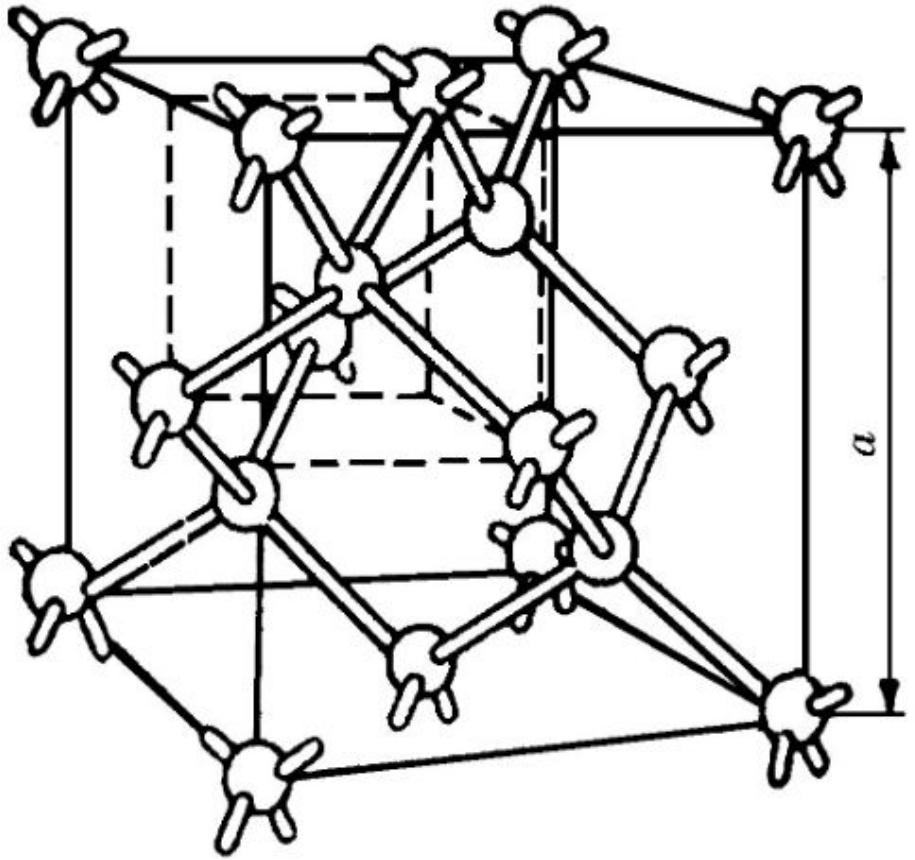
Кремний. Германий, олово, свинец

Лекция № 6

Физические свойства кремния

	Si
Т.пл. (°С)	1420
Т.кип. (°С)	3280
Аллотропия	структура алмаза
$\Delta G_{св}$ кДж/моль	Si–Si 236
	Si=Si 310
E_g (эВ)	1.12



a = 0,54307 нм.

Полупроводник.

Нахождение в природе, получение

Кремний – второй по распространенности (после кислорода) элемент в земной коре (25,7 масс. %). Он входит в состав силикатов и алюмосиликатов, слагающих земную кору.

Кварц – одна из модификаций диоксида кремния.

$SiCl_4$ очищают фракционной перегонкой.

Альтернативный способ получения особо чистого кремния $SiI_4 \xrightarrow{-(t,\ \text{вольфрамовая нить})} Si + 2\ I_2$.

Получение кремния из кварца.

$$SiO_2 + 2\ C \xrightarrow{-(t)} Si + 2\ CO$$

(SiO_2 надо брать в избытке во избежание образования SiC)

$$SiO_2 + 2\ SiC \xrightarrow{-(t)} 3\ Si + 2\ CO.$$

Для получения ферросилиция восстановление проводят в присутствии железного лома.

Кремний высокой чистоты получают из $SiCl_4$ или $SiHCl_3$.

$SiCl_4 + 2\ Zn \xrightarrow{-(t)} Si + ZnCl_2$ (цинк не образует силицидов)

Химические свойства кремния

Химически более активен по сравнению с углеродом в форме алмаза. Электроотрицательность атома кремния меньше по сравнению с углеродом.

Возможна реализация координационного числа 6.

1. Образование силицидов с активными металлами

Силициды образуют щелочные металлы, металлы 2 группы, многие *d* и *f*-элементы. *p*-элементы и Be, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, силициды не образуют.

$$2\ Mg + Si \xrightarrow{-(t)} Mg_2Si.$$

2. Взаимодействие с неметаллами (галогенами, кислородом, S, P, N, B) при повышенных температурах:

$$Si + 2\ F_2 \rightarrow SiF_4 \text{ (при комнатной температуре)}$$

$$Si + 2\ Cl_2 \rightarrow SiCl_4\ (\ t = 400\ ^\circ C)$$

$$Si + 2\ Br_2\ (I_2) \rightarrow SiBr_4\ (SiI_4)\ (t = 650\ ^\circ C\ (Br_2),\ 800\ ^\circ C\ (I_2))$$

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2\ (t = 600\ ^\circ C)$$

3. Кремний стоек в кислотах. Единственная кислотная смесь, в которой растворяется кремний, $HNO_{3конц}$ + $HF_{конц}$:

$$3\ Si + 4\ HNO_3 + 18\ HF \longrightarrow 3\ H_2[SiF_6] + 4\ NO + 8\ H_2O.$$

4. Кремний нестоек в растворах (расплавах) щелочей:

$$Si + 2\ NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2\ H_2.$$

5. Кремний реагирует с хлороводором:

$$Si + 3\ HCl_г \xrightarrow{-(Cu,\ 350\ °C)} SiHCl_3 + H_2.$$

6. При высоких температурах кремний реагирует с аммиаком и сероводором:

$$3\ Si + 2\ N_2 \longrightarrow Si_3N_4\ (1300{-}1500\ °C)$$

$$Si + 2\ H_2S \longrightarrow SiS_2 + 2\ H_2.$$

Силициды

·Силициды известны для всех элементов 1 − 10 групп, кроме бериллия. В 11, 12 группах они известны только для меди.

·Как и бориды и карбиды, формулы силицидов не могут быть выведены из «простых» представлений о валентности. Известны силициды состава M_6Si, M_5Si, M_4Si, $M_{15}Si_4$, M_3Si, M_5Si_2, M_2Si, M_5Si_3, M_3Si_2, MSi, M_2Si_3, MSi_2, MSi_3, MSi_6

·Электроотрицательность атома кремния меньше по сравнению с атомом углерода и сопоставима с электроотрицательностью атома бора. Однако r(Si) = 0,118 нм, а r(B) = 0,088 нм, поэтому силицидов, изоструктурных боридам, мало.

Получение силицидов:

1. Прямым синтезом $2\ Mg + Si \xrightarrow{-(t)} Mg_2Si$
2. Взаимодействием оксида кремния с избытком металла $4\ Mg + SiO_2 \xrightarrow{-(t)} Mg_2Si + 2\ MgO$
3. Взаимодействием кремния с гидридами металлов $CaH_2 + Si \xrightarrow{-(t)} Ca_2Si + 2\ H_2$
4. Одновременным восстановлением оксида кремния(IV) и оксида металла магнием или алюминием $5\ TiO_2 + 3\ SiO_2 + 16\ Mg \xrightarrow{-(700\ °C,\ 2\ ч,\ в}$ расплаве LiCl/KCl) $\rightarrow Ti_5Si_3 + 16\ MgO$

Химическая связь в силицидах щелочных и щелочно-земельных металлов может быть рассмотрена как ионная. Они более реакционноспособны:

$$Mg_2Si + 4\ HCl \longrightarrow 2\ MgCl_2 + SiH_4\uparrow$$

$$2\ NaSi + 5\ H_2O \longrightarrow Na_2Si_2O_5 + 5\ H_2\uparrow.$$

В структуре NaSi, KSi, $BaSi_2$ присутствуют ионы Si_4^{4-}, изоструктурные молекуле белого фосфора P_4.

Силициды переходных металлов являются м[illegible]бными. Они менее реакционноспособны.

V_3Si – сверхпроводник

ReSi – полупроводник

$MoSi_2$ – жаростойкий материал.

Большое практическое значение имеет ферросилиций. Кремний повышает твёрдость стали, сопротивление разрыву, пределы упругости и текучести, увеличивает сопротивление окислению, снижает

Кремневодороды (силаны, гидриды кремния)

Известны силаны Si_nH_{2n+2} с разветвленными и неразветвленными цепями до $n = 8$ и циклические силаны Si_nH_{2n} ($n = 5,6$).

Связь Si–Si гораздо менее прочная по сравнению со связью C–C, поэтому у силанов нет такого разнообразия, как у углеводородов.

По сравнению с углеводородами, силаны гораздо более реакционноспособны: они самопроизвольно воспламеняются или взрываются на воздухе.

Термическая устойчивость силанов уменьшается с увеличением длины цепи: SiH_4 устойчив в отсутствие окислителей, Si_2H_6 медленно разлагается (2,5 % за 8 месяцев), тетрасиланы Si_4H_{10} разлагаются значительно

Получение силанов

1. Обработка силицидов, содержащих $Si^{\delta-}$, протонным реагентом, например, водным раствором кислоты. С 1945 г. метод почти не используется….

$$Mg_2Si + 4\ HCl \rightarrow 2\ MgCl_2 + SiH_4$$

(образуется смесь силанов, они гидролизуются, выход мал, реакция хорошо подходит для демонстрационных опытов (см. выше, но не для синтеза…). Еще в 30-ые годы были сделаны попытки усовершенствовать методику: использовать неводные системы типа NH_4Br – жидкий аммиак и т.д., но, в целом, она сейчас не применяется.

2. Действие на соединения, содержащие $Si^{\delta+}$, реагентами, содержащими гидрид-ион ($Li[AlH_4]$, LiH и т.д.) в эфирном растворе:

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

$$Si_nCl_{2n+2} + (0{,}5n+0{,}5)\ Li[AlH_4] \xrightarrow{-(Et_2O)} Si_nH_{2n+2} + (0{,}5n+0{,}5)AlCl_3 + (0{,}5n+0{,}5)LiCl.$$

Химические свойства силанов

1. Сильные восстановители (сильнее углеводородов). Вспыхивают на воздухе:

$$SiH_4 + 2\ O_2 \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2O$$

$$5\ SiH_4 + 8\ KMnO_4 + 12\ H_2SO_4 \rightarrow 5\ SiO_2 \cdot nH_2O + 8\ MnSO_4 + 4\ K_2SO4 +$$

$$(22-n)\ H_2O.$$

$$SiH_4 + AgCl \rightarrow Ag + SiH_3Cl + HCl.$$

Реакции с галогенами практически не используются.

2. Гидролизуются в водных растворах. Гидролиз существенно ускоряется щелочами:

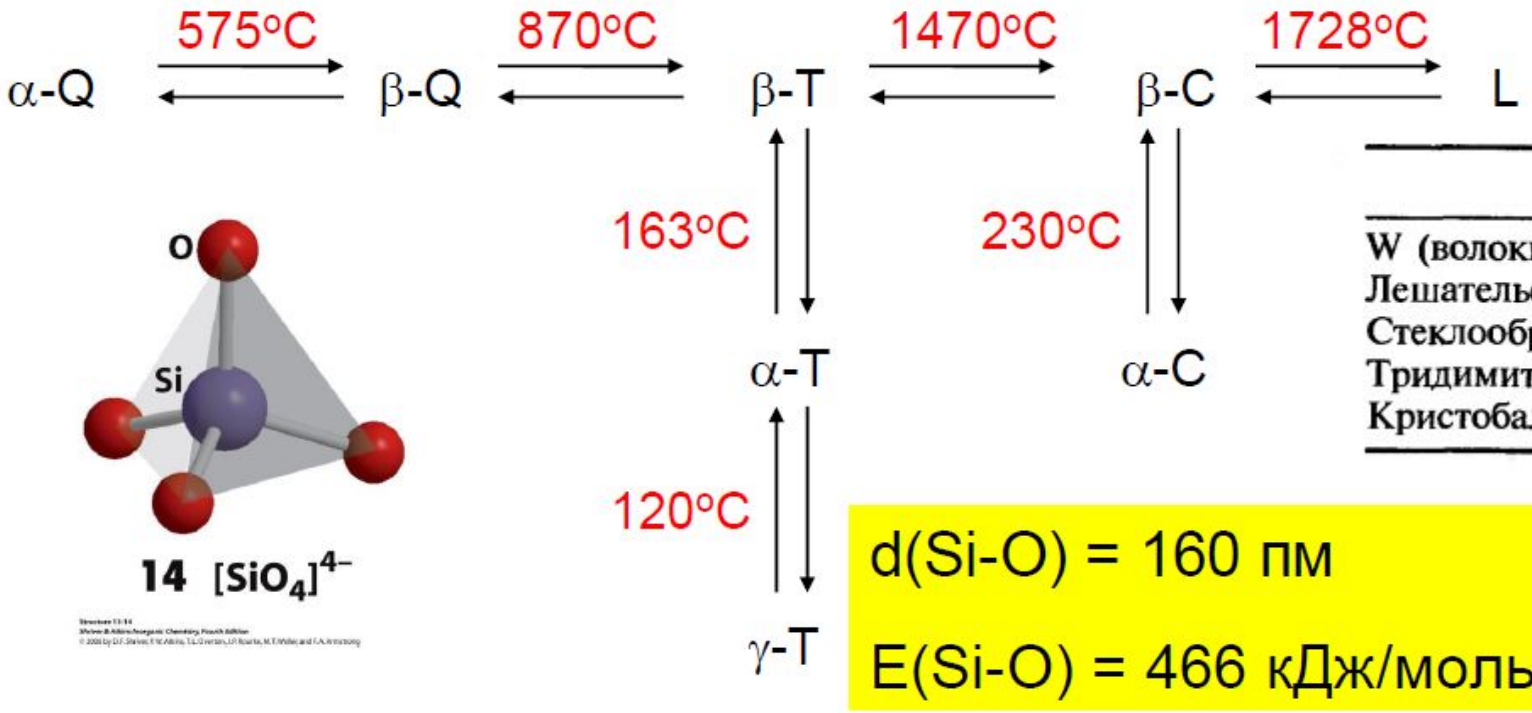
$$SiH_4 + 2\ KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 \text{ (условно, см. ниже)} + 4\ H_2.$$

Оксид кремния(IV)

Существует в виде полиморфных модификаций:

Отличаются способом сочленения тетраэдров $[SiO_4]$.

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



14 $[SiO_4]^{4-}$

	d, г · см$^{-3}$		d, г · см$^{-3}$
W (волокнистый)	1,97	β-Кварц (600 °C)	2,533
Лешательерит	2,19	α-Кварц	2,648
Стеклообразный	2,196	Коэсит	2,911
Тридимит	2,265	Китит	3,010
Кристобалит	2,334	Стишовит	4,287

d(Si-O) = 160 пм

E(Si-O) = 466 кДж/моль

Свойства диоксида кремния

Строго говоря, свойства зависят от модификации, но, в целом, SiO_2 – достаточно инертное соединение.

Оксид кремния(IV) устойчив к действию кислот, кроме HF:

$$SiO_2 + 4\ HF_г \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

$$SiO_2 + 6\ HF_{р\text{-}р} \longrightarrow H_2[SiF_6] + 2\ H_2O.$$

Кислотный оксид. Растворяется в концентрированном растворе щелочи, быстрее в расплавах щелочей и карбонатов с образованием силикатов:

$$SiO_2 + 2\ NaOH_{р\text{-}р} \longrightarrow Na_2SiO_3\ (силикаты) + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{-(t,\ в\ расплаве)} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow.$$

При высоких температурах:

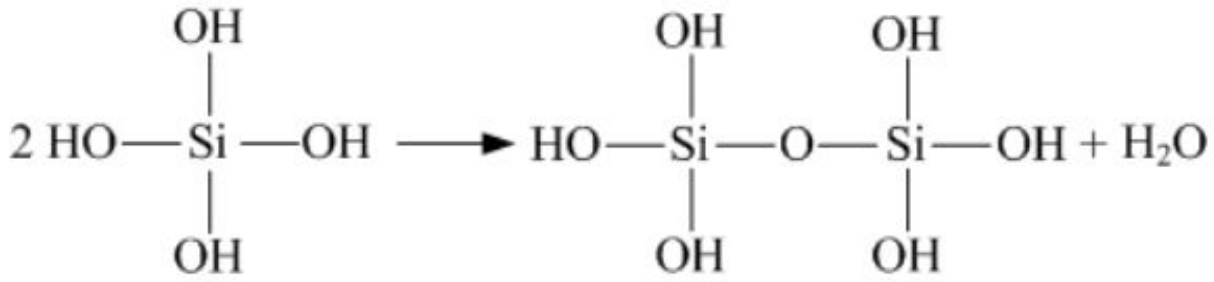
$$SiO_2 + Si \xrightarrow{-(1300\ °C,\ 10^{-4}\ мм.рт.ст.)} 2\ SiO\ (пары\ конденсируются\ в\ черно\text{-}коричневый\ порошок\ нестехиометрического\ состава).$$

$$SiO\ медленно\ разлагается\ 2\ SiO \longrightarrow Si + \textit{W}\text{-}SiO_2.$$

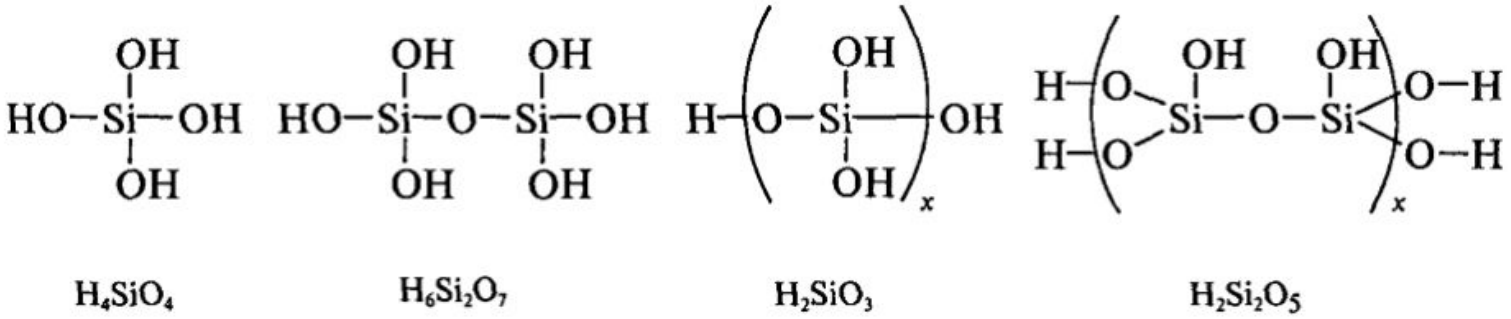
Кремниевые кислоты

$SiO_2 \cdot nH_2O$

H_4SiO_4 – единственная мономерная форма кремниевых кислот. Устойчива только в очень разбавленных растворах (до 10^{-4} М). При концентрировании происходят процессы поликонденсации:



H_4SiO_4 – слабая кислота $K_{a1} \approx 10^{-10}$, $K_{a2} \approx K_{a3} \approx 10^{-12}$.



H_4SiO_4 $H_6Si_2O_7$ H_2SiO_3 $H_2Si_2O_5$

Формула	n[a)]	Название	Растворимость в H_2O (20 °C), моль · л$^{-1}$
$H_{10}Si_2O_9$	2,5	Пентагидрокремниевая	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$
H_4SiO_4	2	Ортокремниевая	$7 \cdot 10^{-4}$
$H_6Si_2O_7$	1,5	Пирокремниевая	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
H_2SiO_3	1	Метакремниевая	$10 \cdot 10^{-4}$
$H_2Si_2O_5$	0,5	Дикремниевая	$20 \cdot 10^{-4}$

[a)] Число молей H_2O на моль SiO_2, т.е. $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Силикаты. Силикагель

- В воде растворимы только силикаты щелочных металлов.
- В растворе силикаты сильно гидролизованы. Формально процесс гидролиза описывается уравнением:

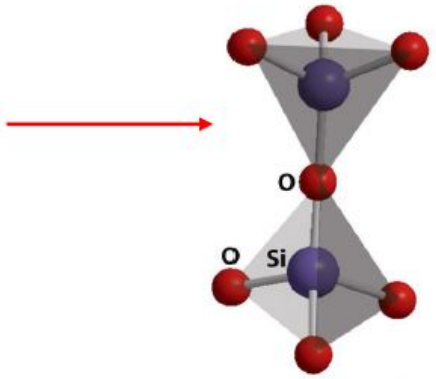
$$Na_2SiO_3 + (n+1)H_2O \rightleftarrows 2\ NaOH + SiO_2 \cdot nH_2O.$$

Однако фактически в растворе присутствует смесь полисиликатов. При подкислении полисиликатные анионы образуют коллоидные растворы (золи), при старении превращающиеся в гели поликремниевых кислот состава $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$ переменного состава.

При частичной дегидратации геля кремниевых кислот образуются силикагели – материалы с развитой поверхностью (750–800 $м^2/г$). Они используются как эффективные сорбенты и водопоглотители.

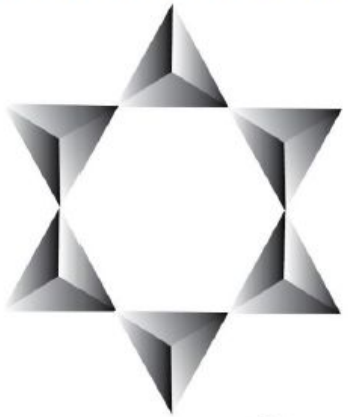
Силикаты

1. Объединение тетраэдров в битетраэдры $Si_2O_7^{6-}$



$[Si_2O_7]^{6-}$

2. Циклические силикаты



$[Si_6O_{18}]^{12-}$

$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ – изумруд, берилл

3. Цепочечные силикаты:

- 2 общие вершины $^1_\infty[SiO_3]^{2-}$

$LiAl(SiO_3)_2$ (сподумен)

$[SiO_3]_n$

- разветвленные цепи $^1_\infty[Si_2O_5]^{2-}$ (асбесты)

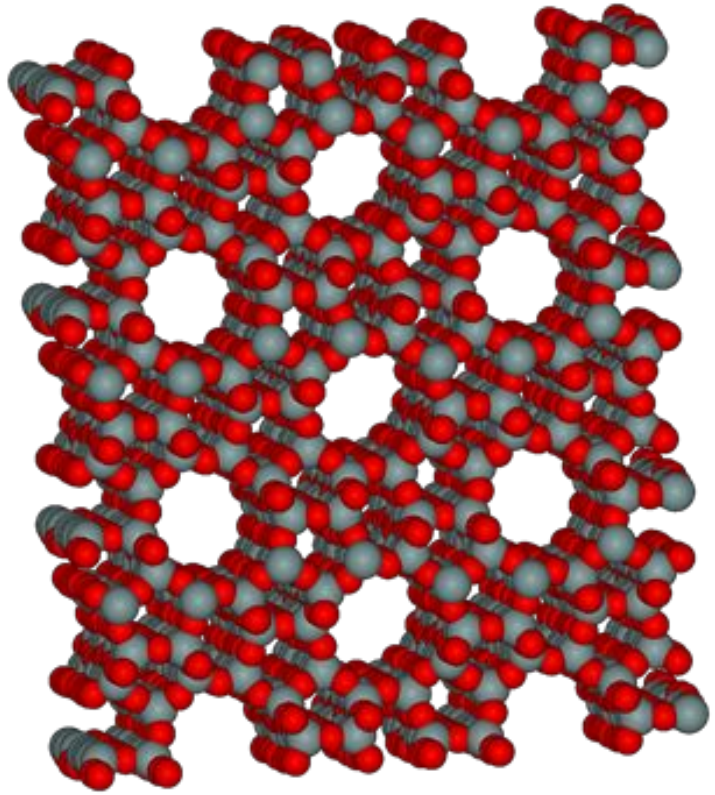
Незосиликаты	Дискретные $\{SiO_4\}$	Нет общих атомов O
Соросиликаты	Дискретные $\{Si_2O_7\}$	1 атом O общий
Циклосиликаты	Замкнутые кольца	2 атома O общие
Иносиликаты	Бесконечные цепи или ленты	
Филлосиликаты	Бесконечные слои	3 атома O общие
Тектосиликаты	Бесконечные трехмерные каркасы	Все 4 атома O общие

Получение:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{-(t,\ \text{сплавление})} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow.$$

Цеолиты

Алюмосиликатные материалы. Структура цеолитов представлена тетраэдрами SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-}, объединенными в полиэдры так, что образуется система туннелей или пересекающихся каналов определенного размера. В пустотах располагаются катионы, компенсирующие заряд алюмосиликатных тетраэдров и молекулы воды.



Молекулярные сита – цеолиты могут поглощать молекулы тех веществ, которые могут войти в их полости (0,3 –1,3 нм).

Галогениды кремния

SiF_4
т.субл. –95°C

$SiCl_4$
т.пл. –68°C
т.кип. 57°C

$SiBr_4$
т.пл. 5°C
т.кип. 153°C

SiI_4
т.пл. 122°C
т.кип. 290°C

Получение

$$SiO_2 + 4\ HF_г \xrightarrow{-(250-400\ ^\circ C)} SiF_4 + 2\ H_2O$$

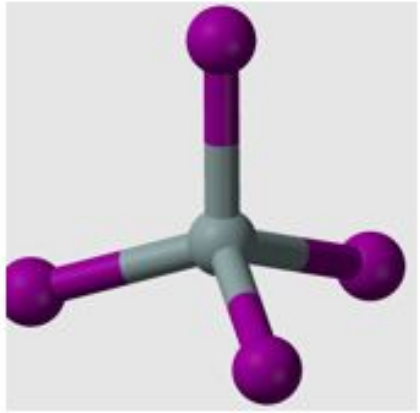
$$SiO_2 + 2\ CaF_2 + 2\ H_2SO_4 \xrightarrow{-(t)} SiF_4\uparrow + 2\ CaSO_4 + 2\ H_2O$$

$$SiO_2 + 2\ C + 2\ Cl_2 \xrightarrow{-(t)} SiCl_4\uparrow + 2\ CO.$$

$$Si + 2\ Br_2 \xrightarrow{-(620-700\ ^\circ C)} SiBr_4$$

$$SiO_2 + 2\ C + 2\ Br_2 \xrightarrow{-(t)} SiBr_4 + 2\ CO$$

$$Si + 2\ I_2 \xrightarrow{-(500\ ^\circ C)} SiI_4.$$



Тетраэдрические молекулы

В отличие от галогенидов углерода подвержены гидролизу:

$$SiCl_4 + (2+n)H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot nH_2O + 4\ HCl.$$

Координационное число кремния может быть повышено до шести:

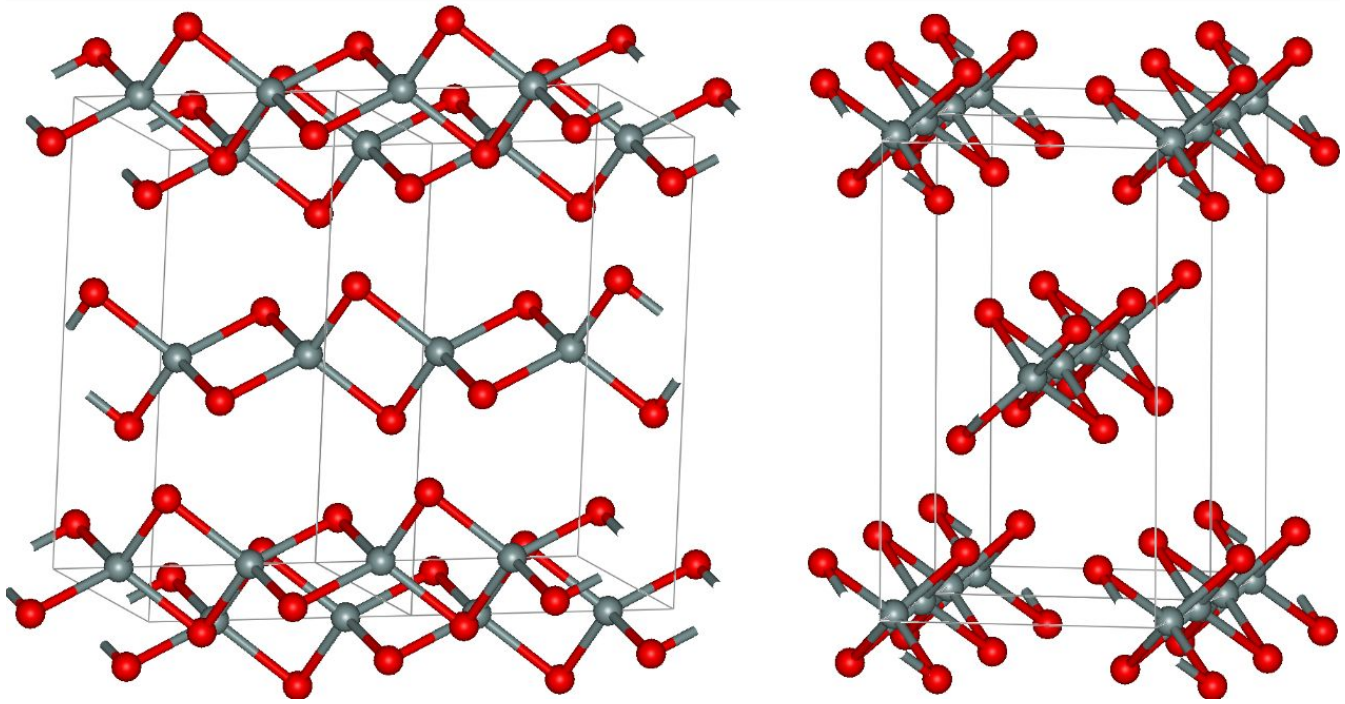
$$2\ SiF_4 + (2+n)H_2O \rightarrow H_2[SiF_6] + SiO_2 \cdot nH_2O + 2\ HF.$$

$H_2[SiF_6]$ – сильная двухосновная кислота.

Сульфид кремния

Кремний горит в парах серы:

$Si + 2\ S_г \xrightarrow{-(t)} SiS_2$



Не демонстрирует такое разнообразие структур, как SiO_2. Структура похожа на $W-SiO_2$.

Гидролизуется водой:

$$SiS_2 + (2+n)H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot nH_2O + H_2S.$$

Взаимодействует с жидким аммиаком с образованием имида:

$$SiS_2 + 4\ NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + 2\ NH_4SH.$$

При высоких температурах образуется нитрид кремния:

$$3\ SiS_2 + 4\ NH_3 \xrightarrow{-(1200\text{-}1400\ °C)} Si_3N_4 + 6\ H_2 + 6S$$

Нитрид кремния

Кристаллическое вещество белого цвета ($t_{пл}$ = 1930 °C), характеризующееся чрезвычайной химической инертностью.

Получение:

$3\ Si + 2\ N_2 \xrightarrow{-(1200-1500\ °C)} Si_3N_4$

$3\ SiO_2 + 6\ C + 2\ N_2 \xrightarrow{-(t)} Si_3N_4 + 6\ CO$
(термоуглеродное азотирование)

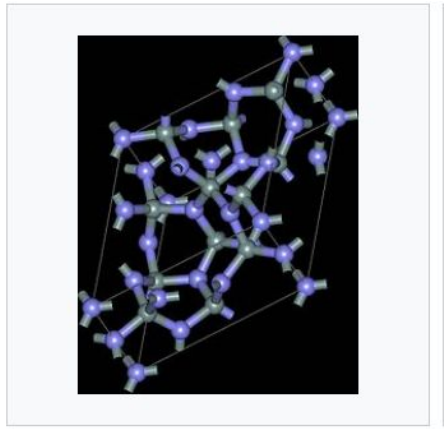
$3\ SiH_4 + 4\ NH_3 \xrightarrow{-(t)} Si_3N_4 + 12\ H_2$.

Реагирует только с расплавленными щелочами, концентрированными горячими растворами щелочей и горячей плавиковой кислотой:

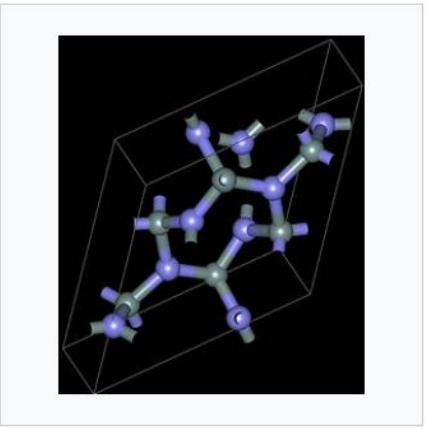
$Si_3N_4 + 6\ NaOH + 3\ H_2O \rightarrow 3\ Na_2SiO_3 + 4\ NH_3$

$Si_3N_4 + 16\ HF \rightarrow 2\ (NH_4)_2[SiF_6] + SiF_4\uparrow$.

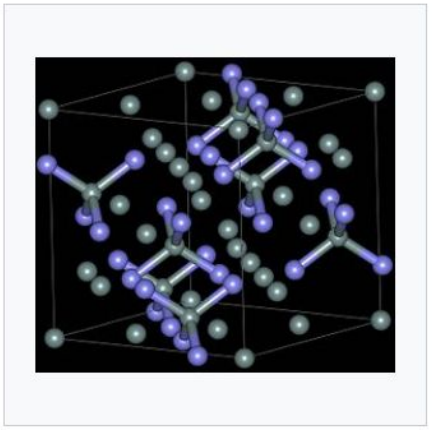
Несколько модификаций (α,β, γ), отличающиеся способом сочленения тетраэдров SiN_4.



тригональная α-Si_3N_4



гексагональная β-Si_3N_4



кубическая γ-Si_3N_4

Применение кремния и его соединений

Si: полупроводники, фотовольтаики, преобразователи солнечной энергии, силиконы

SiO_2: оптика, стекло, пьезодатчики, сенсоры, катализ, искусственные цеолиты

Стекло − аморфный материал (переохлажденная жидкость). Можно получить очень быстрым охлаждением расплава SiO_2, однако на практике применяют следующий способ:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 \xrightarrow{-(t)} Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2\,CO_2.$$

Замена CaO на PbO приводит к получению флинтгласа (искусственного хрусталя).

Частичной заменой SiO_2 на B_2O_3 получают химически стойкое стекло.

Боросиликатное стекло – пирекс имеет повышенное содержание B_2O_3 и SiO_2.

Германий, олово, свинец. Нахождение в природе, получение

Германия в земной коре достаточно много ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$ масс.%), но он рассеян, сопутствует сульфидным рудам, силикатам. Получают из пыли, образующейся при переработке цинковых руд. Финальная стадия получения:

$$GeO_2 + 2\ H_2 \xrightarrow{-(530\ ^\circ C)} Ge + 2\ H_2O.$$

Полученный металл очищают зонной плавкой.

Содержание **олова** в земной коре $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Минерал олова – касситерит (оловянный камень).

$$SnO_2 + 2\ C \xrightarrow{-(t)} Sn + 2\ CO.$$

Относительно большое содержание **свинца** в земной коре (1,3 $\cdot 10^{-4}$ масс. %), что связано с тем, что его изотопы образуются как конечный продукт радиоактивного распада природных урана и тория. Основная свинцовая руда – галенит (PbS).

Для получения свинца галенит обжигают:

$$2\ PbS + 3\ O_2 \xrightarrow{-(t)} 2\ PbO + SO_2.$$

Образовавшийся при этом оксид восстанавливают углем:

$$PbO + C \xrightarrow{-(t)} Pb + CO.$$

Строение и физические свойства Ge, Sn, Pb

В ряду Ge – Sn – Pb происходит нарастание металлических свойств.

Германий – полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,66 эВ, что меньше, чем у кремния (1,22 эВ). Германий образует серебристо-белые кристаллы со структурой алмаза.

Олово существует в виде двух модификаций: белого тетрагонального β−олова, устойчивого при комнатной температуре. При понижении температуры оно превращается в α−олово с кубической алмазной структурой и свойствами полупроводника (ширина запрещенной зоны 0,08 эВ, *оловянная чума*).

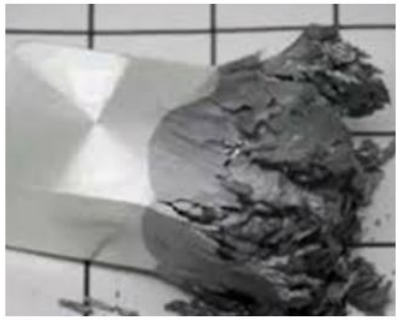
Свинец – ковкий низкоплавкий метал

Структура –

гранецентрированная кубическая,

a = 0,49389 нм.

Германий



Олово

Свинец

Химические свойства Ge, Sn, Pb

1) В ряду Ge – Sn – Pb происходит нарастание металлических свойств.
2) Для всех трех элементов возможны степени окисления +2 и +4, но устойчивость соединений в этих степенях окисления различна. Для германия и олова более характерна степень окисления +4. Соединения Sn^{+2} – восстановители. Для свинца, наоборот, более характерна степень окисления +2 (инертность $6s^2$-электронной пары). Соединения Pb^{+4} – сильные окислители.

Германий реагирует только с кислотами-окислителями ($E°$ ($Ge^{2+}/Ge \approx 0$ В (с.в.э.)

$$3\ Ge + 4\ HNO_3 + 18\ HCl \rightarrow 3\ H_2[GeCl_6] + 4\ NO\uparrow + 8\ H_2O$$

$$Ge + 4\ HNO_{3конц} \text{–(медленно)}\rightarrow GeO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 4\ NO_2\uparrow + (2-n)H_2O$$

$$Ge + 4\ H_2SO_{4конц} \rightarrow Ge(SO_4)_2 + 2\ SO_2\uparrow + 4\ H_2O.$$

В растворах щелочей германий растворяется только в присутствии окислителя (пероксида водорода)

$$Ge + 2\ H_2O_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2GeO_3 + 3\ H_2O.$$

Олово медленно растворяется в кислотах-неокислителях ($E°(Sn^{2+}/Sn)$ = −0,14 В (с.в.э.), движущая сила процесса невелика, образуется Sn^{+2}):

$$Sn + 2\ HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2.$$

В концентрированной соляной кислоте растворение идет быстрее, образуется комплексное соединение ($E°[SnCl_3^-/Sn)$ = −0,19 В):

$$Sn + 3\ HCl_{конц} \rightarrow H[SnCl_3] + H_2.$$

Из-за амфотерного характера соединений олово растворяется в растворах щелочей:

$$Sn + NaOH + 2\ H_2O\ -холод \rightarrow Na[Sn(OH)_3] + H_2.$$

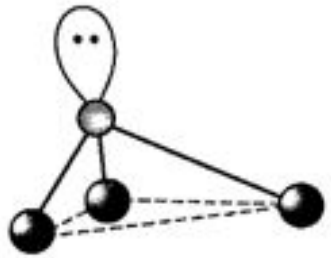
В горячих растворах происходит диспропорционирование Sn(II)

$$2\ Na[Sn(OH)_3]\ -(t)\rightarrow Sn + Na_2[Sn(OH)_6]$$

и продукты реакции другие:

$$Sn + 2\ NaOH + 4\ H_2O\ -(t)\rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + 2\ H_2.$$

Координационное число Sn(II) равно **трем** (одну из вершин тетраэдра занимает стереохимически активная $5s^2$ электронная пара.



Координационное число Sn(IV) равно **шести**.

Более сильные, чем H^{+1}, окислители переводят олово в степень окисления +4:

$$Sn + 4\ H_2SO_{4конц} \xrightarrow{-(t)} Sn^{+4}(SO_4)_2 + 2\ SO_2 + 4\ H_2O$$

$$Sn + 4\ HNO_{3>60\%} \rightarrow Sn^{+4}O_2 \cdot nH_2O\ (\beta\text{−оловянная кислота},\ n < 1) + 4\ NO_2 + (2-n)H_2O$$

$$3\ Sn + 4\ HNO_{3\sim30\%} \rightarrow 3\ Sn^{+4}O_2 \cdot nH2O\ (\beta) + 4\ NO + (2-3n)H_2O.$$

Очень разбавленная азотная кислота переводит олово в степень окисления +2:

$$4\ Sn + 10\ HNO_{3\sim3\%} \rightarrow 4\ Sn^{+2}(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O.$$

Олово реагирует с неметаллами: $Sn + 2\ Br_2 \rightarrow SnBr_4$, $Sn + O_2 \xrightarrow{-(200\ ^\circ C)} SnO_2$, $Sn + 2\ S \xrightarrow{-(440\ ^\circ C,\ NH_4Cl)} SnS_2$.

Водяной пар действует на олово так же, как и на железо:

$$Sn + 2\ H_2O \xrightarrow{-(t)} SnO_2 + 2\ H_2.$$

У Pb(II) мало растворимых солей (только нитрат, ацетат, фторборат). По этой причине свинец практически не растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4, покрываясь пленкой нерастворимой соли.

При повышении температуры растворимость $PbCl_2$ возрастает и реакция становится возможной:

$$Pb + 4\ HCl_{конц} \xrightarrow{-(t)} H_2[PbCl_4] + H_2.$$

Свинец растворяется и в горячей концентрированной серной кислоте:

$$Pb + 3\ H_2SO_{4конц,\ >80\%} \xrightarrow{-(t)} H_2[Pb(SO_4)_2] + SO_2 + 2\ H_2O.$$

При обычных условиях свинец растворяется только в разбавленной азотной кислоте и в уксусной кислоте в присутствии кислорода воздуха:

$$3\ Pb + 8\ HNO_{3\sim30\%} \longrightarrow 3\ Pb(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

$$2\ Pb + O_2 + 4\ CH_3COOH \longrightarrow 2\ Pb(CH_3COO)_2 + 2\ H_2O.$$

В растворах щелочей свинец почти не растворяется – реакция идет чрезвычайно медленно, амфотерность свинца выражена слабо (образуется $Na_2[Pb(OH)_4]$).

При повышенных температурах свинец реагирует с неметаллами, но, в отличие от олова, образуются соединения Pb^{+2}:

$$Pb + Br_2 \xrightarrow{-(200\ °C)} Pb^{+2}Br_2,\quad Pb + S \xrightarrow{-(800\ °C)} Pb^{+2}S.$$

Продукты, образующиеся при взаимодействии с кислородом, зависят от температуры:

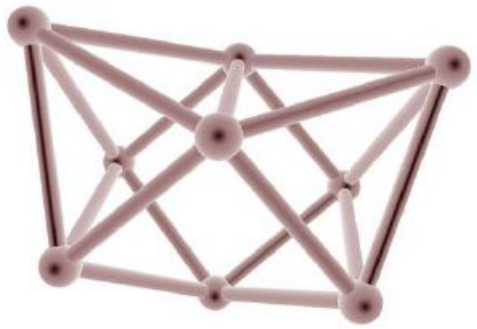
$$3\ Pb + 2\ O_2 \xrightarrow{-(400-500\ °C)} Pb_3O_4\ (\text{свинцовый сурик})$$

$$2\ Pb + O_2 \xrightarrow{-(>600\ °C)} 2\ PbO.$$

В реакциях с металлами характерно образование фаз Цинтля.

Ge, Sn, Pb реагируют с растворами щелочных металлов в NH_3

$$2K + 5Pb + 2en \xrightarrow{NH_3\ (ж)} [K(en)]_2Pb_5$$



Sn_9^{3-}
Ge_9^{3-}
Ge_9^{2-}

Ge_9^{4-}
Sn_9^{4-}

Pb_5^{2-}
Sn_5^{2-}

Анионы Цинтля

Гидриды элементов подгруппы германия

Германий, подобно кремнию, образует германоводороды. Гомологический ряд Ge_nH_{2n+2} существует до $n = 10$.

Моногерман **GeH_4**, газ ($t_{кип} = -88$ °C), $\Delta_f H°_{298,15} = 92$ кДж/моль, даже несколько более стабильное соединение, чем силан – он устойчив на воздухе в обычных условиях, не взаимодействует с водой.

Получение: 1) $Mg_2Ge + 4\ HCl \longrightarrow 2\ MgCl_2 + GeH_4\uparrow$, 2) $GeO_2 + Na[BH_4]$ (водный раствор)$\longrightarrow GeH_4\uparrow + NaBO_2$, 3) $GeCl_4 + Li[AlH_4] \xrightarrow{-(Et_2O)} GeH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$.

Станнан **SnH_4**, газ, чрезвычайно токсичен, $t_{кип} = -52$ °C, $\Delta_f H°_{298,15} = 136$ кДж/моль. На воздухе воспламеняется.

Получение: 1)$SnCl_2 + 3\ Mg + 4\ HCl \longrightarrow SnH_4\uparrow + 3\ MgCl_2$, 2) $SnCl_4 + Li[AlH_4] \xrightarrow{-(Et_2O)} SnH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$.

Гидриды свинца очень неустойчивы, зафиксированы лишь в следовых количествах.

Оксиды германия, олова, свинца

Соединения в степени окисления +4

По мере движения по группе координационные числа в ряду диоксидов и других кислородных соединений возрастают от 4 до 6, понижается прочность связи M–O, ослабевают кислотные и появляются основные свойства.

PbO_2 является сильным окислителем.

GeO_2	SnO_2	PbO_2
т.пл. 1116°C	т.пл. 1360°C	т.пл. 280°C (разложение)
бесцветный	бесцветный	коричневый

Pb_3O_4 ($2PbO \cdot PbO_2$)
«сурик» - красный

Pb_2O_3 ($PbO \cdot PbO_2$)
черный (α), оранжевый (β)

GeO_2 существует в виде нескольких модификаций:

Гексагональный β-GeO_2 имеет такую же структуру как *α*-кварц, германий имеет координационное число 4. Химически он более активен, чем тетрагональный α−GeO_2.

Тетрагональный α-GeO_2 имеет структуру типа SnO_2, подобен стишовиту (модификации SiO_2 высокого давления, германий имеет координационное число 6).

Аморфный GeO_2 похож на кварцевое стекло, состоит из слегка искажённых тетраэдров с атомом германия в центре.

Для оксида германия(IV) характерно преобладание кислотных свойств.

$$GeO_2 + H_2O \rightarrow H_2GeO_3$$

$$H_2GeO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HGeO_3^- \qquad pK_{a1} = 8{,}7$$

$$HGeO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + GeO_3^{2-} \qquad pK_{a2} = 12{,}7$$

$$GeO_2 + 2\ NaOH_{разб} \rightarrow Na_2GeO_3 + H_2O$$

$$GeO_2 + 2\ NaOH_{конц} + 2\ H_2O \rightarrow Na_2[Ge(OH)_6]$$

$$GeO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{-(1200\ ^\circ C)} Na_2GeO_3 + CO_2$$

$$GeO_2 + 4\ HCl_г \xrightarrow{-(t)} + 2\ H_2O, \text{ но}$$

$$GeCl_4 + (2+n)\ H_2O \rightarrow GeO_2 \cdot nH_2O + 4\ HCl$$

SnO_2 − оловянный камень. Малореакционноспособное соединение.

Пути перевода в растворимое состояние:

$$SnO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{-(t,\ \text{сплавление})} Na_2SnO_3 + CO_2$$

$$SnO_2 + 2\ K_2S_2O_7 \xrightarrow{-(t,\ \text{сплавление})} Sn(SO_4)_2 + 2\ K_2SO_4.$$

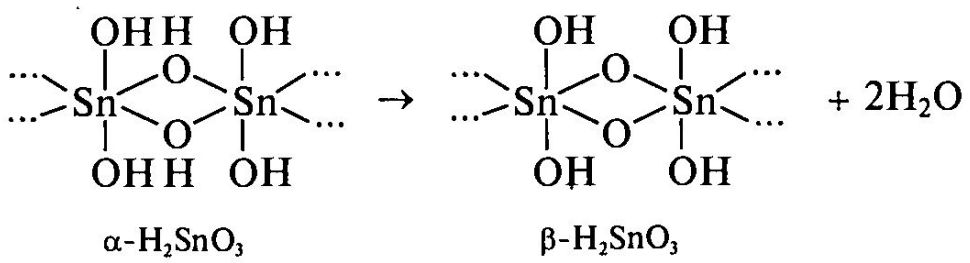
Получение хлорида олова(IV) – оловянного масла

$$SnO_2 + 2\ C + 2\ Cl_2 \xrightarrow{-(t)} SnCl_4 + 2\ CO.$$

$SnCl_4$ «дымит» на воздухе:

$$SnCl_4 + (2+n)\ H_2O \rightarrow SnO_2 \cdot nH_2O + 4\ HCl.$$

Оловянные кислоты:



α-оловянная кислота:

$$H_2[SnCl_6] + 6\ NH_3 \cdot H_2O \rightarrow SnO_2 \cdot nH_2O + 6\ NH_4Cl + (4-n)\ H_2O\ (n > 1).$$

β−оловянная кислота:

$$Sn + 4\ HNO_{3\text{конц}} \rightarrow SnO_2 \cdot nH_2O + 4\ NO_2 + (2-n)\ H_2O.\ (n < 1)$$

Со временем α-оловянная кислота «стареет», отщепляя воду и превращаясь в менее реакционноспособную β−форму.

PbO_2, в отличие от SnO_2 и GeO_2, является сильным окислителем.

Получение:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O \rightarrow PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2\ CH_3COOH.$$

Электрохимическое окисление в растворе $Pb(NO_3)_2$ (β−модификация):

$$Pb^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow PbO_2\downarrow + 4\ H^+ + 4\ e.$$

Для получения α−PbO_2 проводят электролиз горячего раствора плюмбита $Na_2[Pb(OH)_4]$.

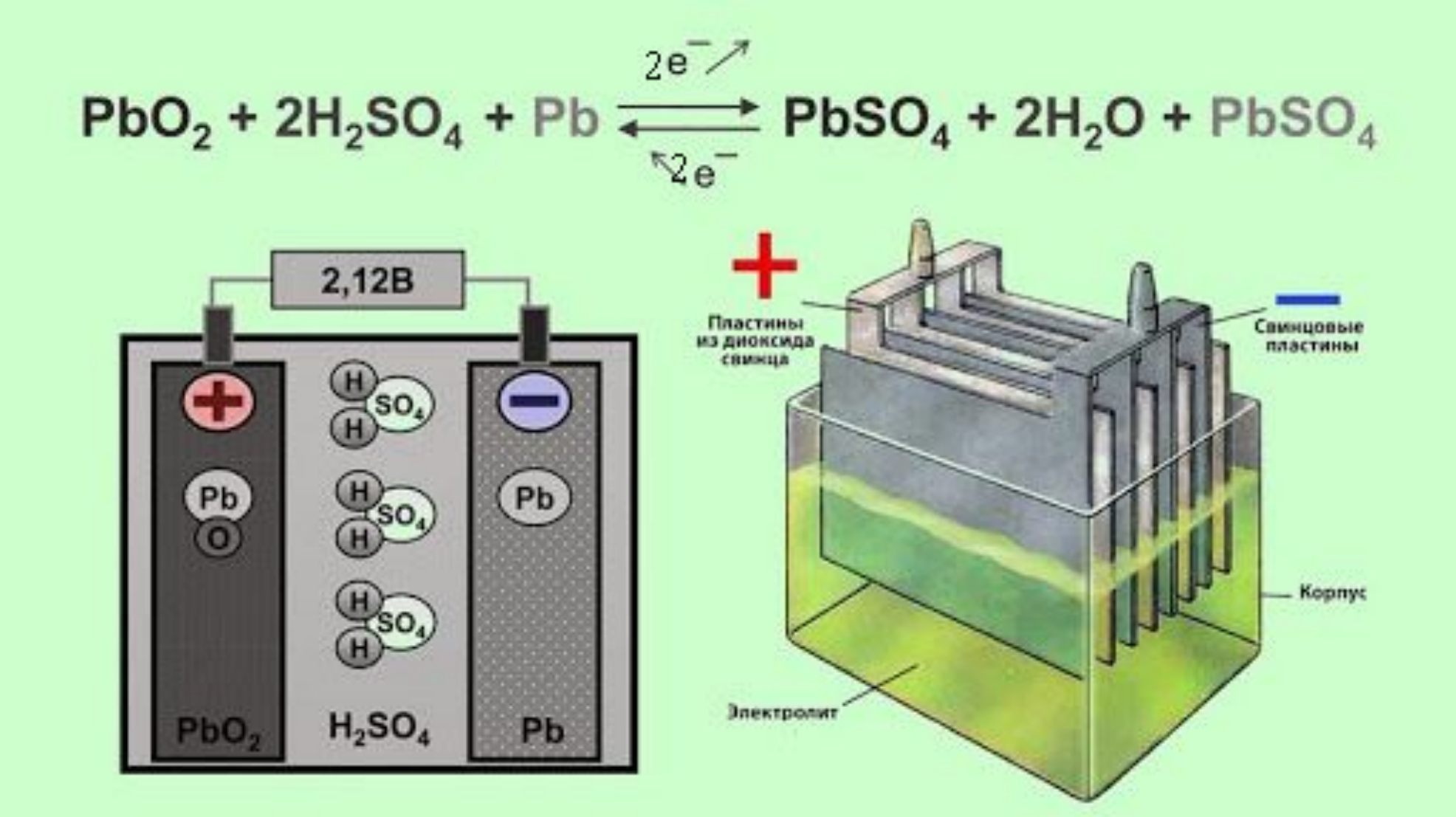
PbO_2 является сильным окислителем ($E°(PbO_2/Pb^{2+})$ = 1,449 В (с.в.э.), $E°(PbO_2/PbSO_4)$ = 1.685 В (с.в.э.)):

$$5\ PbO_2 + 2\ MnSO_4 + 6\ HNO_3 \xrightarrow{-(t)} 2\ HMnO_4 + 2\ PbSO_4 + 3\ Pb(NO_3)_2 + 2\ H_2O.$$

$$PbO_2 + 4\ HCl_{конц} \xrightarrow{-(t)} PbCl_2 + Cl_2 + 2\ H_2O$$

$$2\ PbO_2 + 2\ H_2SO_4 \xrightarrow{-(t)} 2\ PbSO_4 + O_2 + 2\ H_2O.$$

Свинцовый аккумулятор:



Оксиды элементов в степени о

GeO	SnO	PbO
т.субл. 770°C черный	т.пл. 1040°C черный	т.пл. 886°C красный (α) желтый (β)

GeO неустойчив и диспропорционирует:

$$2\ GeO \rightleftarrows Ge + GeO_2$$

SnO амфотерен, является восстановителем. Известен в нескольких модификациях. Наиболее распространенная (сине-черная) образуется по реакции):

$$SnCl_2 + 2\ NH_3 + H_2O \xrightarrow{-(t,\ \text{атмосфера}\ CO_2)} SnO\downarrow + 2\ NH_4Cl.$$

PbO образует две модификации: красную тетрагональную (глет), устойчивую при комнатной температуре и желтую ромбическую (массикот), стабильную выше 488 °C.

Проявляет основной характер. Восстановителем почти не является.

Глёт

Массикот

Смешанные оксиды свинца

Pb_2O_3 ($Pb^{+2}O \cdot Pb^{+4}O_2$) – черный

Pb_3O_4 ($2\ Pb^{+2}O \cdot Pb^{+4}O_2$) – свинцовый сурик, красный.

$$3\ Pb + 2\ O_2 \xrightarrow{-(500\ ^\circ C)} Pb_3O_4$$

$$3\ PbO_2 \xrightarrow{-(300-500\ ^\circ C)} Pb_3O_4 + O_2.$$

«Разделение» степеней окисления свинца:

$$Pb_3O_4 + 4\ HNO_3 \rightarrow 2\ Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2\ H_2O$$

$$Pb_3O_4 + 8\ CH_3COOH_{\text{ледяная}} \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 + Pb(CH_3COO)_4 + 4\ H_2O.$$

Окислитель благодаря наличию Pb^{+4}:

$$Pb_3O_4 + 8\ HCl_{\text{конц}} \rightarrow 3\ PbCl_2 + Cl_2 + 4\ H_2O.$$

Соли Sn(II)

Сильно гидролизованы, образуется мутный раствор из-за образования основных солей:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows (SnOH)Cl + HCl.$$

Являются сильными восстановителями:

$$SnCl_2 + 2\ HgCl_2 \rightarrow SnCl_4\ (условно) + Hg_2Cl_2$$

$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg$$

$$2\ H[AuCl_4] + 3\ SnCl_2 + 4\ HCl \rightarrow 2\ Au\downarrow + 3\ H_2[SnCl_6]$$

$10\ SnCl_2 + 4\ KMnO_4 + 16\ H_2SO_4 \rightarrow 5\ SnCl_4 + 5\ Sn(SO_4)_2 + 4\ MnSO_4 + 2\ K_2SO_4 + 16\ H_2O.$

$3\ Na[Sn(OH)_3] + 2\ Bi(NO_3)_3 + 9\ NaOH \rightarrow 2\ Bi\downarrow + 3\ Na_2[Sn(OH)_6] + 6\ NaNO_3.$

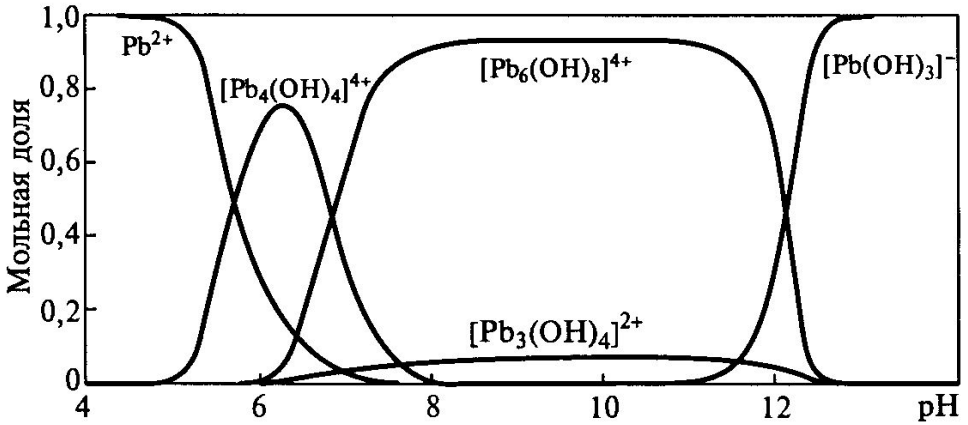
Соли свинца (II)

Малорастворимы, из простых солей растворимы только нитрат, перхлорат и ацетат. $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3 H_2O$ − свинцовый сахар.

Галогениды свинца ($PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2) нерастворимы в холодной воде, но растворимы в горячей. PbI_2 – желтый (золотой дождь):

$$Pb(CH_3COO)_2 + 2\ KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2\ CH_3COOK.$$

Растворимые соли свинца сильно



0,1 М перхлорат свинца

Окисление хлорида свинца до Pb^{+4}:

$$PbCl_2 + Cl_2 + 2\ NH_4Cl \xrightarrow{-(HCl_{конц})} (NH_4)_2[PbCl_6]\downarrow$$

$$(NH_4)_2[PbCl_6]\downarrow + H_2SO_4 \xrightarrow{-(0\ °C)} PbCl_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\ HCl.$$

Свинцовые белила $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

$$3Pb(OH)(CH_3COO) + 2CO_2 + 3NH_3 + H_2O = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2\downarrow + 3CH_3COONH_4$$

Сульфиды элементов подгруппы германия

Степень окисления +4

GeS_2	SnS_2
бесцветный	желтый
т.возг. 840°C	т.разл. 522°C

$Pb^{+4}S_2$ не существует.

Получение: 1) из простых веществ;

2) осаждение сероводородом из кислых растворов.

$$H_2[SnCl_6] + 2\ H_2S \rightarrow SnS_2\downarrow + 6\ HCl.$$

Кислотный характер сульфидов:

Образование тиосолей: $SnS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$

Разрушение тиосолей: $(NH_4)_2SnS_3 + 2\ HCl \rightarrow [H_2SnS_3] + 2\ NH_4Cl \rightarrow SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2\ NH_4Cl$.

Взаимодействие с щелочами в водном растворе: $3\ SnS_2 + 6\ NaOH \rightarrow 2\ Na_2SnS_3 + Na_2[Sn(OH)_6]$.

Образование тиосолей в твердой фазе: $SnO_2 + 4\ S + 2\ Na_2CO_3 \xrightarrow{-(t)} Na_2SnS_3 + Na_2SO_4 + 2\ CO_2$.

Окисление S^{-2}: $SnS_2 + 16\ HNO_{3конц} \xrightarrow{-(t)} SnO_2 \cdot nH_2O + 2\ H_2SO_4 + 16\ NO_2 + (6-n)\ H_2O$.

Сульфиды +2

GeS	SnS	PbS
красный	коричневый	черный
т.пл. 665°C	т.пл. 881°C	т.пл. 1077°C

Получение – осаждение из кислых растворов:

$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS\downarrow + 2\ HCl$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2\ CH_3COOH.$$

GeS, SnS растворяются в дисульфидах щелочных металлов и аммония. PbS такой реакции не дает из-за основного характера.

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3.$$

Окисление:

$$SnS + 10\ HNO_{3конц} \rightarrow SnO_2 \cdot nH_2O + H_2SO_4 + 10\ NO_2 + (4-n)H_2O$$

$$PbS + 4\ H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4\ H_2O.$$

Применение германия, олова и свинца

Ge: полупроводники, ИК-оптика

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

SnO_2: пигмент, сенсоры, прозрачные проводники

Pb: пигменты, свинцовые аккумуляторы