

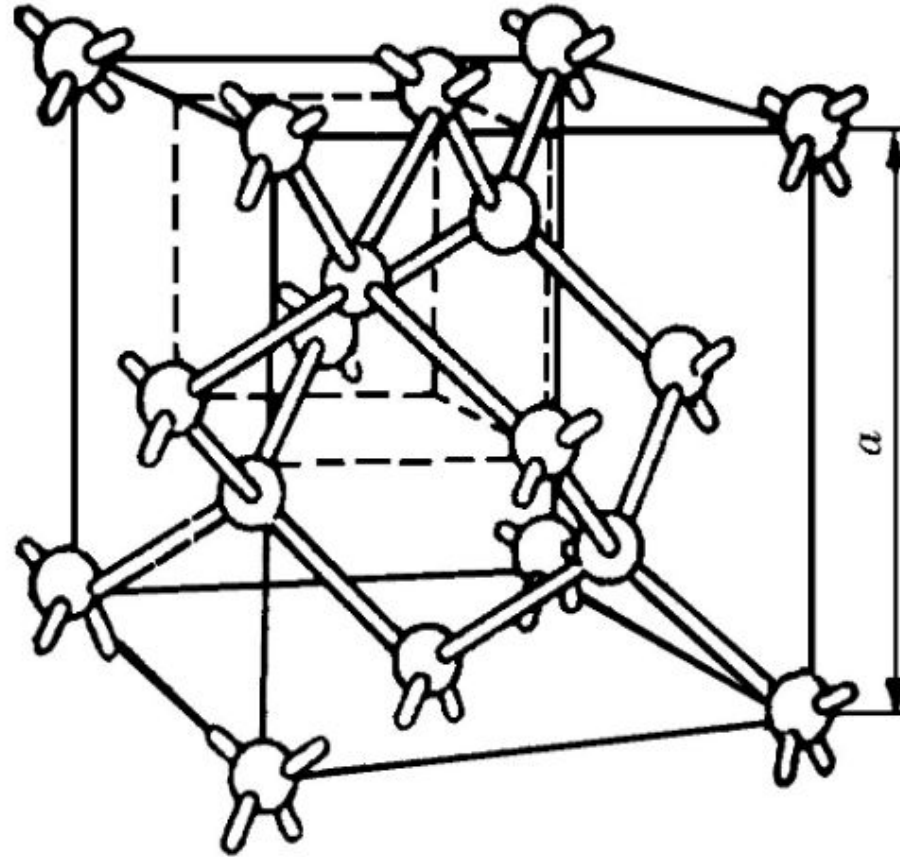
# Кремний. Германий, олово, свинец

Лекция № 6

# Физические свойства кремния

Si

|             |                  |
|-------------|------------------|
| Т.пл. (°C)  | 1420             |
| Т.кип. (°C) | 3280             |
| Аллотропия  | структура алмаза |



|                        |       |
|------------------------|-------|
| $\Delta G_{\text{св}}$ | Si-Si |
| кДж/моль               | 236   |
|                        | Si=Si |
|                        | 310   |

$$a = 0,54307 \text{ нм.}$$

Полупроводник.

|            |      |
|------------|------|
| $E_g$ (эВ) | 1.12 |
|------------|------|



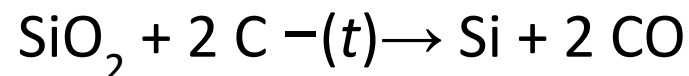
# Нахождение в природе, получение

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

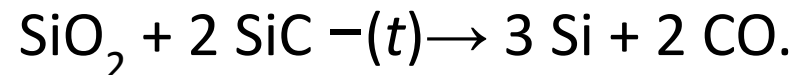
Кварц – одна из модификаций диоксида кремния.



Получение кремния из кварца.

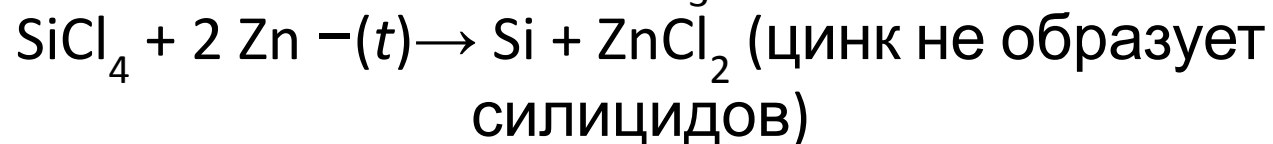


(SiO<sub>2</sub> надо брать в избытке во избежание образования SiC)



Для получения ферросилиция восстановление проводят в присутствии железного лома.

Кремний высокой чистоты получают из SiCl<sub>4</sub> или



SiCl<sub>4</sub> очищают фракционной перегонкой.

Альтернативный способ получения особо чистого кремния SiI<sub>4</sub>  $\xrightarrow{(t, \text{вольфрамовая нить})}$  Si + 2 I<sub>2</sub>.

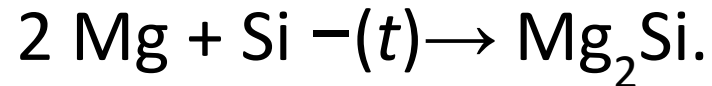
# Химические свойства кремния

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

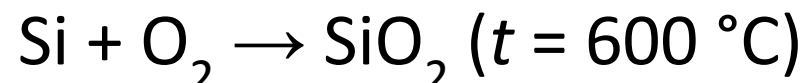
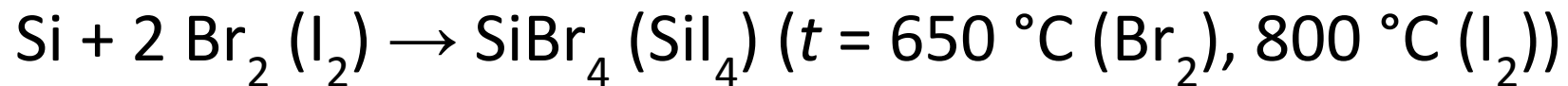
Возможна реализация координационного числа 6.

## 1. Образование силицидов с активными металлами

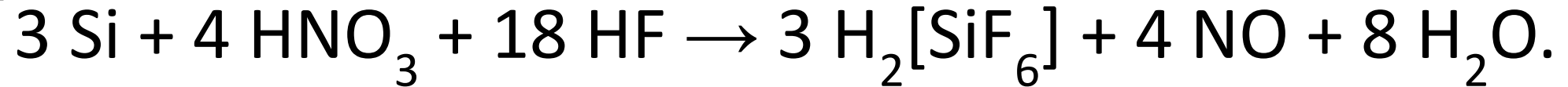
Силициды образуют щелочные металлы, металлы 2 группы, многие *d* и *f*-элементы. *p*-элементы и Be, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, силициды не образуют.



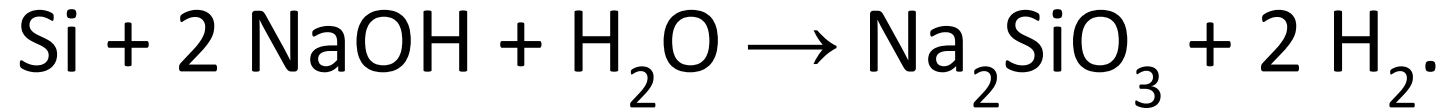
2. Взаимодействие с неметаллами (галогенами, кислородом, S, P, N, B) при повышенных температурах:



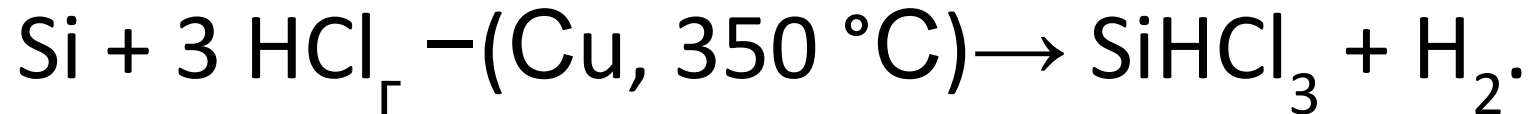
3. Кремний стоек в кислотах. Единственная кислотная смесь, в которой растворяется кремний,  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  +  $\text{HF}_{\text{конц}}$ :



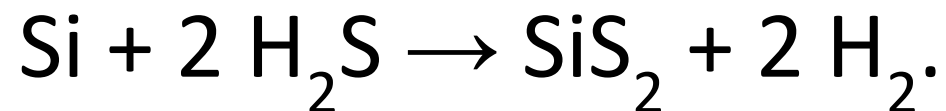
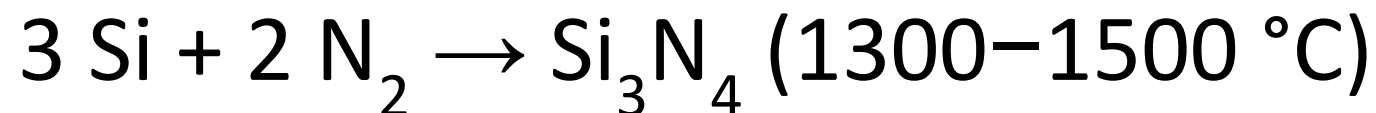
4. Кремний нестойк в растворах (расплавах) щелочей:



5. Кремний реагирует с хлороводородом:



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



# Силициды

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

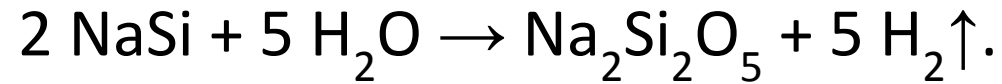
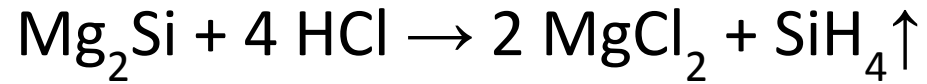
·Как и бориды и карбиды, формулы силицидов не могут быть выведены из «простых» представлений о валентности. Известны силициды состава  $M_6Si$ ,  $M_5Si$ ,  $M_4Si$ ,  $M_{15}Si_4$ ,  $M_3Si$ ,  $M_5Si_2$ ,  $M_2Si$ ,  $M_5Si_3$ ,  $M_3Si_2$ ,  $MSi$ ,  $M_2Si_3$ ,  $MSi_2$ ,  $MSi_3$ ,  $MSi_6$

·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. Прямой 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  $5 TiO_2 + 3 SiO_2 + 16 Mg \xrightarrow{(700^\circ C, 2 \text{ ч, в расплаве LiCl/KCl})} Ti_5Si_3 + 16 MgO$

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



В структуре NaSi, KSi, BaSi<sub>2</sub> присутствуют ионы Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>, изоструктурные молекуле белого фосфора P<sub>4</sub>.

Силициды переходных металлов являются металлами. Они менее реакционноспособны.

V<sub>3</sub>Si – сверхпроводник

ReSi – полупроводник

MoSi<sub>2</sub> – жаростойкий материал.

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





# кремнийсоединения (силаны, гидриды кремния)

Известны силаны  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  с разветвленными и неразветвленными цепями до  $n = 8$  и циклические силаны  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n = 5, 6$ ).

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.

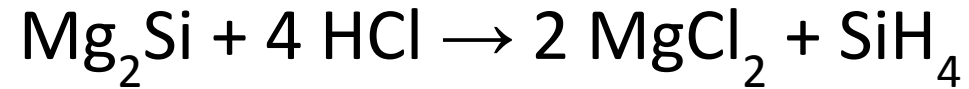
Термическая устойчивость силанов уменьшается с увеличением длины цепи:  $\text{SiH}_4$  устойчив в отсутствие окислителей,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  медленно разлагается (2,5 % за 8 месяцев), тетрасиланы  $\text{Si}_4\text{H}_{14}$  разлагаются значительно





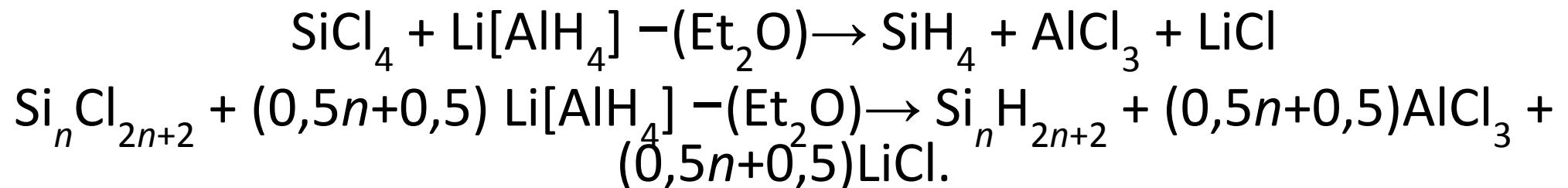
# Получение силанов

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



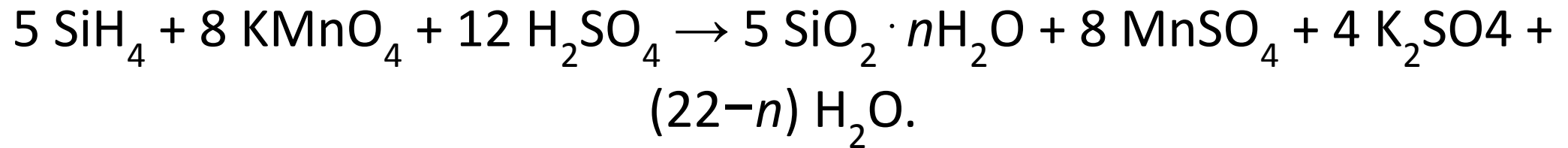
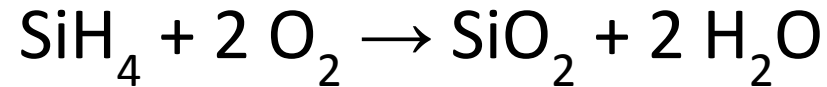
(образуется смесь силанов, они гидролизуются, выход мал, реакция хорошо подходит для демонстрационных опытов (см. выше, но не для синтеза...). Еще в 30-ые годы были сделаны попытки усовершенствовать методику: использовать неводные системы типа  $\text{NH}_4\text{Br}$  – жидкий аммиак и т.д., но, в целом, она сейчас не применяется.

2. Действие на соединения, содержащие  $\text{Si}^{\delta+}$ , реагентами, содержащими гидрид-ион ( $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{LiH}$  и т.д.) в эфирном растворе:



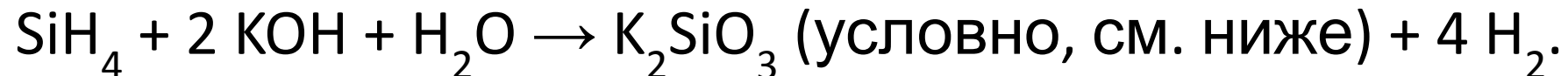
# Химические свойства силанов

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



Реакции с галогенами практически не используются.

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

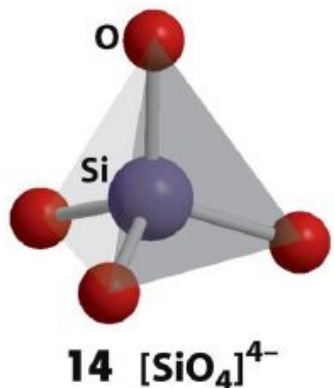
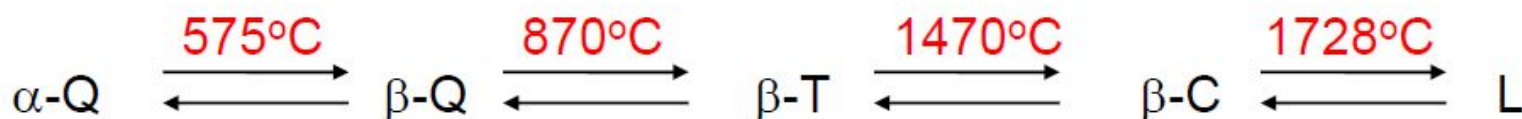


# Оксид кремния(IV)

Существует в виде полиморфных модификаций:

Отличаются способом сочленения тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ .

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

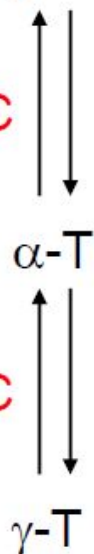


Structure 11.14  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry Fourth Edition  
© 2006 by D.J. Shaw, F.CA.ATA, L.L.O. Wilson, L.P. Rourke, M.T. Whittle and J.A. Wothers

$163^\circ\text{C}$

$230^\circ\text{C}$

$120^\circ\text{C}$



|                 | $d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ |  | $d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ |
|-----------------|------------------------------------|--|------------------------------------|
| W (волокнистый) | 1,97                               | $\beta$ -Кварц ( $600^\circ\text{C}$ ) | 2,533                              |
| Лешательерит    | 2,19                               | $\alpha$ -Кварц                        | 2,648                              |
| Стеклообразный  | 2,196                              | Козсит                                 | 2,911                              |
| Тридимит        | 2,265                              | Китит                                  | 3,010                              |
| Кристобаллит    | 2,334                              | СТИШОВИТ                               | 4,287                              |

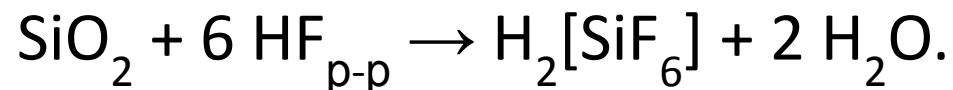
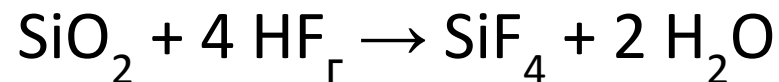
$d(\text{Si-O}) = 160 \text{ пм}$

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

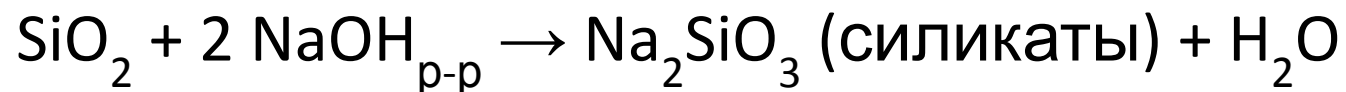
# Свойства диоксида кремния

Строго говоря, свойства зависят от модификации, но, в целом,  $\text{SiO}_2$  – достаточно инертное соединение.

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



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

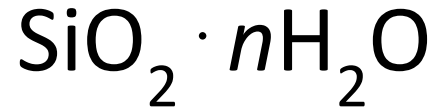


При высоких температурах:

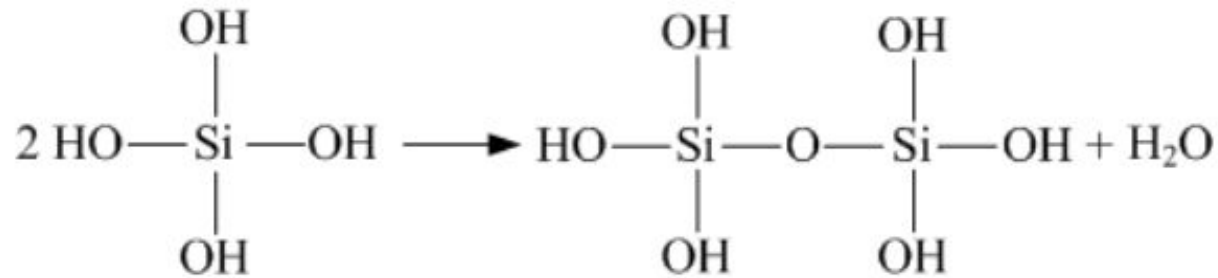
$\text{SiO}_2 + \text{Si} \text{ -(1300 } ^\circ\text{C, } 10^{-4} \text{ мм.рт.ст.)} \rightarrow 2 \text{SiO}$  (пары конденсируются в черно-коричневый порошок нестехиометрического состава).



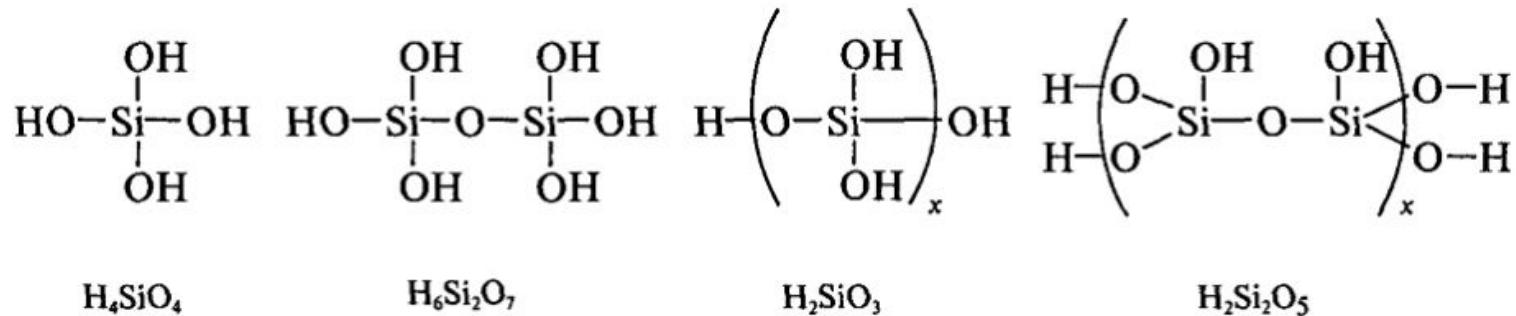
# Кремниевые кислоты



$\text{H}_4\text{SiO}_4$  – единственная мономерная форма кремниевых кислот.  
Устойчива только в очень разбавленных растворах (до  $10^{-4}$  М). При концентрировании происходят процессы поликонденсации:



$\text{H}_4\text{SiO}_4$  – слабая кислота  $K_{a1} \approx 10^{-10}$ ,  $K_{a2} \approx K_{a3} \approx 10^{-12}$ .

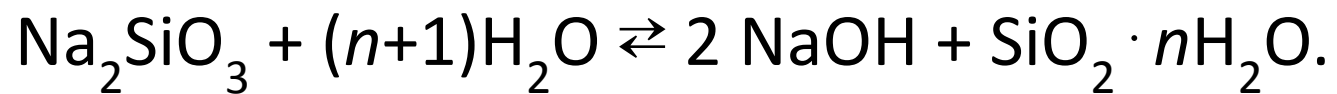


| Формула                              | $n^a$ | Название             | Растворимость в $\text{H}_2\text{O}$ (20 °С), моль · л <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------|-------|----------------------|--|
| $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$ | 2,5   | Пентагидрокремниевая | $2,9 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{H}_4\text{SiO}_4$             | 2     | Ортокремниевая       | $7 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$    | 1,5   | Пирокремниевая       | $9,6 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{H}_2\text{SiO}_3$             | 1     | Метакремниевая       | $10 \cdot 10^{-4}$   |
| $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$    | 0,5   | Дикремниевая         | $20 \cdot 10^{-4}$   |

<sup>a)</sup> Число молей  $\text{H}_2\text{O}$  на моль  $\text{SiO}_2$ , т.е.  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

# Силикаты. Силикагель

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



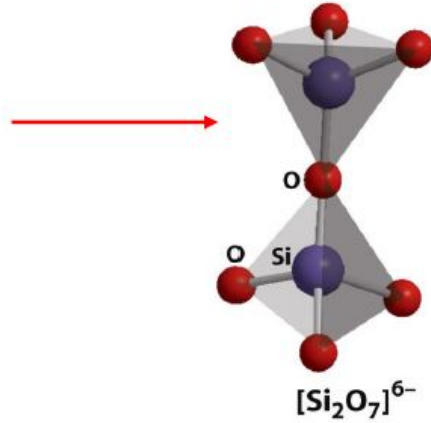
Однако фактически в растворе присутствует смесь полисиликатов. При подкислении полисиликатные анионы образуют коллоидные растворы (золи), при старении превращающиеся в гели поликремниевых кислот состава  $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$  переменного состава.

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

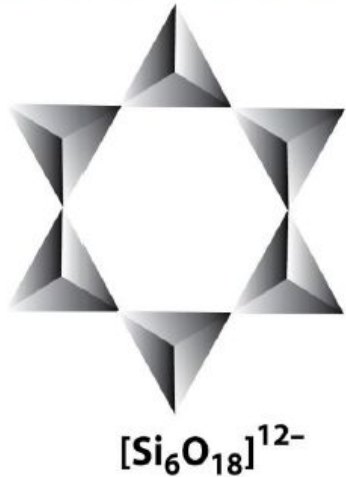


# Силикаты

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:

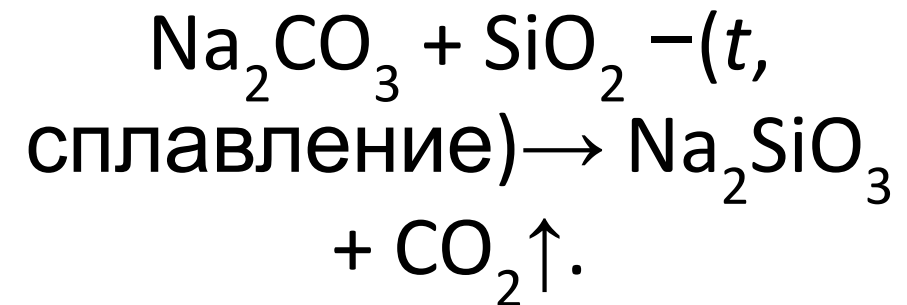
- 2 общие вершины  ${}^1_{\infty}[\text{SiO}_3]^{2-}$   
 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  (сподумен)



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

|               |  |                     |
|---------------|--|---------------------|
| Незосиликаты  | Дискретные $\{\text{SiO}_4\}$          | Нет общих атомов O  |
| Соросиликаты  | Дискретные $\{\text{Si}_2\text{O}_7\}$ | 1 атом O общий      |
| Циклосиликаты | Замкнутые кольца                       | } 2 атома O общие   |
| Иносиликаты   | Бесконечные цепи или ленты             |                     |
| Филлосиликаты | Бесконечные слои                       |                     |
| Тектосиликаты | Бесконечные трехмерные каркасы         | 3 атома O общие     |
|               |  | Все 4 атома O общие |

Получение:



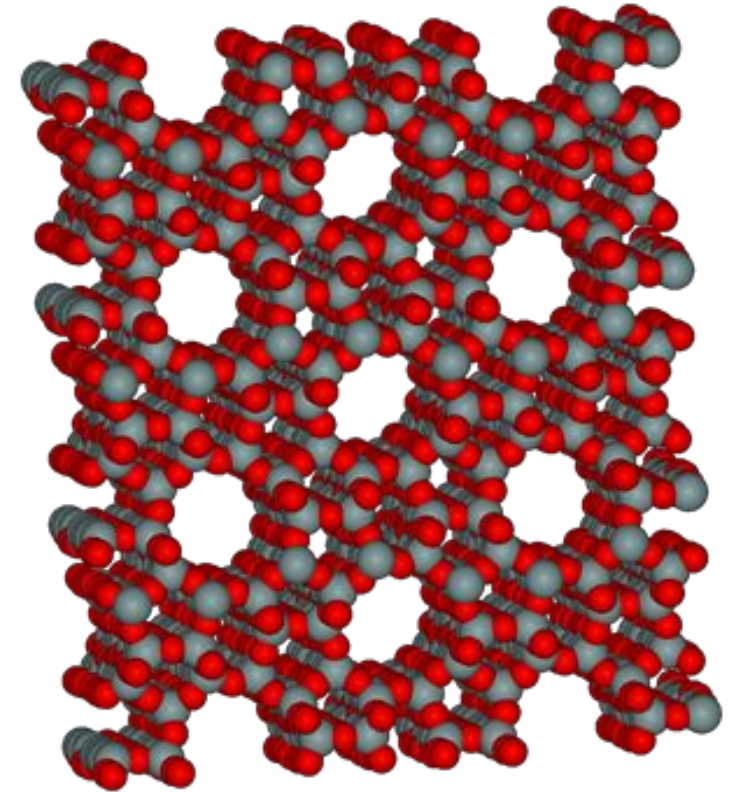


# Цеолиты

Алюмосиликатные материалы.

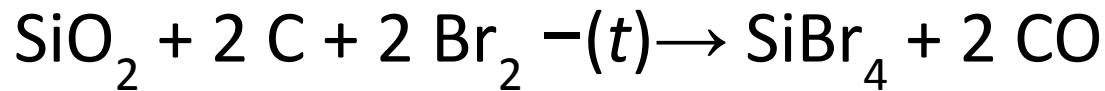
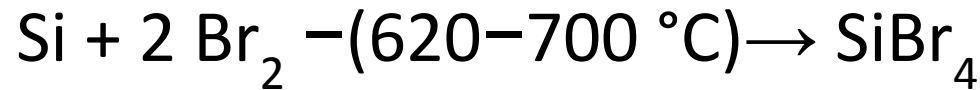
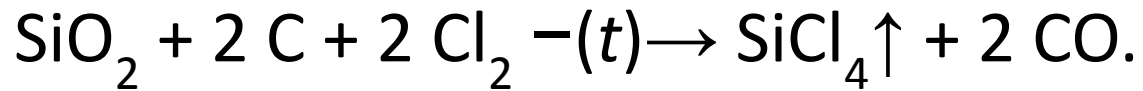
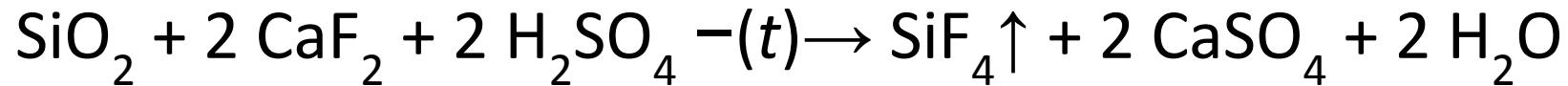
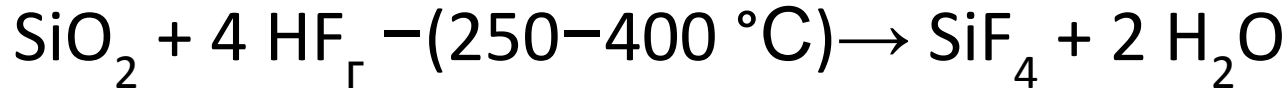
Структура цеолитов представлена тетраэдрами  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$ , объединенными в полиэдры так, что образуется система туннелей или пересекающихся каналов определенного размера. В пустотах располагаются катионы, компенсирующие заряд алюмосиликатных тетраэдров и молекулы воды.

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

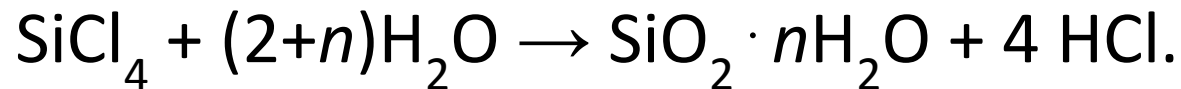


# Галогениды кремния

## Получение



В отличие от галогенидов углерода подвержены гидролизу:



Координационное число кремния может быть повышено до шести:



т.субл.  $-95^\circ\text{C}$



т.пл.  $-68^\circ\text{C}$

т.кип.  $57^\circ\text{C}$



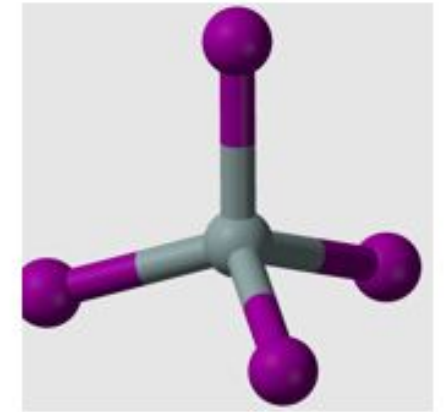
т.пл.  $5^\circ\text{C}$

т.кип.  $153^\circ\text{C}$



т.пл.  $122^\circ\text{C}$

т.кип.  $290^\circ\text{C}$

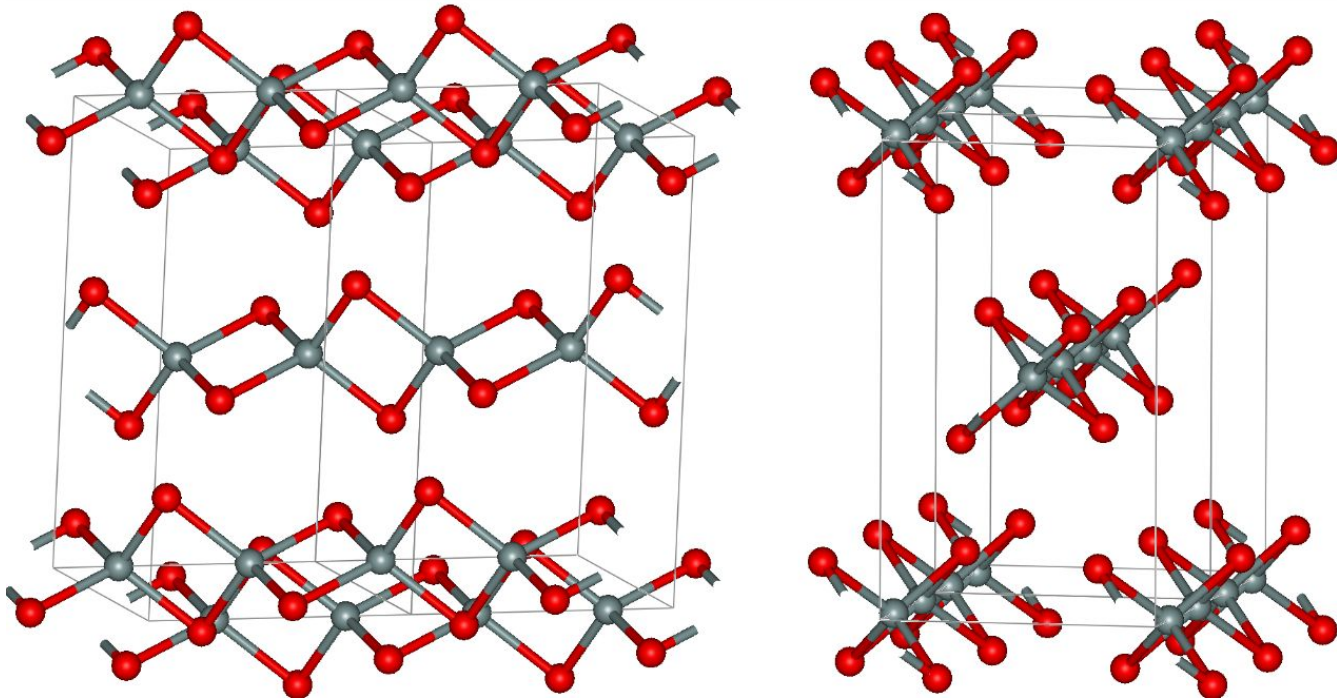
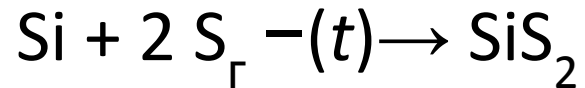


Тетраэдрические молекулы

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  – сильная двухосновная кислота.

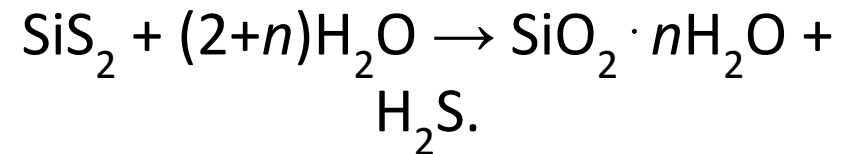
# Сульфид кремния

Кремний горит в парах серы:

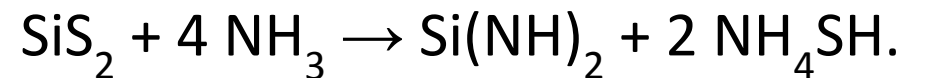


Не демонстрирует такое разнообразие структур, как  $\text{SiO}_2$ . Структура похожа на  $\text{W-SiO}_2$ .

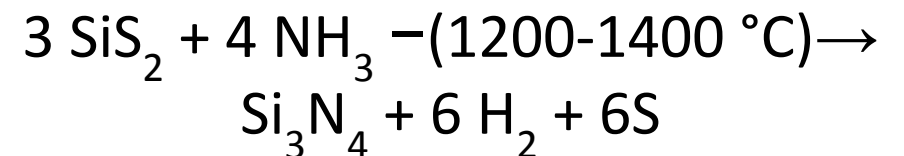
Гидролизуется водой:



Взаимодействует с жидким аммиаком с образованием имида:



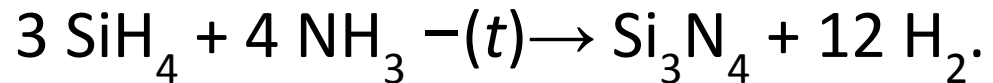
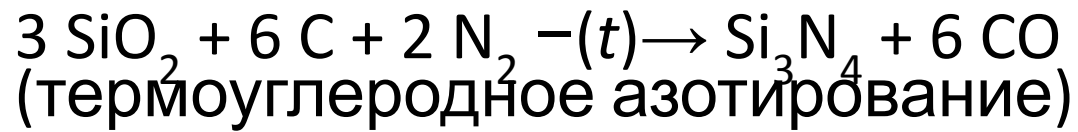
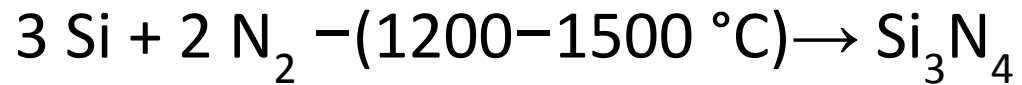
При высоких температурах образуется нитрид кремния:



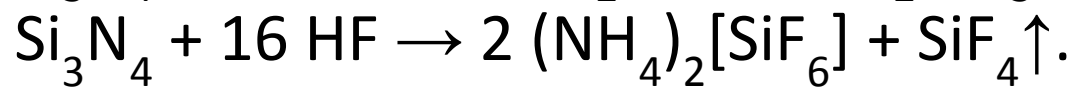
# Нитрид кремния

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

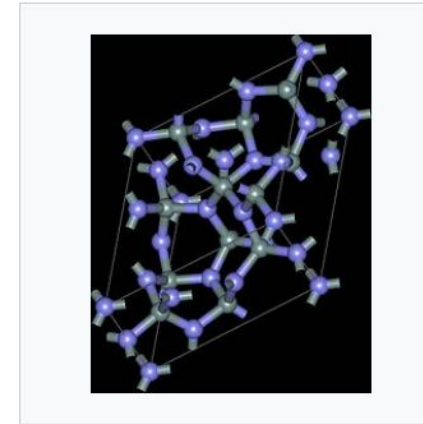
Получение:



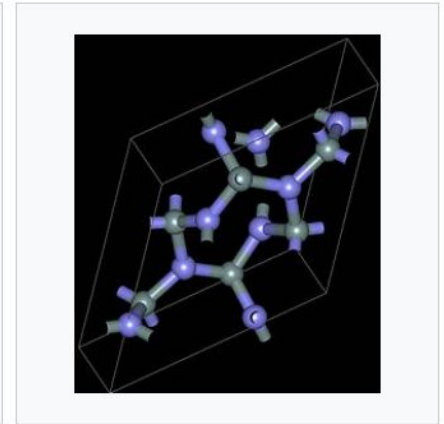
Реагирует только с расплавленными щелочами, концентрированными горячими растворами щелочей и горячей плавиковой кислотой:



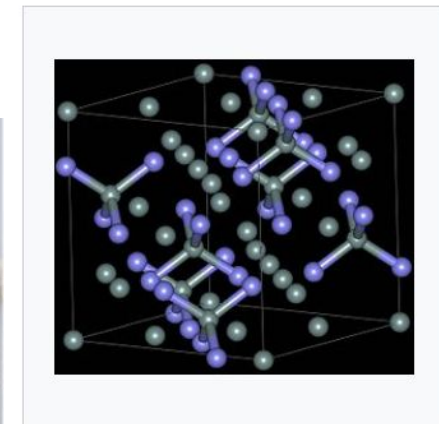
Несколько модификаций ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), отличающиеся способом сочленения тетраэдров  $\text{SiN}_4$ .



тригональная  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$



гексагональная  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$



кубическая  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$

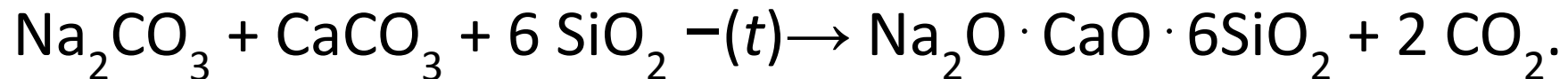


# Применение кремния и его соединений

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

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

Стекло – аморфный материал (переохлажденная жидкость). Можно получить очень быстрым охлаждением расплава SiO<sub>2</sub>, однако на практике применяют следующий способ:



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

Частичной заменой SiO<sub>2</sub> на B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают химически стойкое стекло.

Боросиликатное стекло – пирекс имеет повышенное содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

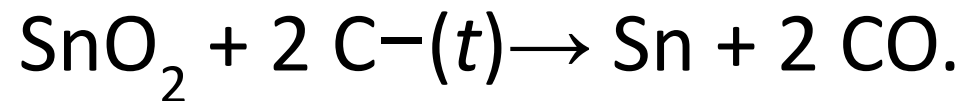
# Германий, олово, свинец. Нахождение в природе, получение

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:



Полученный металл очищают зонной плавкой.

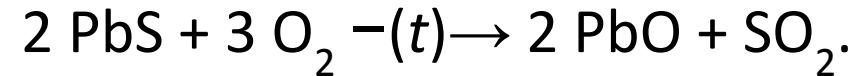
Содержание **олова** в земной коре  $1,5 \cdot 10^{-4}$  масс. %. Минерал олова – касситерит (оловянный камень).



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).

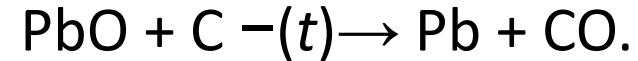


Для получения свинца галенит обжигают:



Образовавшийся при этом оксид

восстанавливают углем:





# 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.

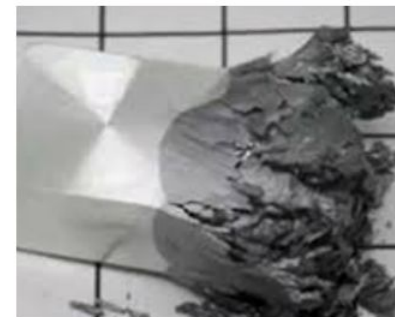
Олово существует в виде двух модификаций: белого тетрагонального  $\beta$ -олова, устойчивого при комнатной температуре. При понижении температуры оно превращается в  $\alpha$ -олово с кубической алмазной структурой и свойствами полупроводника (ширина запрещенной зоны 0,08 эВ, *оловянная чума*).

Свинец – ковкий низкоплавкий металл

Структура –  
гранецентрированная кубическая,  
 $a = 0,49389$  нм.



Германий



Олово

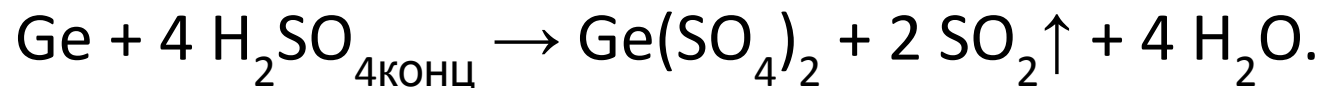
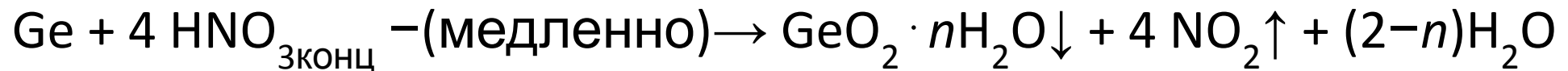
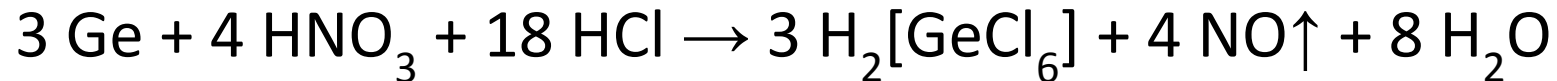


Свинец

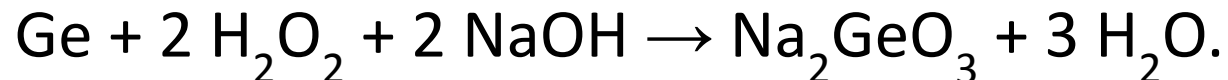
# Химические свойства Ge, Sn, Pb

- 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<sup>+2</sup> – восстановители. Для свинца, наоборот, более характерна степень окисления +2 (инертность 6s<sup>2</sup>-электронной пары). Соединения Pb<sup>+4</sup> – сильные окислители.

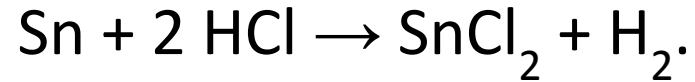
Германий реагирует только с кислотами-окислителями ( $E^\circ (\text{Ge}^{2+}/\text{Ge}) \approx 0 \text{ В (с.в.э.)}$ )



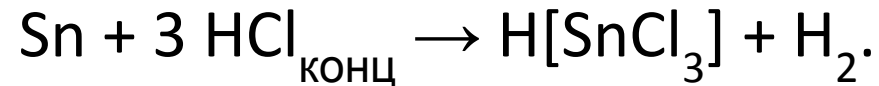
В растворах щелочей германий растворяется только в присутствии окислителя (пероксида водорода)



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



В концентрированной соляной кислоте растворение идет быстрее, образуется комплексное соединение ( $E^\circ[\text{SnCl}_3^-/\text{Sn}] = -0,19 \text{ В}$ ):

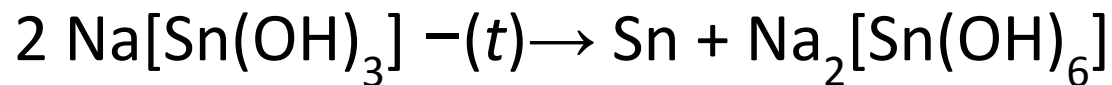


Из-за амфотерного характера соединений олово растворяется в растворах щелочей:

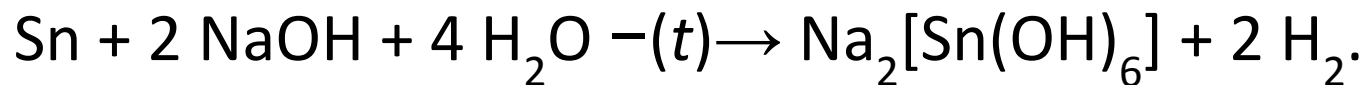


В горячих растворах происходит

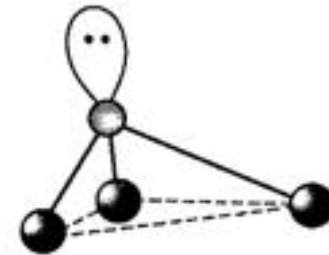
диспропорционирование  $\text{Sn}(\text{II})$



и продукты реакции другие:

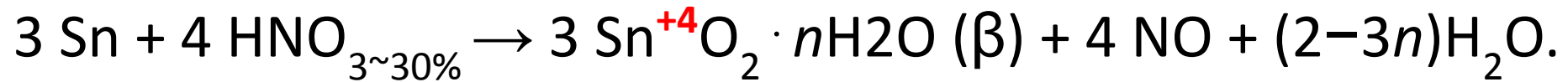
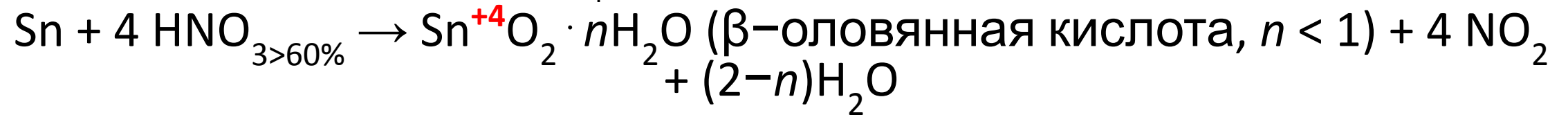


Координационное число  $\text{Sn}(\text{II})$  равно **трем** (одну из вершин тетраэдра занимает стереохимически активная  $5s^2$  электронная пара).

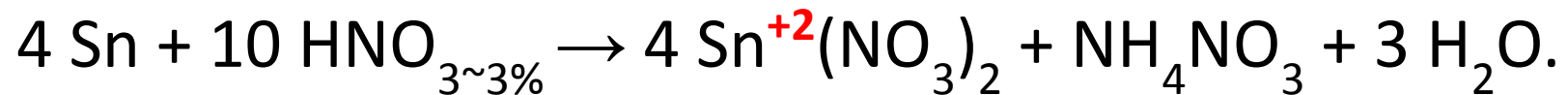


Координационное число  $\text{Sn}(\text{IV})$  равно **шести**.

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

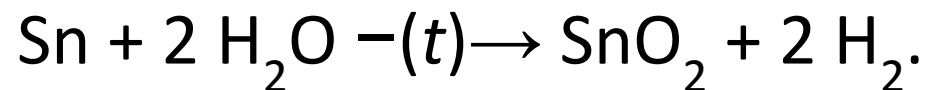


Очень разбавленная азотная кислота переводит олово в степень окисления +2:



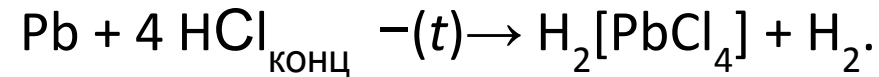
Олово реагирует с неметаллами:  $\text{Sn} + 2 \text{Br}_2 \rightarrow \text{SnBr}_4$ ,  $\text{Sn} + \text{O}_2 \xrightarrow{-(200^\circ \text{C})} \text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn} + 2 \text{S} \xrightarrow{-(440^\circ \text{C}, \text{NH}_4\text{Cl})} \text{SnS}_2$ .

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

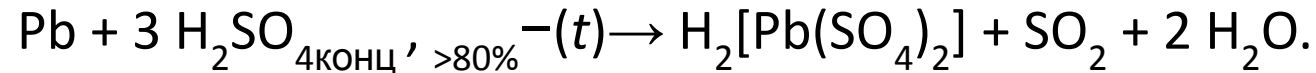


У Pb(II) мало растворимых солей (только нитрат, ацетат, фторборат). По этой причине свинец практически не растворяется в разбавленных HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, покрываясь пленкой нерастворимой соли.

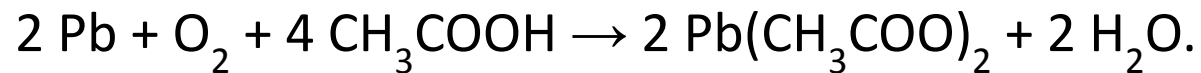
При повышении температуры растворимость PbCl<sub>2</sub> возрастает и реакция становится возможной:



Свинец растворяется и в горячей концентрированной серной кислоте:

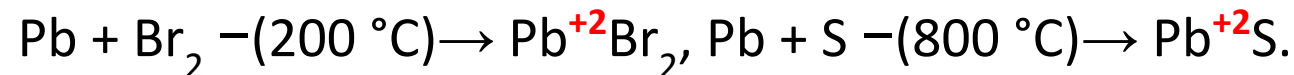


При обычных условиях свинец растворяется только в разбавленной азотной кислоте и в уксусной кислоте в присутствии кислорода воздуха:

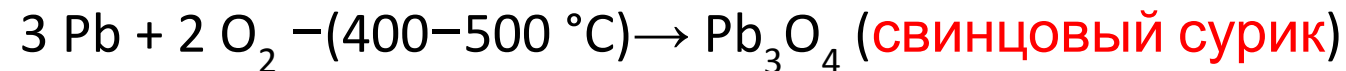


В растворах щелочей свинец почти не растворяется – реакция идет чрезвычайно медленно, амфотерность свинца выражена слабо (образуется Na<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>4</sub>]).

При повышенных температурах свинец реагирует с неметаллами, но, в отличие от олова, образуются соединения Pb<sup>+2</sup>:

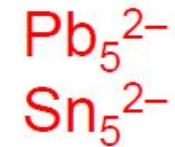
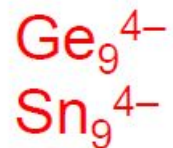
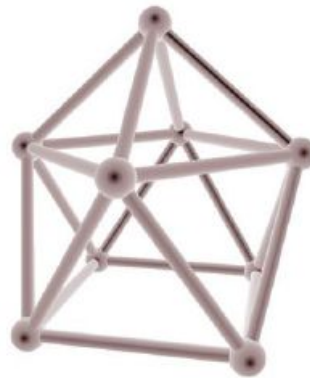
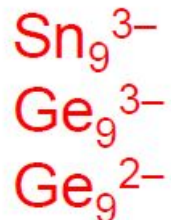
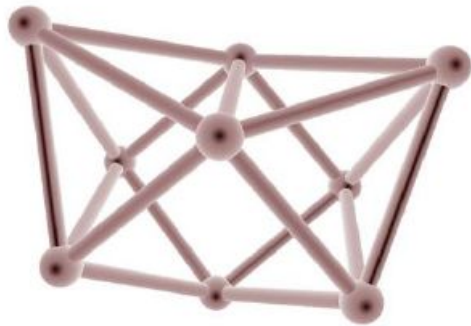
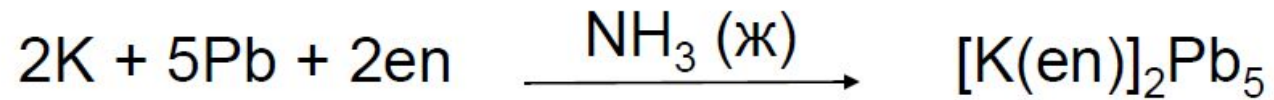


Продукты, образующиеся при взаимодействии с кислородом, зависят от температуры:



В реакциях с металлами характерно образование фаз Цинтля.

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



Анионы Цинтля

# Гидриды элементов подгруппы германия

Германий, подобно кремнию, образует германоводороды.

Гомологический ряд  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  существует до  $n = 10$ .

Моногерман  $\text{GeH}_4$ , газ ( $t_{\text{кип}} = -88\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\Delta_f H^\circ_{298,15} = 92$  кДж/моль, даже несколько более стабильное соединение, чем силан – он устойчив на воздухе в обычных условиях, не взаимодействует с водой.

Получение: 1)  $\text{Mg}_2\text{Ge} + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{GeH}_4\uparrow$ , 2)  $\text{GeO}_2 + \text{Na}[\text{BH}_4]$  (водный раствор)  $\rightarrow \text{GeH}_4\uparrow + \text{NaBO}_2$ , 3)  $\text{GeCl}_4 + \text{Li}[\text{AlH}_4] - (\text{Et}_2\text{O}) \rightarrow \text{GeH}_4\uparrow + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$ .

Станнан  $\text{SnH}_4$ , газ, чрезвычайно токсичен,  $t_{\text{кип}} = -52\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298,15} = 136$  кДж/моль. На воздухе воспламеняется.

Получение: 1)  $\text{SnCl}_2 + 3\text{Mg} + 4\text{HCl} \rightarrow \text{SnH}_4\uparrow + 3\text{MgCl}_2$ , 2)  $\text{SnCl}_4 + \text{Li}[\text{AlH}_4] - (\text{Et}_2\text{O}) \rightarrow \text{SnH}_4\uparrow + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$ .

**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<sub>2</sub> является сильным окислителем.

| GeO <sub>2</sub> | SnO <sub>2</sub> | PbO <sub>2</sub>           |
|------------------|------------------|----------------------------|
| т.пл. 1116°C     | т.пл. 1360°C     | т.пл. 280°C                |
| бесцветный       | бесцветный       | (разложение)<br>коричневый |

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)

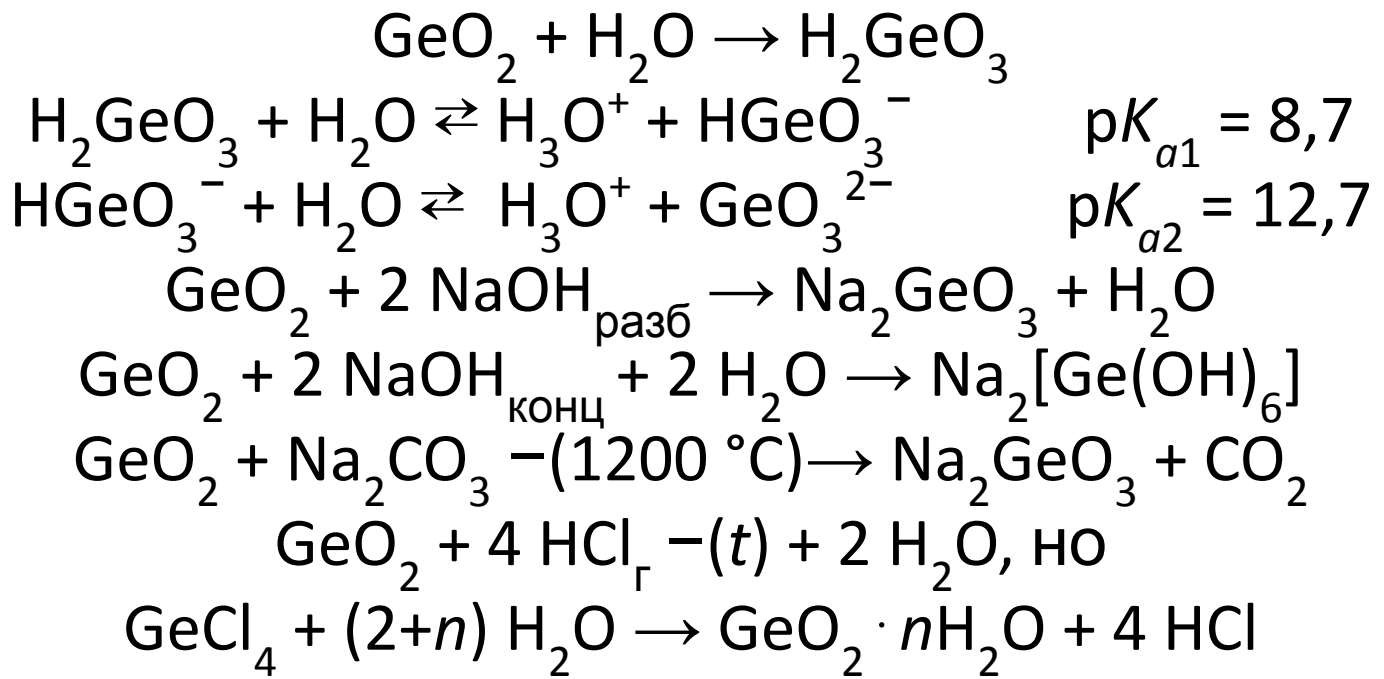
GeO<sub>2</sub> существует в виде нескольких модификаций:

*Гексагональный* β-GeO<sub>2</sub> имеет такую же структуру как α-кварц, германий имеет координационное число 4. Химически он более активен, чем тетрагональный α-GeO<sub>2</sub>.

*Тетрагональный* α-GeO<sub>2</sub> имеет структуру типа SnO<sub>2</sub>, подобен стишовиту (модификации SiO<sub>2</sub> высокого давления, германий имеет координационное число 6).

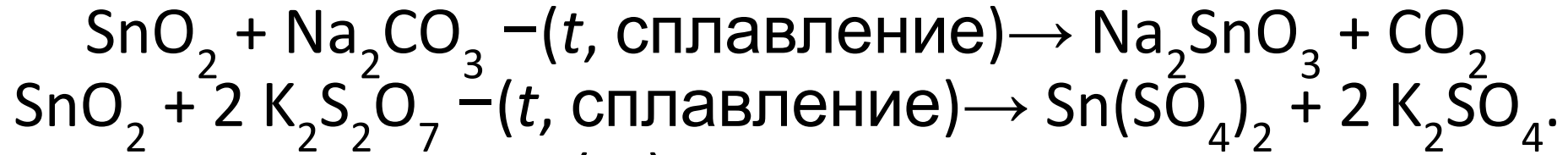
*Аморфный* GeO<sub>2</sub> похож на кварцевое стекло, состоит из слегка искажённых тетраэдров с атомом германия в центре.

Для оксида германия(IV) характерно преобладание кислотных свойств.

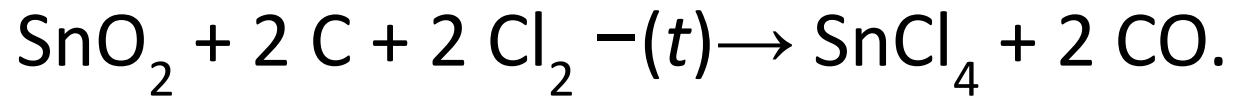


$\text{SnO}_2$  – оловянный камень. Малореакционноспособное соединение.

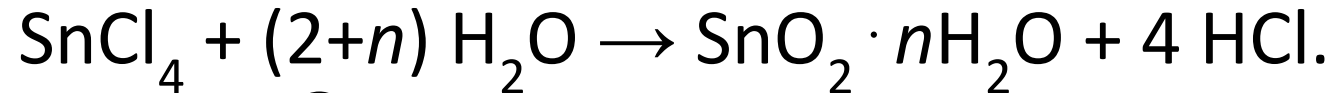
Пути перевода в растворимое состояние:



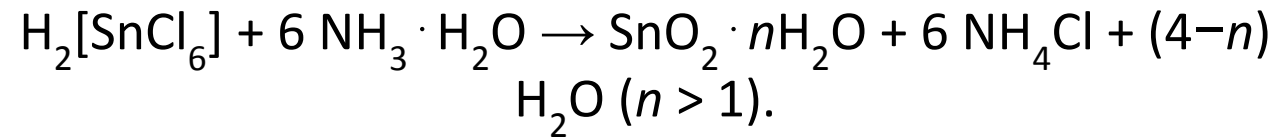
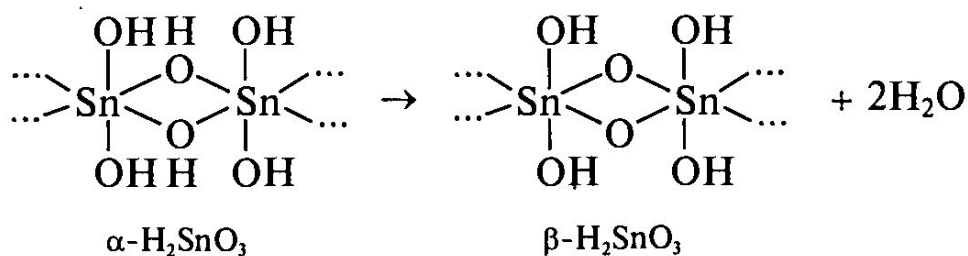
Получение хлорида олова(IV) – оловянного масла



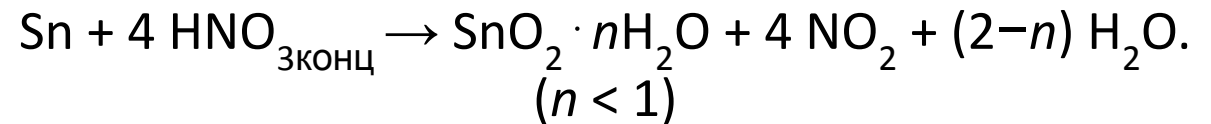
$\text{SnCl}_4$  «дымит» на воздухе:



Оловянные кислоты:



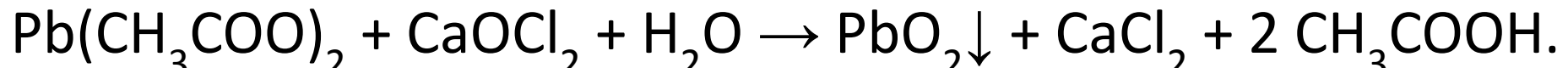
$\beta$ -оловянная кислота:



Со временем  $\alpha$ -оловянная кислота «стареет», отщепляя воду и превращаясь в менее реакционноспособную  $\beta$ -форму.

$\text{PbO}_2$ , в отличие от  $\text{SnO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , является сильным окислителем.

Получение:

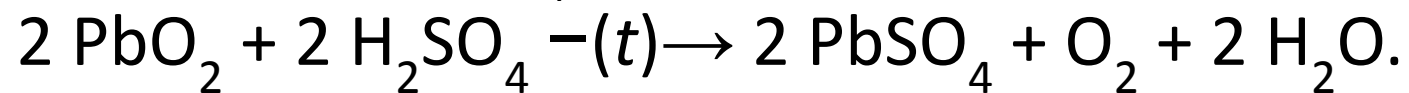
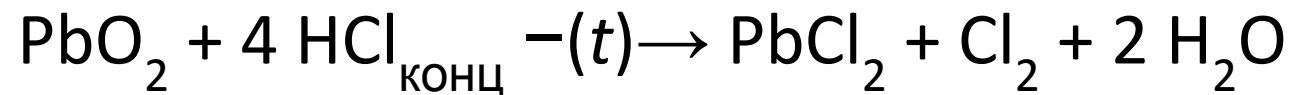
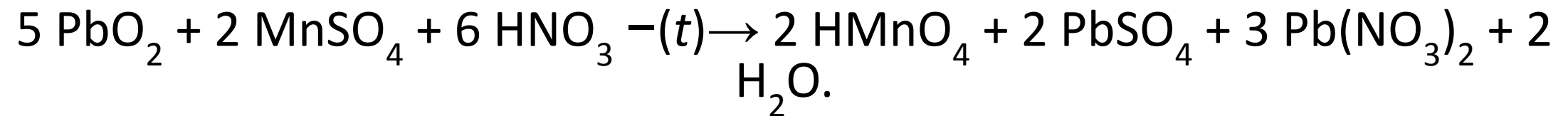


Электрохимическое окисление в растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $\beta$ -модификация):

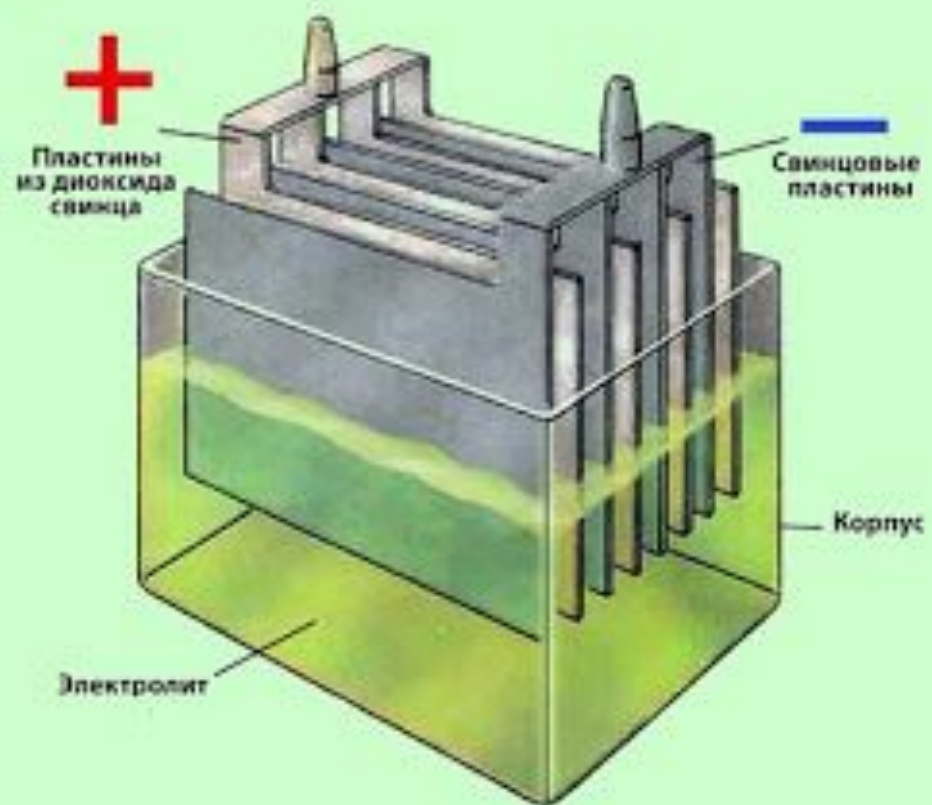
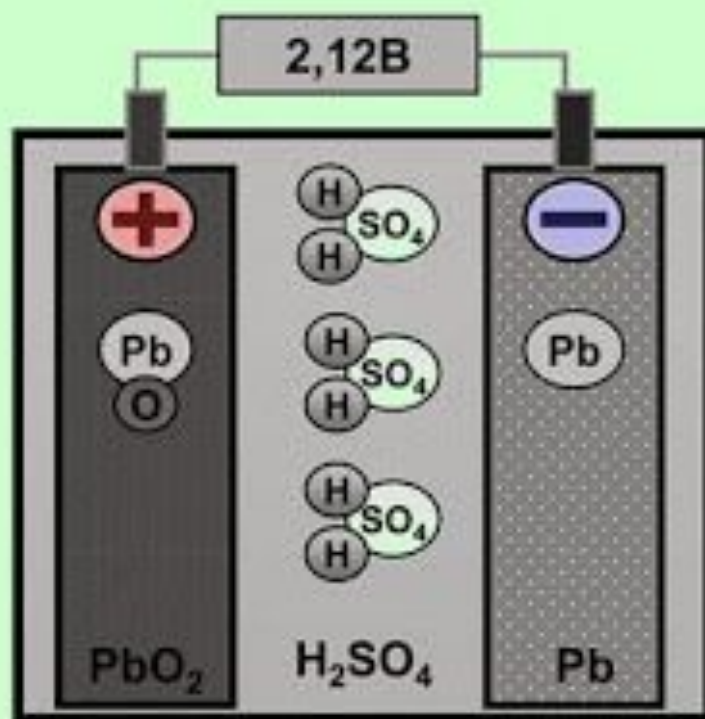
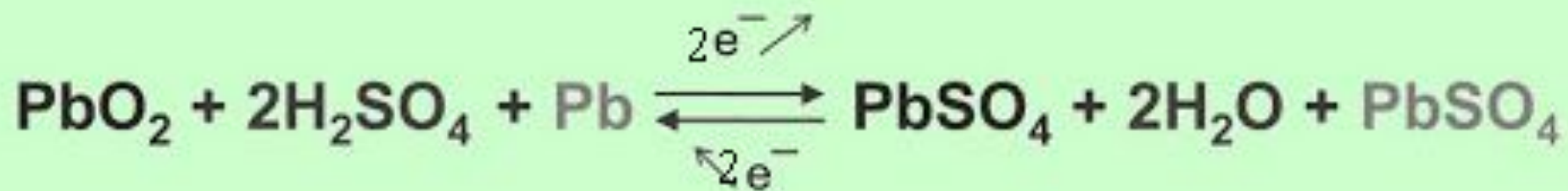


Для получения  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  проводят электролиз горячего раствора плюмбита  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ .

$\text{PbO}_2$  является сильным окислителем ( $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,449 \text{ В (с. в.э.)}$ ,  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1.685 \text{ В (с.в.э.)}$ ):



# Свинцовый аккумулятор:



# Оксиды элементов в степени

O

GeO

т.субл. 770°C

черный

SnO

т.пл. 1040°C

черный

PbO

т.пл. 886°C

красный (α)  
желтый (β)

GeO неустойчив и диспропорционирует:



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



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

Проявляет основной характер. Восстановителем почти не является.



Глёт

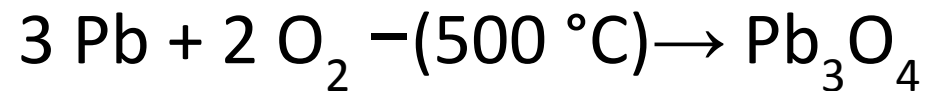


Массикот

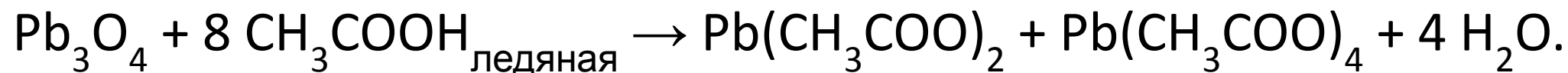
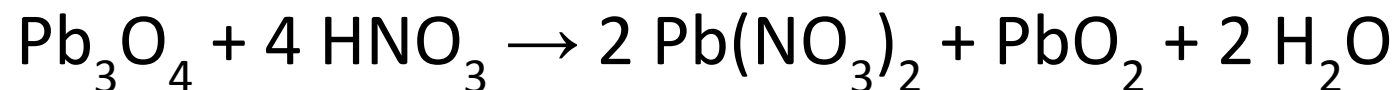
# Смешанные оксиды свинца

$\text{Pb}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pb}^{+2}\text{O} \cdot \text{Pb}^{+4}\text{O}_2$ ) – черный

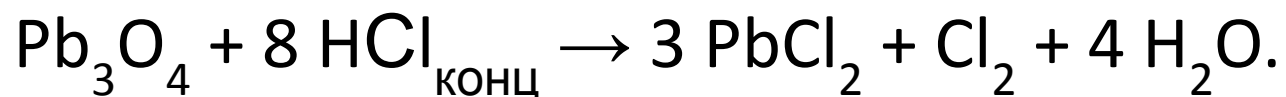
$\text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $2 \text{Pb}^{+2}\text{O} \cdot \text{Pb}^{+4}\text{O}_2$ ) – свинцовый сурик, красный.



«Разделение» степеней окисления свинца:



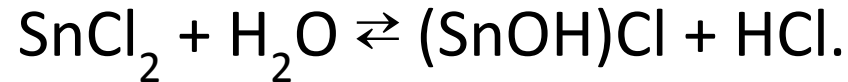
Окислитель благодаря наличию  $\text{Pb}^{+4}$ :



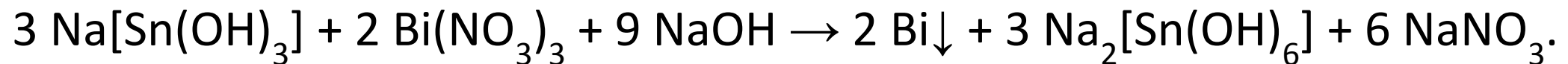
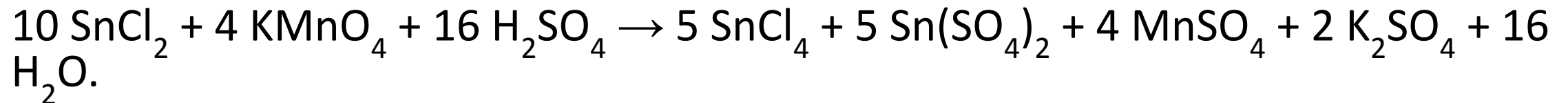
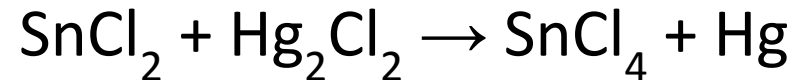


# Соли Sn(II)

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



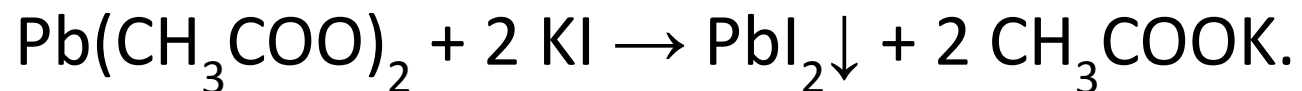
Являются сильными восстановителями:



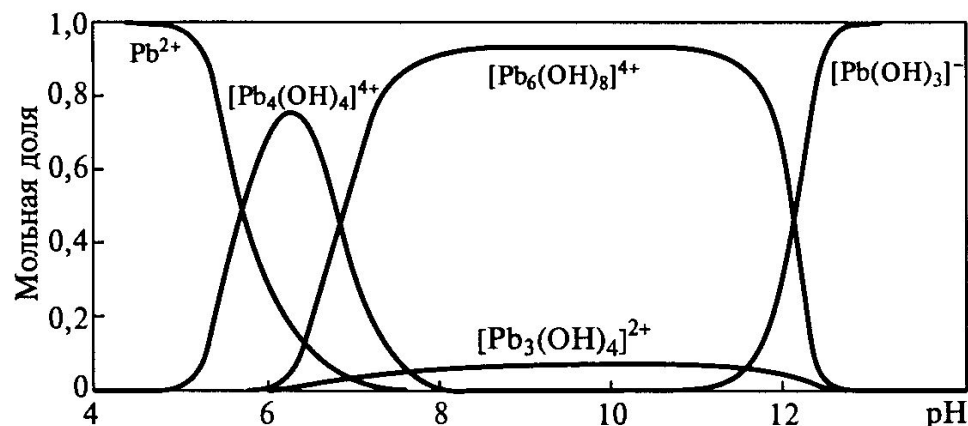
# Соли свинца (II)

Малорастворимы, из простых солей растворимы только нитрат, перхлорат и ацетат.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  – свинцовый сахар.

Галогениды свинца ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ) нерастворимы в холодной воде, но растворимы в горячей.  $\text{PbI}_2$  – желтый (золотой дождь):

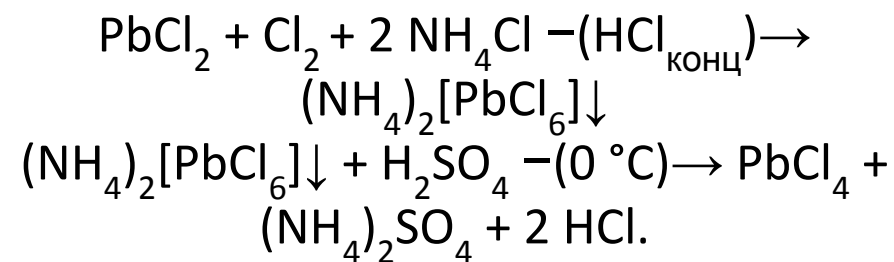


*Растворимые соли свинца сильно*

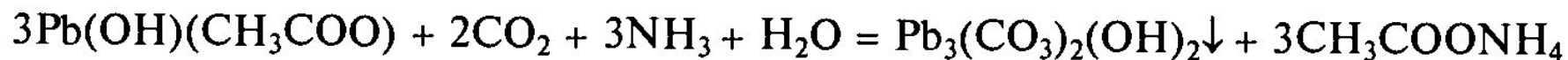


0,1 М  
перхлорат  
свинца

Окисление хлорида свинца до  $\text{Pb}^{+4}$ :



*Свинцовые белила*  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$



# Сульфиды элементов подгруппы германия

Степень окисления +4



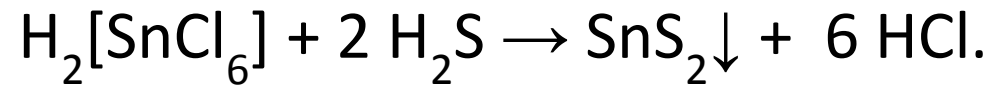
бесцветный  
т.возг. 840°C

желтый  
т.разл. 522°C

Pb<sup>+4</sup>S<sub>2</sub> не существует.

Получение: 1) из простых веществ;

2) осаждение сероводородом из кислых растворов.



## Кислотный характер сульфидов:

Образование тиосолей:  $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$

Разрушение тиосолей:  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow [\text{H}_2\text{SnS}_3] + 2 \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{SnS}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 2 \text{NH}_4\text{Cl}.$

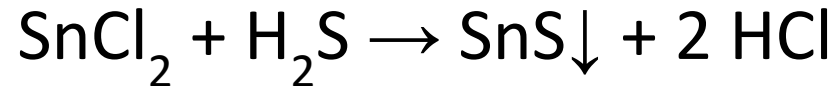
Взаимодействие с щелочами в водном растворе:  $3 \text{SnS}_2 + 6 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SnS}_3 + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6].$

Образование тиосолей в твердой фазе:  $\text{SnO}_2 + 4 \text{S} + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{(t)} \text{Na}_2\text{SnS}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CO}_2.$

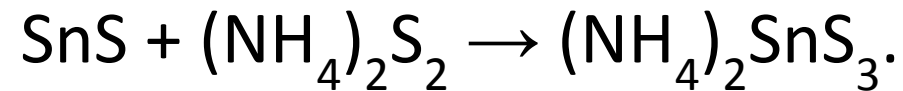
**Окисление S<sup>-2</sup>:**  $\text{SnS}_2 + 16 \text{HNO}_{3\text{конц}} \xrightarrow{(t)} \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 16 \text{NO}_2 + (6-n) \text{H}_2\text{O}.$

|             | GeS                    | SnS                       | PbS                    |
|-------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| Сульфиды +2 | красный<br>т.пл. 665°C | коричневый<br>т.пл. 881°C | черный<br>т.пл. 1077°C |

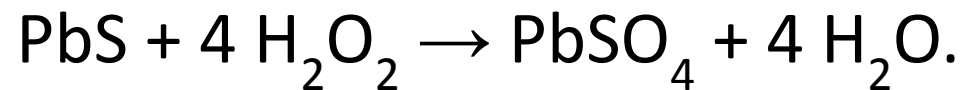
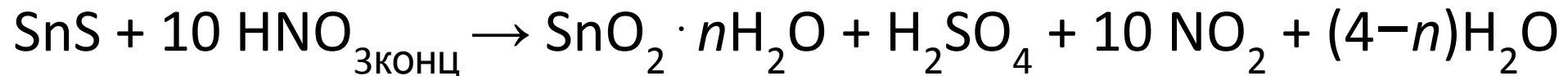
Получение – осаждение из кислых растворов:



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



Окисление:



# Применение германия, олова и свинца

**Ge**: полупроводники, ИК-оптика

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

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

**Pb**: пигменты, свинцовые аккумуляторы