этом возрастает до 4.

В возбужденном состоянии внешний уровень приобретает конфигурацию s^1p^3 (sp^3 -гибридизация). В соответствии с этим для них характерны соединения, в которых они проявляют степени окисления -4 , 0 , $+2$ и $+4$.

Радиусы атомов элементов закономерно увеличиваются с ростом порядкового номера, энергия ионизации и относительная электроотрицательность при этом уменьшаются, металлические свойства соответственно усиливаются. Углерод и кремний - типичные неметаллы, у германия появляются

металлические свойства, а у олова и свинца металлические свойства преобладают над неметаллическими.

Гидроксиды C и Si в степени окисления +4 отвечают кислотам, а гидроксиды Ge(+4), Sn(+4), Pb(+4) – амфотерные с преобладанием кислотных свойств, а гидроксиды Ge, Sn, Pb в степени окисления +2 проявляют более основные свойства.

Устойчивость водородных соединений элементов понижается от C к Pb. Атомы углерода могут практически неограниченно соединяться друг с другом в цепи и циклы, поэтому м. б. получено также неограниченное число углеводородов. Для атомов Si соединение в цепи и циклы выражено уже достаточно слабо, а для атомов Ge, Sn, Pb это явление не характерно.

Кремний расположен в главной подгруппе IV группы в третьем периоде периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Атом кремния содержит на внешнем энергетическом уровне 2 неспаренных электрона и 1 неподеленную электронную пару в основном энергетическом состоянии и 4 неспаренных электрона в возбужденном энергетическом состоянии.

Степени окисления атома кремния - от -4 до +4. Характерные степени окисления: -4, 0, +2, +4.

Физические и химические свойства, способы получения. Применение

Углерод - основная составная часть всех организмов, встречается как в свободном виде (алмаз, графит), так и в связанном состоянии (CO_2 , карбонаты, уголь, нефть, природный газ). Минералы: магнезит MgCO_3 , кальцит (известковый шпат, известняк, мел, мрамор) CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Аллотропные модификации – алмаз, графит, карбин.

Алмаз – бесцветное, прозрачное, кристаллическое вещество с очень высоким преломлением света. Показатели преломления для световых волн различных длин в алмазе сильно различаются, поэтому видимый свет разлагается в спектр. Алмаз – самый твёрдый, но хрупкий минерал, шлифуется только

собственным порошком. После огранки и шлифовки получают бриллианты, массу которых выражают в каратах(1 карат – 200).

Структура алмаза отвечает sp^3 -гибридизации орбиталей атомов углерода. Каждый атом углерода имеет 4 σ –связи и тетраэдрически окружён четырьмя такими же атомами углерода.

Графит - тёмно-серое, мягкое вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь, хорошо проводит тепло, обладает электрической проводимостью. У графита слоистая структура. Атомы углерода расположены отдельными слоями, образованными из плоских шестиугольников. В слое sp^2 -гибридизация орбиталей атомов углерода. Слои связаны друг с другом слабыми силами, поэтому графит легко расслаивается на чешуйки.

Карбин - чёрный мелкокристаллический порошок, имеет структуру параллельно расположенных линейных цепей с sp -гибридизацией орбиталей атомов углерода с двойными связями.



При нагревании до $800^{\circ}C$ карбин превращается в графит.

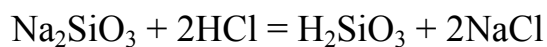
Амфотерный углерод (сажа) – мелкий графитовый порошок, образуется при неполном сгорании соединений углерода. Применяют в качестве наполнителя для резин.

Кремний - второй по распространенности элемент на Земле после кислорода. Встречается только в виде соединений. Оксид кремния SiO_2 образует большое количество природных веществ - горный хрусталь, кварц, кремнезем.

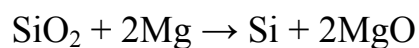
Простое вещество кремний - атомный кристалл темно-серого цвета с металлическим блеском, довольно хрупок. Температура плавления $1415^{\circ}C$, плотность $2,33 \text{ г/см}^3$. Полупроводник.

Качественные реакции. Качественная реакция на силикат-ионы SiO_3^{2-} - взаимодействие солей-силикатов с сильными кислотами. Кремниевая кислота - слабая. Она легко выделяется из растворов солей кремниевой кислоты при действии на них более сильными кислотами.

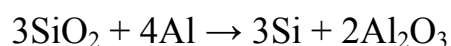
Например, если к раствору силиката натрия прилить сильно разбавленный раствор соляной кислоты, то кремниевая кислота выделится не в виде осадка, а в виде геля. Раствор помутнеет и «застынет».



Способы получения кремния. В свободном состоянии кремний был получен Берцелиусом в 1822 г. Его латинское название «силиций» произошло от латинского слова «silex», что означает «кремень». Аморфный кремний в лаборатории можно получить при прокаливании смеси металлического магния с диоксидом кремния. Для опыта диоксид кремния следует тщательно измельчить. При нагревании смеси начинается бурная реакция. Одним из продуктов этой реакции является аморфный кремний.

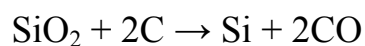


Еще один способ получения кремния в лаборатории - восстановление из оксида алюминием:



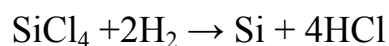
В промышленности использовать дорогие алюминий и магний неэффективно, поэтому используют другие, более дешевые способы:

1. Восстановление из оксида коксом в электрических печах:

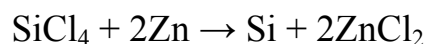


Однако в таком процессе образующийся кремний загрязнен примесями карбидов кремния, и для производства, например, микросхем уже не подходит.

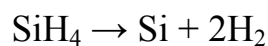
2. Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом при 1200 °C:



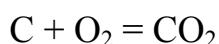
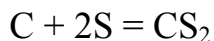
или цинком:



3. Также чистый кремний получается при разложении силана:



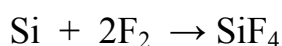
Химические свойства. Углерод при обычной температуре инертен, при нагревании 800-900⁰С взаимодействует с O₂, N₂, Si, S, металлами:



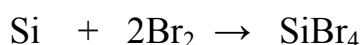
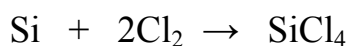
При нормальных условиях *кремний* существует в виде атомного кристалла, поэтому химическая активность кремния крайне невысокая.

1. Кремний проявляет свойства окислителя (при взаимодействии с элементами, которые расположены ниже и левее в Периодической системе) и свойства восстановителя (при взаимодействии с элементами, расположенными выше и правее). Поэтому кремний реагирует и с металлами, и с неметаллами.

а) При обычных условиях кремний реагирует с фтором с образованием фторида кремния (IV):



При нагревании кремний реагирует с хлором, бромом, йодом:



б) При сильном нагревании (около 2000⁰С) кремний реагирует с углеродом с образованием бинарного соединения карбида кремния (карборунда):

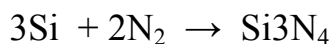


При температуре выше 600⁰С взаимодействует с серой:



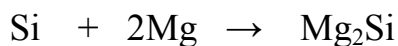
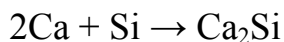
в) Кремний не взаимодействует с водородом.

г) С азотом кремний реагирует в очень жестких условиях:

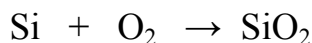


д) В реакциях с активными металлами кремний проявляет свойства окислителя.

При этом образуются силициды:

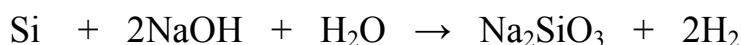


е) При нагревании выше 400°C кремний взаимодействует с кислородом:



2. Кремний взаимодействует со сложными веществами:

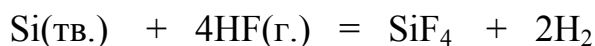
а) В водных растворах щелочей кремний растворяется с образованием солей кремниевой кислоты. При этом щелочь окисляет кремний.



б) Кремний не взаимодействует с водными растворами кислот, но аморфный кремний растворяется в плавиковой кислоте с образованием гексафторкремниевой кислоты:

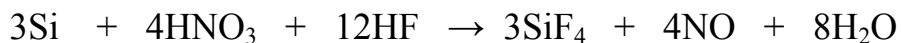


При обработке кремния безводным фтороводородом комплекс не образуется:



С хлороводородом кремний реагирует при 300 °С, с бромоводородом – при 500 °С.

в) Кремний растворяется в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот:



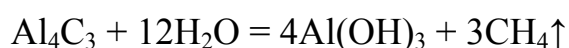
Применение. **Алмаз** – при изготовлении режущего и бурового инструмента; **графит** служит основой огнеупорных, электродных материалов; **карборунд** – для изготовления огнеупорных плит, муфтелей; **CO₂** – для получения соды, мочевины, при производстве сахара, пива; активированный уголь – в медицине, в противогазах.

Соединения углерода и кремния, их свойства

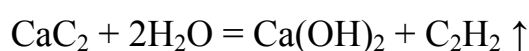
Соединения с водородом. Углерод образует большое количество водородных соединений (карбидов водорода) различных типов - предельные, не-

предельные, циклические и другие углеводороды. Все они являются предметом изучения органической химии. Простейшим карбидом является метан CH_4 . Его молекула имеет тетраэдрическую форму. Метан - основной компонент природного (60-90%), рудничного и болотного газа. Это бесцветный, не имеющий запаха газ, химически инертен. На него не действуют кислоты и щелочи. Однако он легко загорается, его смеси с воздухом взрывоопасны. Другие водородные соединения, этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 и ацетилен C_2H_2 , в обычных условиях - газы. Вследствие высокой прочности связи они вполне устойчивы и химически малоактивны.

Соединения с металлами. Карбиды металлов (производные метана) Be_2C и Al_4C_3 - тугоплавкие ($t_{\text{пл}} > 2000^\circ\text{C}$) солеподобные кристаллические вещества, разлагаются водой, выделяя метан:



Производные ацетилена, наиболее характерные для s и d -элементов I и II групп, а также для алюминия (Me_2C_2 , MeC_2 и $\text{Me}_2(\text{C}_2)_3$), неустойчивы. Водой они разлагаются с образованием ацетилена, а производные s -элементов I группы взрываются. Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , Au_2C_2 , HgC_2 взрываются даже в сухом состоянии. Карбид кальция CaC_2 используется в технике для получения ацетилена:



Карбиды большинства d -металлов представляют собой нестехиометрические соединения. Например, в зависимости от условий получения карбиды титана и ванадия имеют состав $\text{TiC}_{0,6-1,0}$ и $\text{VC}_{0,58-1,0}$. Эти карбиды проявляют металлические свойства: металлический блеск, высокую электрическую проводимость, уменьшающуюся с повышением температуры, и др. Они обладают высокой твердостью, жаропрочностью и, как правило, более высокой температурой плавления, чем исходные металлы.

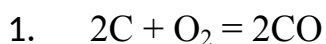
Карбиды составов MeC (TiC , VC , NbC) и Me_2C (Mo_2C , W_2C), наряду с исключительной жаростойкостью и тугоплавкостью ($2000-3500^\circ\text{C}$) обладают высокой коррозионной стойкостью. Карбиды состава Me_3C (Mn_3C , Fe_3C ,

Co₃C) термически и химически менее устойчивы. Они разлагаются разбавленными кислотами, выделяя смесь углеводородов.

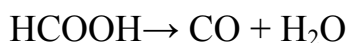
Соединения с кремнием и бором (карбиды кремния SiC и бора B₄C) - полимерные вещества. Они характеризуются очень высокой твердостью, тугоплавкостью и химической инертностью.

Оксиды углерода. CO (II) (угарный газ) - бесцветный газ без запаха, мало растворим в воде, очень ядовит. Угарным газом называется потому, что образует с железом гемоглобина крови прочное комплексное соединение, препятствующее переносу кислорода.

Получают при неполном окислении углерода:



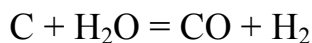
2. Из муравьиной кислоты, используя водоотнимающие вещества



3. Восстановлением диоксида углерода



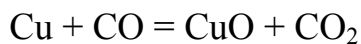
4. Восстановлением водяного пара раскалённым коксом



Молекула CO имеет строение: $:C \equiv O:$

Третья связь образована по донорно-акцепторному механизму (кислород – донор электронной пары, углерод – акцептор).

CO обладает свойствами сильного восстановителя. При высоких температурах CO восстанавливает оксиды металлов:



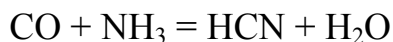
C некоторыми окислителями CO взаимодействует при небольшом нагревании:



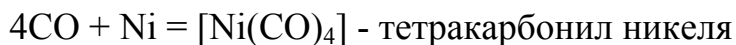
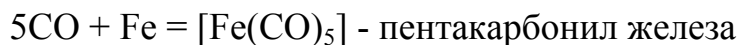
В присутствии катализатора при высоких температурах и давлении CO взаимодействует с H₂:



C NH₃ с образованием циановодорода:



При высоких температурах и давлениях CO взаимодействует с d-элементами, например, железом и никелем с образованием комплексных соединений, которые называются карбонилами:



Это бесцветные легко испаряющиеся жидкости, ядовиты. При термическом разложении карбониллов получают особо чистые металлы.

CO₂ (IV) (углекислый газ) - бесцветный газ со слабым кислым вкусом и запахом, в 1,5 раза тяжелее воздуха.

(Опыты: «переливание» из сосуда в сосуд; тушение пламени)

При 20⁰C под давлением 5МПа ($\approx$ 50 атм.) CO₂ сжижается. Испарение жидкого CO₂ приводит к охлаждению и образованию твёрдого диоксида углерода снегоподобной массы («сухой лёд»).

Получают в лабораторных условиях:



В промышленности: обжиг известняка:



Спиртовое брожение:

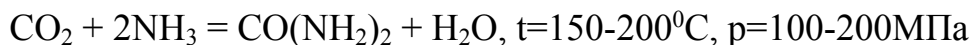


глюкоза

CO₂ проявляет слабые окислительные свойства, взаимодействует только с очень сильными восстановителями:



CO₂ – кислотообразующий оксид:



мочевина

CO₂ используется в огнетушителях, для приготовления газированных напитков, как охлаждающий агент («сухой лёд» и его смеси).

Угольная кислота H₂CO₃

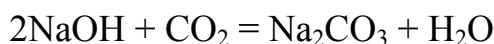
CO₂ мало растворим в воде. В водном растворе имеет место равновесие:



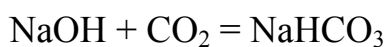
Диссоциация в основном идёт по I ступени.

Равновесие сильно смещено влево. Кислота слабая, являясь двухосновной, образует два ряда солей: гидрокарбонаты и карбонаты.

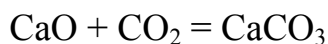
Соли H₂CO₃ получаются при взаимодействии CO₂ со щелочами:



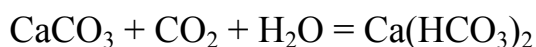
При избытке CO₂ – гидрокарбонат:



С оксидами:



Карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония растворимы, остальные – нерастворимы. Карбонаты могут растворяться при взаимодействии с диоксидом углерода:

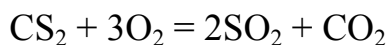


Гидрокарбонаты и карбонаты термически неустойчивы:



Соединения углерода с серой. Сероуглерод (дисульфид углерода) CS₂, получают из метана: CH₄ + 4S = CS₂ + 2H₂S или C + 2S = CS₂

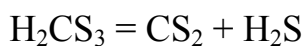
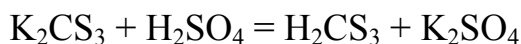
CS₂ – бесцветный, летуч, не растворяется в воде, ядовит, горит:



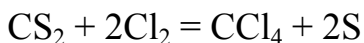
При взаимодействии с сульфидами образуются тиокарбонаты:



При действии на тиокарбонаты кислот образуется неустойчивая тиоугольная кислота:



Соединения с галогенами. Галогениды нельзя получить непосредственным соединением углерода с галогенами, а только косвенным путём, например, CCl_4 (тетрахлорид углерода, четырёххлористый углерод) можно получить хлорированием метана, но большое распространение получило хлорирование сероуглерода:



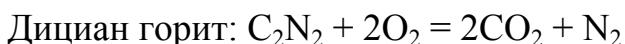
В ряду $\text{CF}_4 - \text{CCl}_4 - \text{CBr}_4 - \text{CI}_4$ устойчивость галогенидов углерода уменьшается, а химическая активность их возрастает.

CCl_4 - бесцветная тяжёлая, негорючая жидкость, растворяет смолы, жиры, лаки.

CF_4 - бесцветный газ с низкими температурами кипения (-128°C) и плавления (-184°C), химически инертен, используется в качестве фреона.

Смешанные галогениды типа CF_2Cl_2 с F_3Cl и другие используют в качестве фреонов (-это жидкости с очень низкой температурой кипения или газы, легко превращающиеся в жидкости – в холодильной технике).

Соединения углерода с азотом. $2\text{C} + \text{N}_2 = (\text{CN})_2$, циан (дициан) также циан можно получить: $2\text{AgCN} = 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{N}_2$.

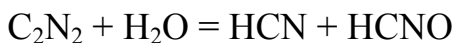


Взаимодействует со щелочами:

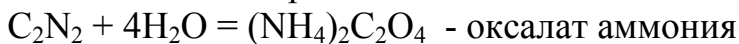


цианид калия цианат калия

Растворяется в воде: (гидролиз C_2N_2 на первой ступени)

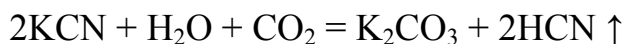


циановодород циановая кислота

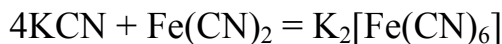


HCN - циановодород (синильная кислота) - бесцветная жидкость с характерным запахом горького миндаля, $t_{\text{кип}} = +26^\circ\text{C}$, очень ядовит. Смертельная доза - 50 мг. HCN , продолжительность действия – несколько секунд, циановодород блокирует дыхательные ферменты и вызывает удушье, хорошо растворяется в воде, водный раствор называется циановодородная (синильная) кислота, слабая. Соли – цианиды, цианиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, относятся к сильнейшим ядам (смертельная доза - 150

мг.). При хранении во влажном воздухе переходит в карбонаты с выделением HCN:



Цианиды используются для получения комплексных соединений:



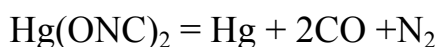
жёлтая кровавая соль

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровавая соль

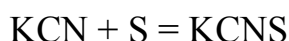
HCNO – циановая кислота ($\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$) – летучая ($t_{\text{кип}}=25^\circ\text{C}$), неустойчивая жидкость (её водный раствор представляет собой весьма сильную кислоту $\text{pK } 3,53$)

Другая форма $-\text{HONC}-$ гремучая кислота ($\text{H}-\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}:$).

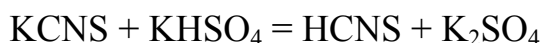
Очень неустойчива, при ударе взрывается, её соли – фульминаты – взрывчатые вещества. Например, фульминат ртути (гремучая ртуть) взрывается при ударе и применяется в качестве детонатора. Его разложение сопровождается выделением газообразных веществ:



Тиоциановая кислота. При взаимодействии цианидов с серой образуются соли тиоциановой кислоты - роданиды.



Родановодород получают по уравнению:

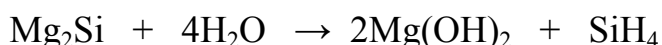


Тиоцианат калия KCNS – реагент на Fe^{3+} , с которыми образует тиоцианатные комплексы $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ – имеющий красную окраску.

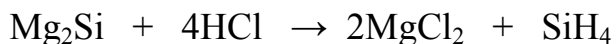
Силициды металлов. Силициды- это бинарные соединения кремния с металлами, в которых кремний имеет степень окисления -4. Химическая связь в силицидах металлов - ионная.

Силициды, как правило, легко гидролизуются в воде или в кислой среде.

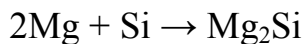
Силицид магния разлагается водой на гидроксид магния и силан:



Соляная кислота легко разлагает силицид магния:

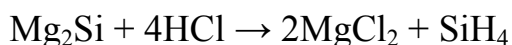


Получают силициды сплавлением простых веществ или восстановлением смеси оксидов коксом в электропечах:

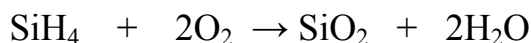


Силан - это бинарное соединение кремния с водородом SiH_4 , ядовитый бесцветный газ.

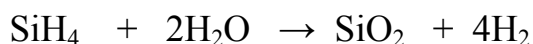
Если поместить порошок силицида магния в очень слабый раствор соляной кислоты, то на поверхности раствора образуются пузырьки газа. Они лопаются и загораются на воздухе. Это горит силан. Он образуется при взаимодействии кислоты с силицидом магния:



На воздухе силан горит с образованием SiO_2 и H_2O :



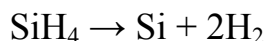
Силан разлагается водой разлагается с выделением водорода:



Силан разлагается (окисляется) щелочами:



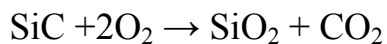
Силан при нагревании разлагается:



Карбид кремния. В соединениях кремния с неметаллами - ковалентная связь.

Рассмотрим карбид кремния - *карборунд* $\text{Si}^{+4}\text{C}^{-4}$. Это вещество с атомной кристаллической решеткой. Он имеет структуру, подобную структуре алмаза и характеризуется высокой твердостью и температурой плавления, а также высокой химической устойчивостью.

Карборунд окисляется кислородом при высокой температуре:

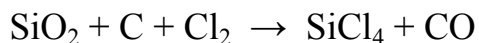


Карборунд окисляется кислородом в расплаве щелочи:

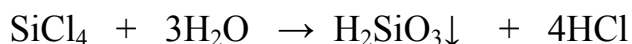


Галогениды кремния. SiCl_4 и фторид кремния SiF_4 – галогенангидриды кремниевой кислоты.

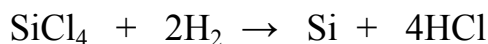
Получают галогениды кремния действием хлора на сплав оксида кремния с углем:



Галогениды кремния разлагаются водой до кремниевой кислоты и хлороводорода:



Хлорид кремния (IV) восстанавливается водородом:

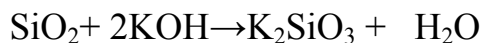


Оксид кремния (IV). Оксид кремния (IV) - это твердое вещество с атомной кристаллической решеткой. В природе встречается в виде кварца, речного песка, кремнезема и прочих модификаций.

Химические свойства. Оксид кремния (IV) - типичный кислотный оксид. За счет кремния со степенью окисления +4 проявляет слабые окислительные свойства.

1. Как кислотный оксид, диоксид кремния (IV) взаимодействует с растворами и расплавами щелочей и в расплаве с основными оксидами. При этом образуются силикаты.

Диоксид кремния взаимодействует с гидроксидом калия:



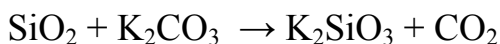
Также диоксид кремния взаимодействует с оксидом кальция:



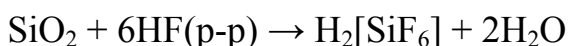
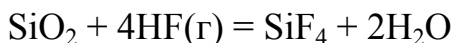
2. Оксид кремния (IV) не взаимодействует с водой, т.к. кремниевая кислота нерастворима.

3. Оксид кремния (IV) реагирует при сплавлении с карбонатами щелочных металлов. При этом работает правило: менее летучий оксид вытесняет более летучий оксид из солей при сплавлении.

Оксид кремния (IV) взаимодействует с карбонатом калия. При этом образуется силикат калия и углекислый газ:



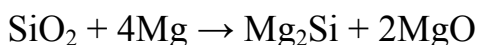
4. Из кислот диоксид кремния реагирует только с плавиковой или с газообразным фтороводородом:



5. При температуре выше 1000 °С оксид кремния реагирует с активными металлами, при этом образуется кремний.

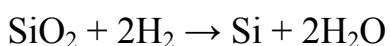
Оксид кремния взаимодействует с магнием с образованием кремния и оксида магния: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$

При избытке восстановителя образуются силициды:

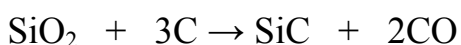


6. Оксид кремния (IV) взаимодействует с неметаллами.

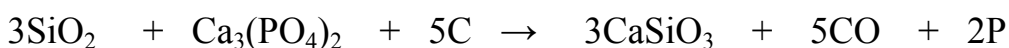
Оксид кремния (IV) реагирует с водородом в жестких условиях. При этом оксид кремния проявляет окислительные свойства:



Еще пример: оксид кремния взаимодействует с углеродом. При этом образуется карборунд и угарный газ:



При сплавлении оксид кремния взаимодействует с фосфатом кальция и углем:



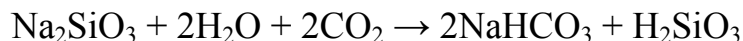
Кремниевая кислота. Кремниевые кислоты - очень слабые, малорастворимые в воде соединения общей формулы $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Образует коллоидный раствор в воде.

Метакремниевая H_2SiO_3 существует в растворе в виде полимера:

Способы получения. Кремниевая кислота образуется при действии сильных кислот на растворимые силикаты (силикаты щелочных металлов).

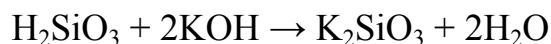
При действии соляной кислоты на силикат натрия:
$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$$

Даже слабая угольная кислота вытесняет кремниевую кислоту из солей:

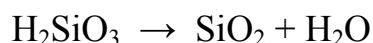


Химические свойства. Кремниевая кислота - нерастворимая. Кислотные свойства выражены очень слабо, поэтому кислота реагирует только с сильными основаниями и их оксидами.

1. Кремниевая кислота реагирует с концентрированным гидроксидом калия:



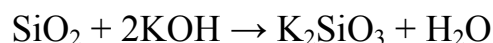
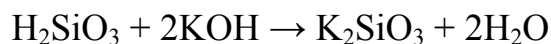
2. При нагревании кремниевая кислота разлагается на оксид и воду:



Силикаты - это соли кремниевой кислоты. Большинство силикатов нерастворимо в воде, кроме силикатов натрия и калия, их называют «жидким стеклом».

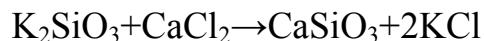
Способы получения силикатов:

1. Растворение кремния, кремниевой кислоты или оксида в щелочи:



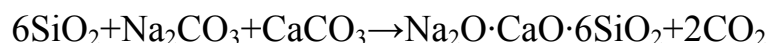
2. Сплавление с основными оксидами: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$

3. Взаимодействие растворимых силикатов с солями:



Оконное стекло (натриевое стекло) - силикат натрия и кальция:
$$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$$

Стекло получают при сплавлении в специальных печах смеси соды Na_2CO_3 , известняка CaCO_3 и белого песка SiO_2 :



Для получения специального стекла вводят различные добавки, так стекло содержащее ионы Pb^{2+} – хрусталь; Cr^{3+} – имеет зеленую окраску, Fe^{3+} – коричневое бутылочное стекло, Co^{2+} – дает синий цвет, Mn^{2+} – красновато-лиловый.

Стекла при повышении температуры постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние. Обратный процесс осуществляется постепенно – стеклянная масса загустевает по мере остывания. На этом свойстве стекла основано формование из него различных изделий. С помощью машин из стеклянной массы вытягивают листовое стекло.

Цемент. Обычный силикатный цемент, или портландцемент, представляет собой зеленовато-серый порошок, который при смешении с водой затвердевает на воздухе (или в воде) в камнеподобную массу. Обычно его получают обжигом ($1400-1600^{\circ}C$) до спекания сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины.

Из смеси цемента, воды и заполнителей (песок, гравий, щебень, шлак) после затвердевания получают искусственный камень – бетон. Бетон со стальной арматурой называется железобетоном. Бетоны, в которых в качестве вяжущего используются органические полимеры или полимеры совместно с цементом, называются пластбетонами.

Керамика – материалы, изготавливаемые из глин или их смесей с минеральными добавками (а иногда из других неорганических соединений) под воздействием высокой температуры с последующим охлаждением; а также изделия из таких материалов. В узком смысле слово «керамика» обозначает глину, прошедшую обжиг. Кирпич, кафель, глиняная, фаянсовая посуда, осколки древнегреческой амфоры – все это керамика (от греческого «керамон» – глина). Основными технологическими видами керамики являются майолика, терракота, шамот, фарфор, фаянс. Они различаются составом глин, режимом обжига, приемами художественного оформления.



Фарфор — вид керамики, непроницаемый для воды и газа. В тонком слое просвечивается. При лёгком ударе деревянной палочкой издаёт характерный высокий чистый звук.



Фаянс — керамические изделия, имеющие плотный мелкопористый черепок, покрытые прозрачной или глухой (непрозрачной) глазурью. Высшим сортом фаянса считается Опак.



Майолика — разновидность керамических изделий, изготавливаемых из цветной обожжённой глины с крупнопористым черепком, покрытых глазурью. В технике майолики изготавливаются как декоративные панно, наличники, изразцы так и посуда и даже монументальные скульптурные изображения.



Гжель — вид русской народной росписи (майолики), относящийся к бело-голубой керамике, также один из традиционных российских центров производства керамики.

Сырьё:

1. Глина - каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
2. Минеральные добавки.

Процесс изготовления керамики сводится к следующему:

1. Подготовка сырья,
2. Формовка,
3. Сушка,
4. Обжиг.

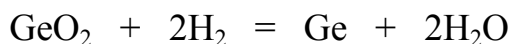
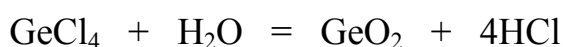
При подготовке сырья глину смешивают с водой. При этом образуется тестообразная масса, способная сохранять приданную ей форму. После сушки и обжига изделие приобретает камневидное состояние.

Керамическое производство развивается в трех направлениях:

1. Строительная керамика (кирпич, черепица, керамические трубы, тротуарная плитка и др.),
2. Керамика для быта (посуда, облицовочная плитка, керамические ножи и др.),
3. Техническая керамика - собирательное название для изделий, характеризующихся повышенной твёрдостью, жаро- и износостойкостью.

Германий, олово, свинец

В природе олово и свинец обычно встречаются в виде: SnO_2 - касситерит, PbS - свинцовый блеск. Германий собственных руд не имеет, встречается с рудами цинка, олова, свинца. Олово и свинец получают пирометаллургическим способом: олово - непосредственно восстановлением углеродом из оксида, свинец - обжигом сульфида в кислороде, с последующим восстановлением оксидом углерода (II) до металла. Германий получают более сложным способом: вначале получают четыреххлористый германий GeCl_4 , который растворяют в воде и получают оксид германия, из которого водородом восстанавливают германий:

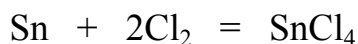
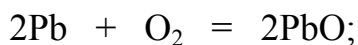


Германий и олово – белые блестящие металлы на воздухе окисляются слабо. Свинец – серого цвета за счет пленки оксида. Олово полиморфно. При температуре $> +13^\circ\text{C}$ устойчива β -модификация. С понижением температуры β -олово переходит в α -модификацию. Этот переход начинается при $+13^\circ\text{C}$ и очень быстро протекает при -33°C , в результате олово превращается в порошок. Это явление носит название “оловянная чума”.

Химические свойства

1. Характерные степени окисления в соединениях для Ge +4; для Sn +4,+2; для Pb +2.

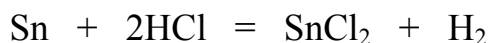
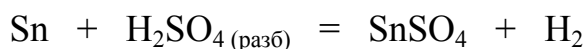
2. При нагревании реагируют с кислородом, серой, хлором, не реагируют с водородом, углеродом, азотом.



3. Германий и олово с водой не взаимодействуют. Свинец медленно растворяется в воде:



4. В ряду активности Ge стоит между Cu и Ag, т.е. после водорода, а Sn и Pb до водорода. Олово взаимодействуя с разбавленными кислотами вытесняет водород:



Аналогичные реакции со свинцом практически не идут, т.к. PbCl_2 и PbSO_4 плохо растворимы.

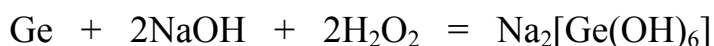
Свинец и олово взаимодействуют с разбавленной азотной кислотой (в концентрированной свинец пассивируется):



Олово и германий взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой:

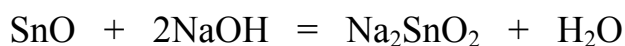
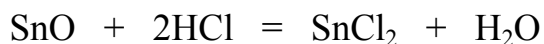


5. Все три элемента взаимодействуют со щелочами (германий в присутствии окислителя):



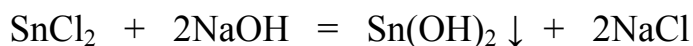
6. С кислородом Ge, Sn, Pb дают два ряда оксидов и гидроксидов (валентности II и IV).

GeO , SnO – черные тугоплавкие порошки, PbO – желтый порошок (свинцовый глет). Все три оксида не растворимы в воде, взаимодействуют с кислотами и щелочами:



аналогично идут реакции с германием и свинцом и соли анионного типа носят названия: “германит”, “станнит”, “плюмбит”, т.е. это соли германистой, оловянистой и свинцовистой кислот.

7. Гидроксиды (II) получают взаимодействием соли со щелочью:

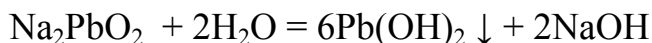


При избытке щелочи гидроксиды, выпавшие в осадок растворяются:

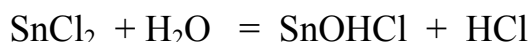


В ряду Ge(OH)_2 -- Sn(OH)_2 -- Pb(OH)_2 основные свойства усиливаются.

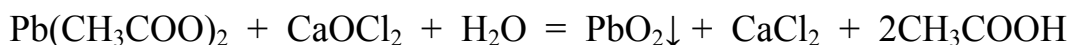
Гидролиз солей анионного типа идет практически необратимо:



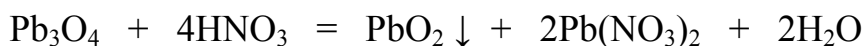
Соли катионного типа гидролизуются только по I ступени, т.к. получающиеся основные соли выпадают в осадок:



8. Оксиды GeO_2 , SnO_2 – тугоплавкие белые вещества, PbO_2 – коричневого цвета. Оксиды германия и олова получают окислением металла в кислороде при нагревании. Оксид свинца PbO_2 можно получить по реакции:

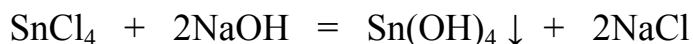


Все три оксида проявляют амфотерные свойства, но кислотная функция у них выражена сильнее, чем у оксидов в низшей степени окисления. Существует смешанный оксид свинца Pb_3O_4 – свинцовый сурик, нерастворимый в воде порошок красивого ярко-оранжевого цвета. При взаимодействии этого оксида с разбавленной азотной кислотой образуются двухвалентный нитрат свинца и диоксид свинца:

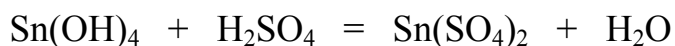


Это взаимодействие подтверждает, что Pb_3O_4 можно рассматривать как смесь $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$.

9. Гидроксиды (IV) можно получить при действии на соли четырехвалентных металлов щелочью:

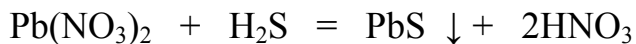
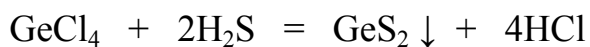


10. Гидроксиды (IV) амфотерны:



Соли анионного типа носят название “германаты”, “станнаты”, “плюмбаты”.

11. Соединения с серой получают как непосредственным взаимодействием простых веществ, так и при пропускании сероводорода через растворы солей:



Германий и олово дают сульфиды и дисульфиды, свинец дисульфидов не образует. Дисульфиды образуют тиосоединения:



Применение:

Ge – как полупроводниковый материал,

Sn и Pb в основном в виде сплавов (бронзы, баббиты),

Sn – в качестве защитного покрытия от коррозии,

Pb₃O₄ – как краситель,

Pb(C₂H₅)₄ (тетраэтилсвинец) – добавка в бензин (антидетонатор).

Рекомендуемая литература:

1. Общая и неорганическая химия. Задачник: учебное пособие для вузов/ под редакцией С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 464 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-01498-3. - Текст: электронный - URL: <https://urait.ru/bcode/583099>.

2. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. Химия элементов: учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 304 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-17998-9. - Текст: электронный - URL: <https://urait.ru/bcode/585653>.

3. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: <https://e.lanbook.com/book/394436>.

4. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Химия s-, d- и f-элементов: учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 492 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19369-5. - Текст: электронный -URL: <https://urait.ru/bcode/583251>.