

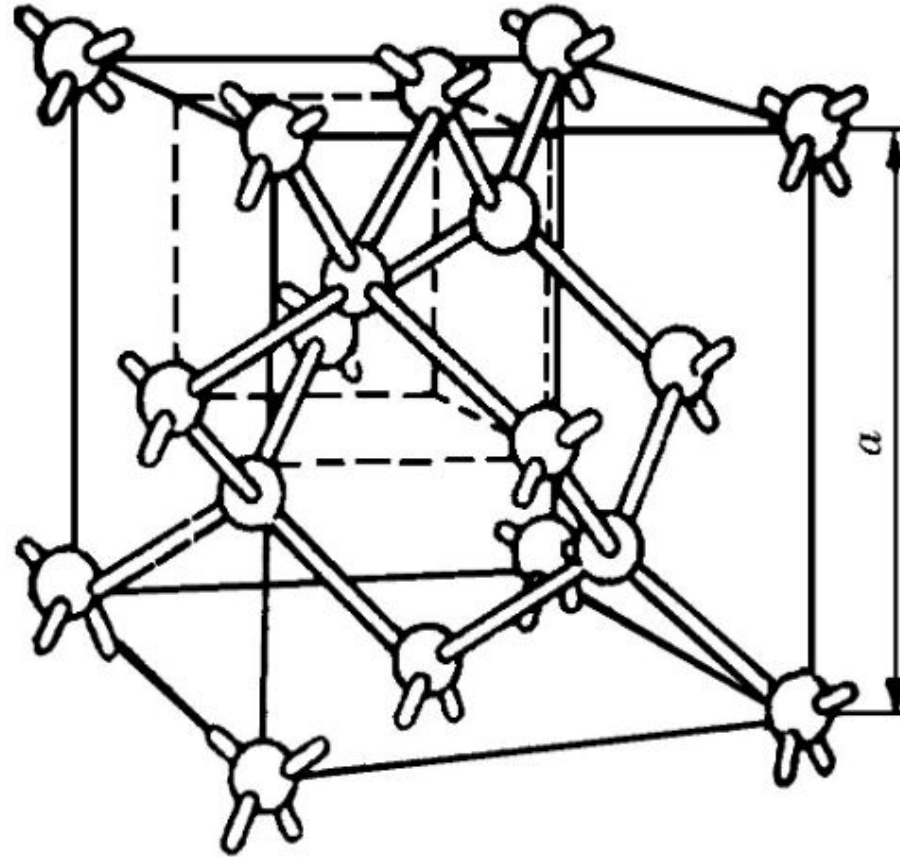
Кремний. Германий, олово, свинец

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
------------	------



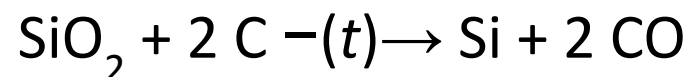
Нахождение в природе, получение

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

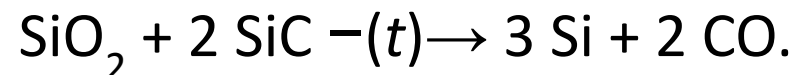
Кварц – одна из модификаций диоксида кремния.



Получение кремния из кварца.

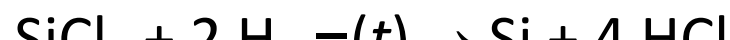
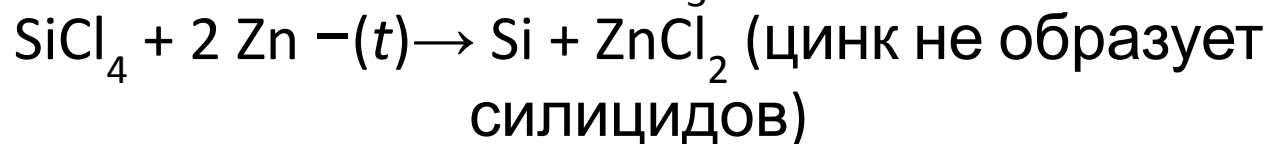


(SiO₂ надо брать в избытке во избежание образования SiC)



Для получения ферросилиция восстановление проводят в присутствии железного лома.

Кремний высокой чистоты получают из SiCl₄ или



SiCl₄ очищают фракционной перегонкой.

Альтернативный способ получения особо чистого кремния SiI₄ $\xrightarrow{(t, \text{вольфрамовая нить})}$ Si + 2 I₂.

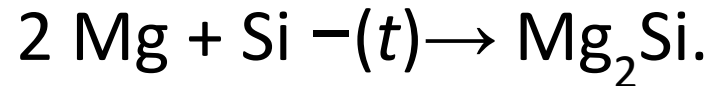
Химические свойства кремния

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

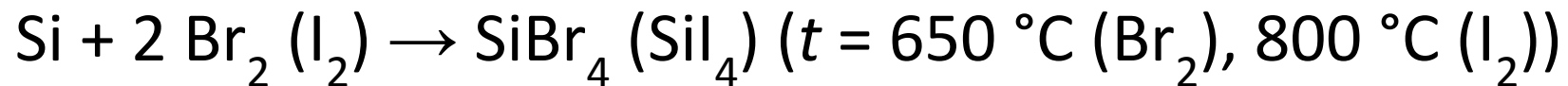
Возможна реализация координационного числа 6.

1. Образование силицидов с активными металлами

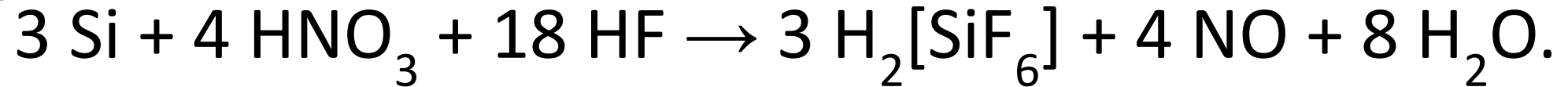
Силициды образуют щелочные металлы, металлы 2 группы, многие *d* и *f*-элементы. *p*-элементы и Be, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, силициды не образуют.



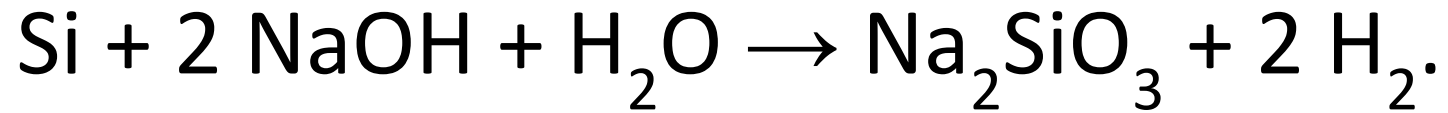
2. Взаимодействие с неметаллами (галогенами, кислородом, S, P, N, B) при повышенных температурах:



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



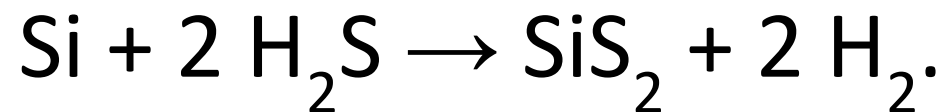
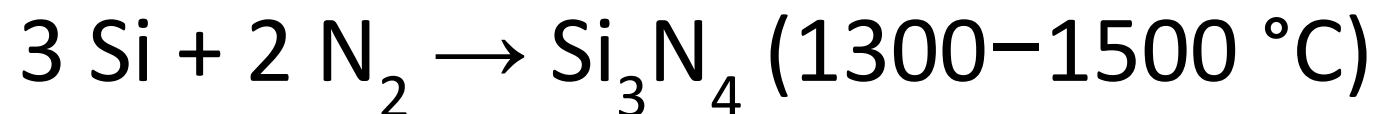
4. Кремний нестойк в растворах (расплавах) щелочей:



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.

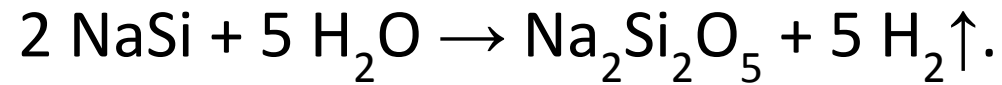
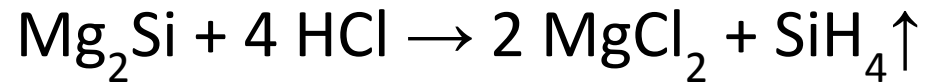
·Как и бориды и карбиды, формулы силицидов не могут быть выведены из «простых» представлений о валентности. Известны силициды состава M_6Si , M_5Si , M_4Si , $M_{15}Si_4$, M_3Si , M_5Si_2 , M_2Si , M_5Si_3 , M_3Si_2 , MSi , M_2Si_3 , MSi_2 , MSi_3 , MSi_6

·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, BaSi₂ присутствуют ионы Si₄⁴⁻, изоструктурные молекуле белого фосфора P₄.

Силициды переходных металлов являются металлами. Они менее реакционноспособны.

V₃Si – сверхпроводник

ReSi – полупроводник

MoSi₂ – 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 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 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.

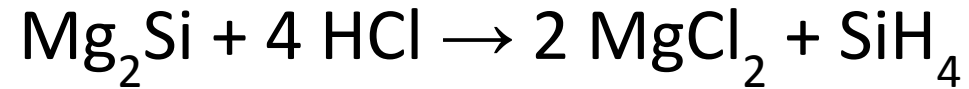
По сравнению с углеводородами, силаны гораздо более реакционноспособны: они самопроизвольно воспламеняются или взрываются на воздухе.

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_{14} разлагаются значительно



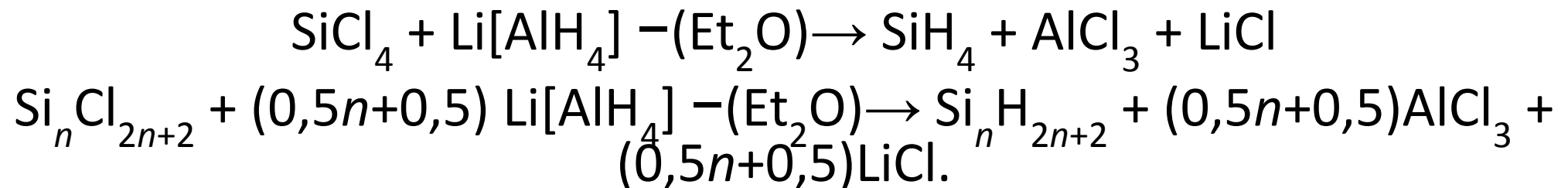
Получение силанов

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



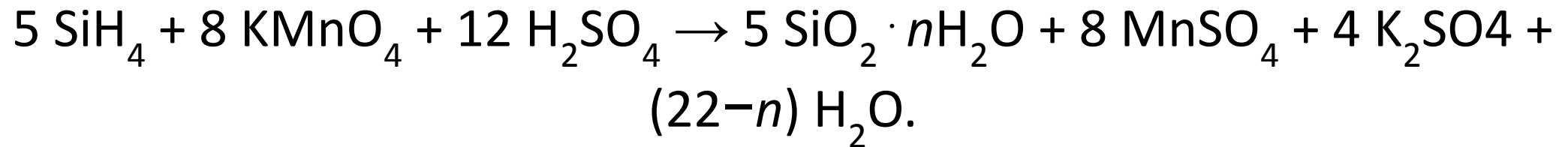
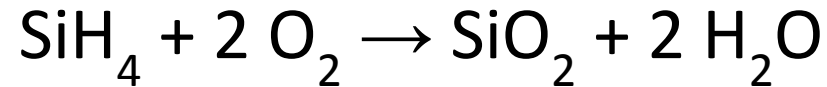
(образуется смесь силанов, они гидролизуются, выход мал, реакция хорошо подходит для демонстрационных опытов (см. выше, но не для синтеза...). Еще в 30-ые годы были сделаны попытки усовершенствовать методику: использовать неводные системы типа NH_4Br – жидкий аммиак и т.д., но, в целом, она сейчас не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

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



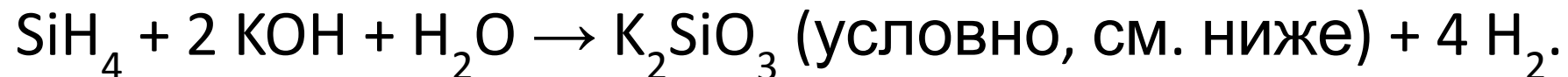
Химические свойства силанов

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



Реакции с галогенами практически не используются.

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

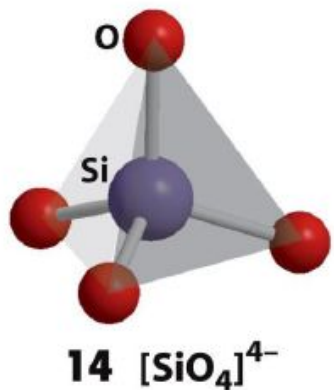
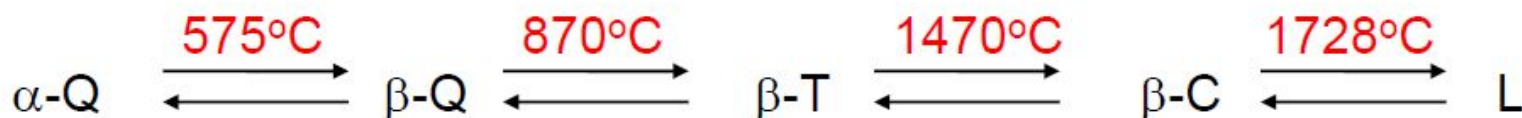


Оксид кремния(IV)

Существует в виде полиморфных модификаций:

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

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



163°C



120°C



230°C



$d(\text{Si-O}) = 160 \text{ пм}$

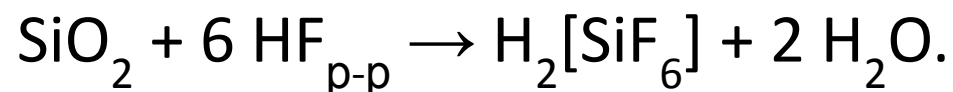
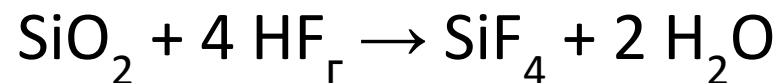
$E(\text{Si-O}) = 466 \text{ кДж/моль}$

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

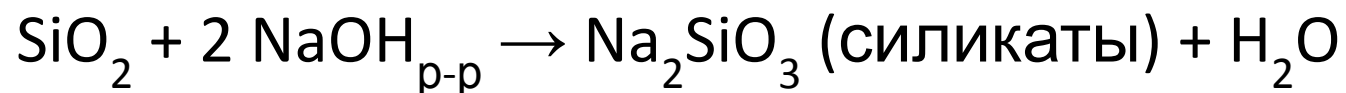
Свойства диоксида кремния

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

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



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

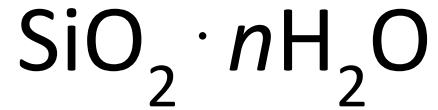


При высоких температурах:

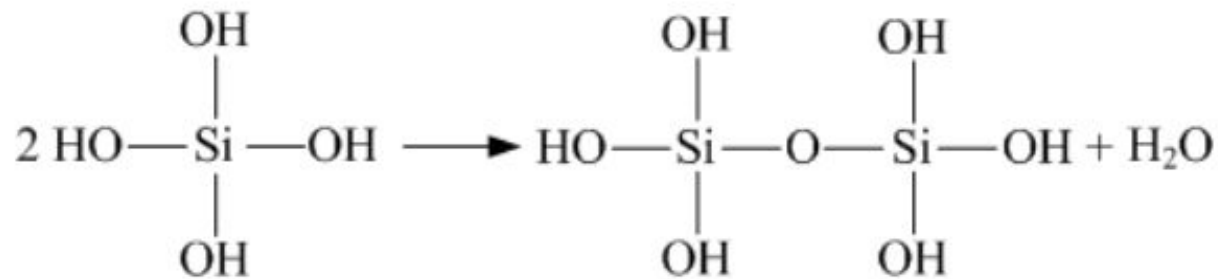
$\text{SiO}_2 + \text{Si} \text{ -(}1300 \text{ }^\circ\text{C, } 10^{-4} \text{ мм.рт.ст.)} \rightarrow 2 \text{SiO}$ (пары конденсируются в черно-коричневый порошок нестехиометрического состава).



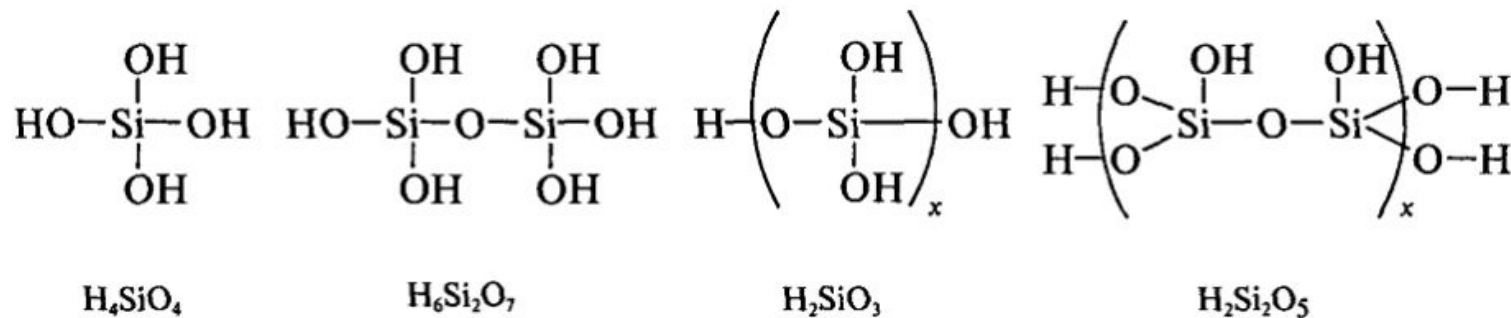
Кремниевые кислоты



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 $K_{a1} \approx 10^{-10}$, $K_{a2} \approx K_{a3} \approx 10^{-12}$.

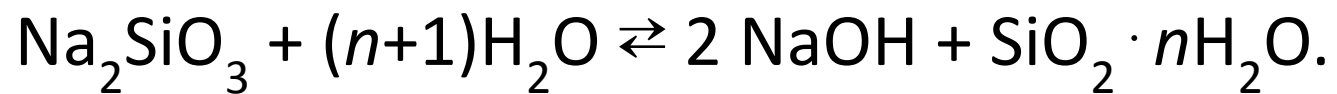


Формула	n^a	Название	Растворимость в H_2O (20 °С), моль · л ⁻¹
$\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$	2,5	Пентагидрокремниевая	$2,9 \cdot 10^{-4}$
H_4SiO_4	2	Ортокремниевая	$7 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1,5	Пирокремниевая	$9,6 \cdot 10^{-4}$
H_2SiO_3	1	Метакремниевая	$10 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	0,5	Дикремниевая	$20 \cdot 10^{-4}$

^{a)} Число молей H_2O на моль 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:



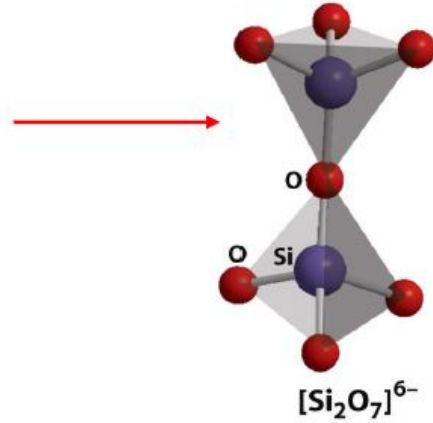
Однако фактически в растворе присутствует смесь полисиликатов. При подкислении полисиликатные анионы образуют коллоидные растворы (золи), при старении превращающиеся в гели поликремниевых кислот состава $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ переменного состава.

При частичной дегидратации геля кремниевых кислот образуются силикагели – материалы с развитой поверхностью (750–800 м²/г). Они используются как эффективные сорбенты и водопоглотители.

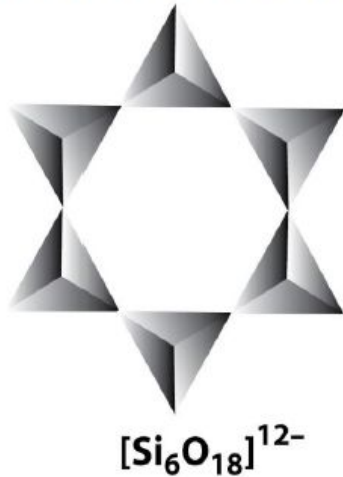


Силикаты

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:

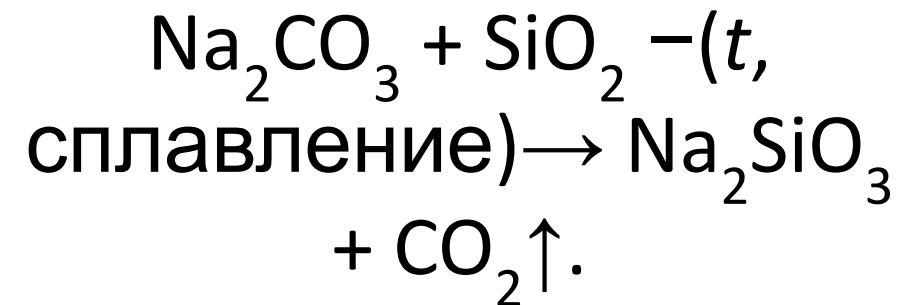
- 2 общие вершины ${}^1_{\infty}[\text{SiO}_3]^{2-}$
 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ (сподумен)



- 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:

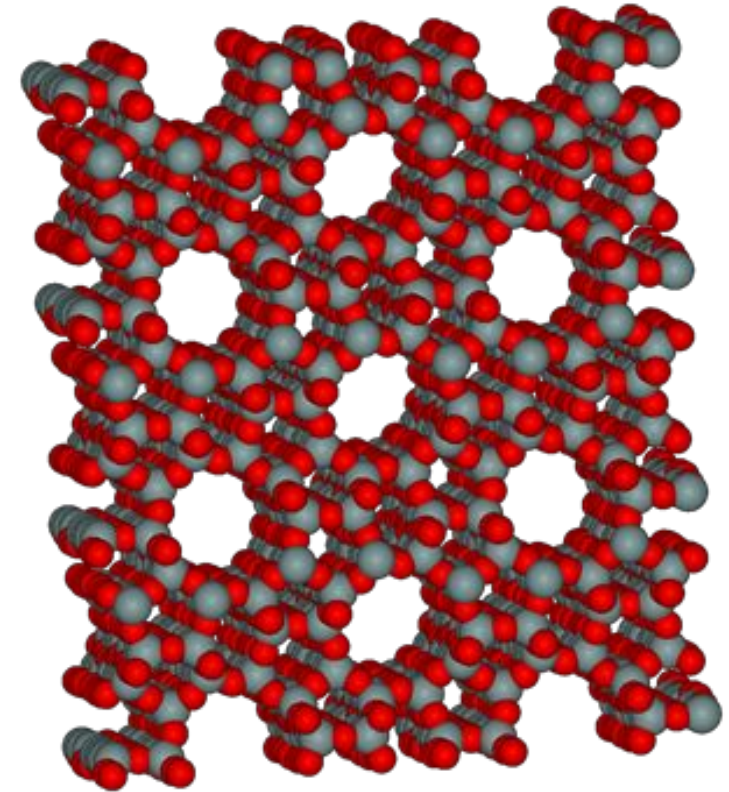


Цеолиты

Алюмосиликатные материалы.

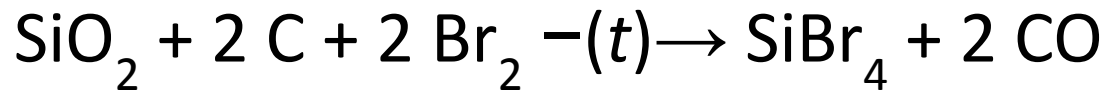
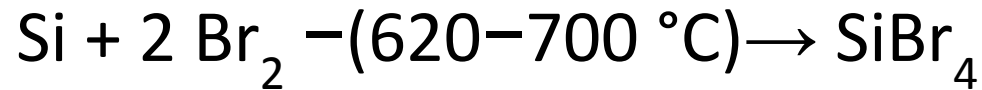
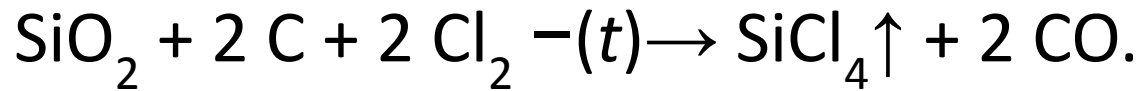
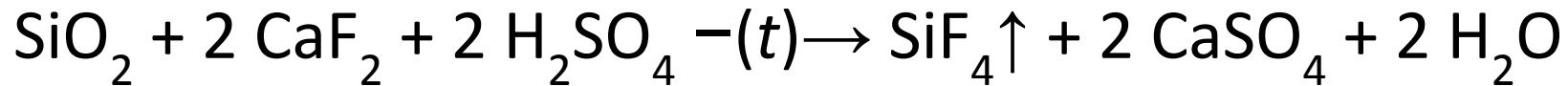
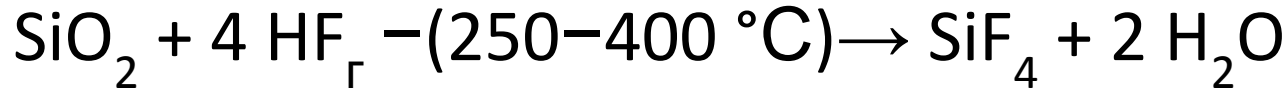
Структура цеолитов представлена тетраэдрами SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} , объединенными в полиэдры так, что образуется система туннелей или пересекающихся каналов определенного размера. В пустотах располагаются катионы, компенсирующие заряд алюмосиликатных тетраэдров и молекулы воды.

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

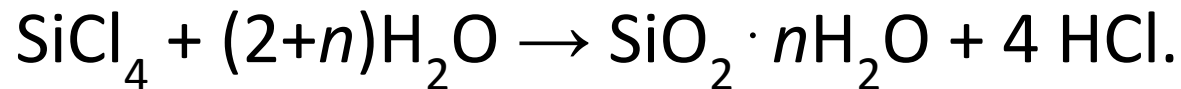


Галогениды кремния

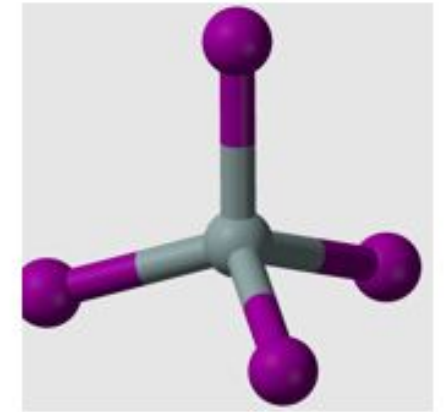
Получение



В отличие от галогенидов углерода подвержены гидролизу:



Координационное число кремния может быть повышено до шести:



Тетраэдрические молекулы

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



т.субл. -95°C



т.пл. -68°C

т.кип. 57°C



т.пл. 5°C

т.кип. 153°C

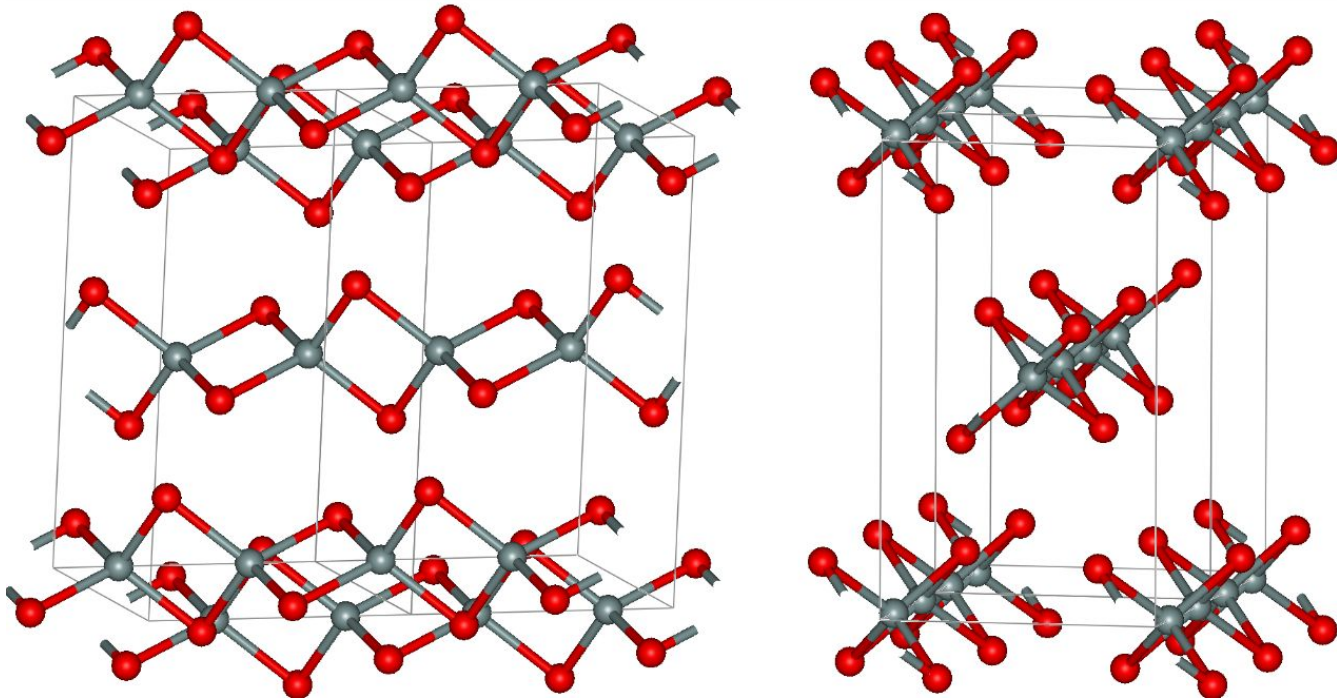
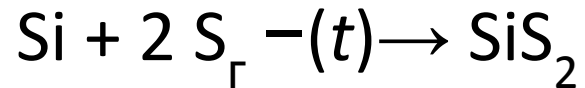


т.пл. 122°C

т.кип. 290°C

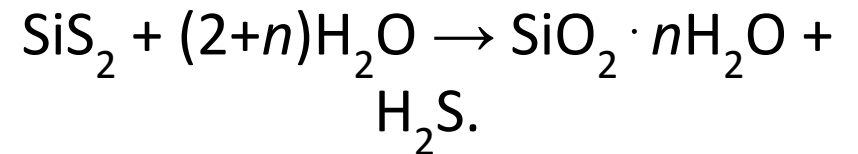
Сульфид кремния

Кремний горит в парах серы:

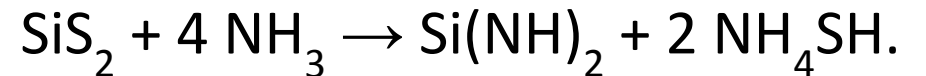


Не демонстрирует такое разнообразие структур, как SiO_2 . Структура похожа на W-SiO_2 .

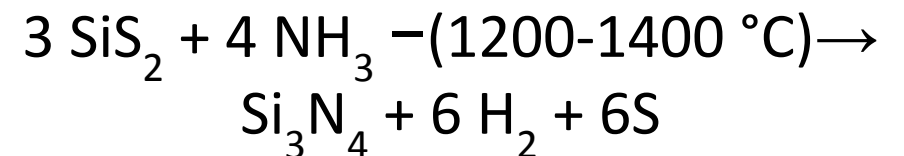
Гидролизуется водой:



Взаимодействует с жидким аммиаком с образованием имида:



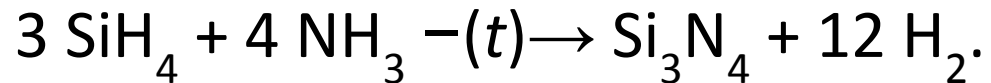
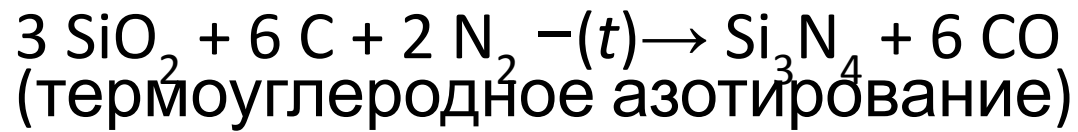
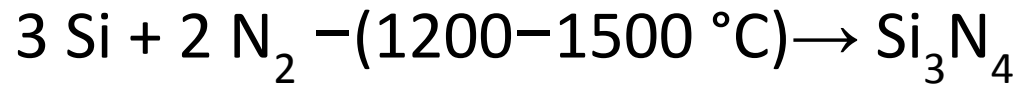
При высоких температурах образуется нитрид кремния:



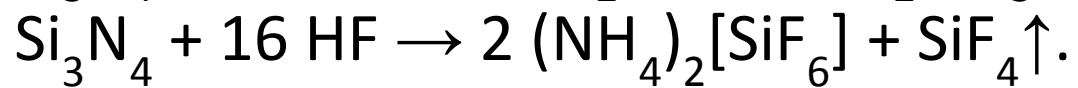
Нитрид кремния

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

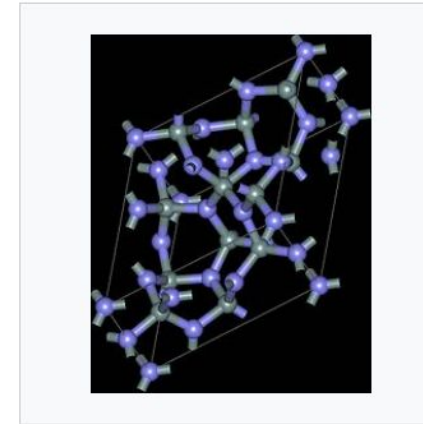
Получение:



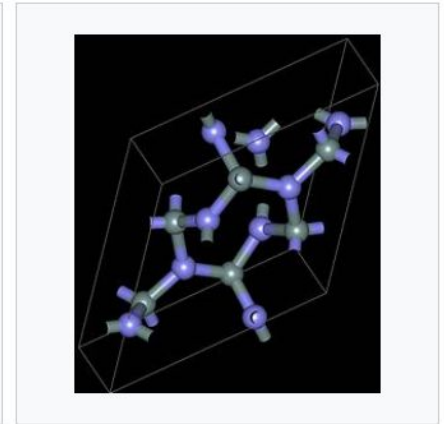
Реагирует только с расплавленными щелочами, концентрированными горячими растворами щелочей и горячей плавиковой кислотой:



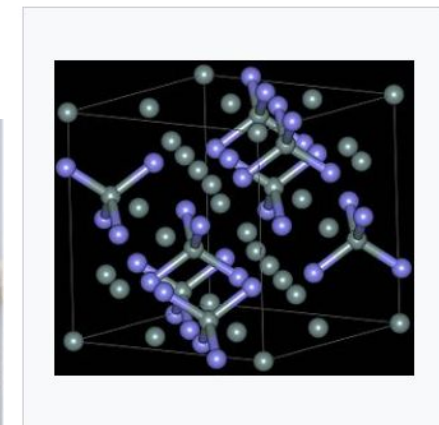
Несколько модификаций (α, β, γ), отличающиеся способом сочленения тетраэдров SiN_4 .



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



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



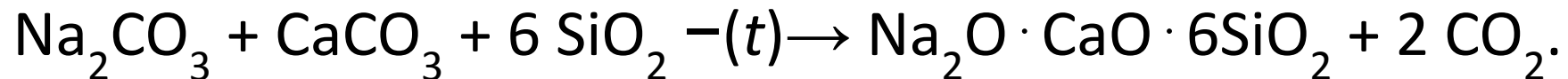
кубическая $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$

Применение кремния и его соединений

Si: полупроводники, фотовольтаики, преобразователи солнечной энергии, силиконы

SiO₂: оптика, стекло, пьезодатчики, сенсоры, катализ, искусственные цеолиты

Стекло – аморфный материал (переохлажденная жидкость). Можно получить очень быстрым охлаждением расплава SiO₂, однако на практике применяют следующий способ:



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

Частичной заменой SiO₂ на B₂O₃ получают химически стойкое стекло.

Боросиликатное стекло – пирекс имеет повышенное содержание B₂O₃ и SiO₂.

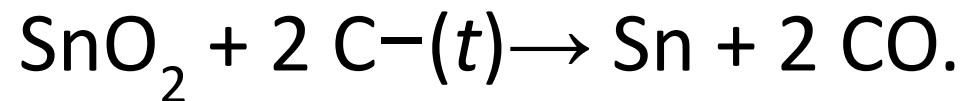
Германий, олово, свинец. Нахождение в природе, получение

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.

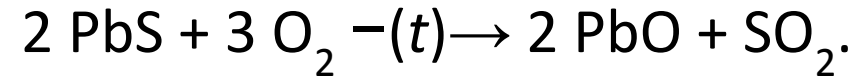
Содержание **олова** в земной коре $1,5 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Минерал олова – касситерит (оловянный камень).



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).

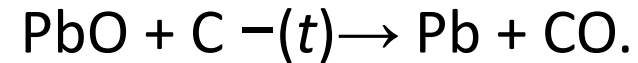


Для получения свинца галенит обжигают:



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.

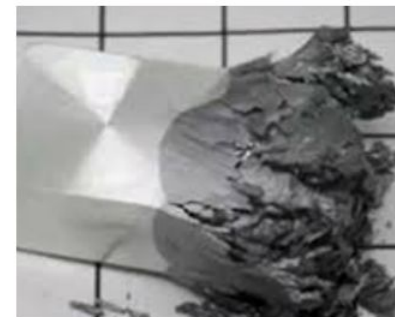
Олово существует в виде двух модификаций: белого тетрагонального β -олова, устойчивого при комнатной температуре. При понижении температуры оно превращается в α -олово с кубической алмазной структурой и свойствами полупроводника (ширина запрещенной зоны 0,08 эВ, *оловянная чума*).

Свинец – ковкий низкоплавкий металл

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



Германий



Олово

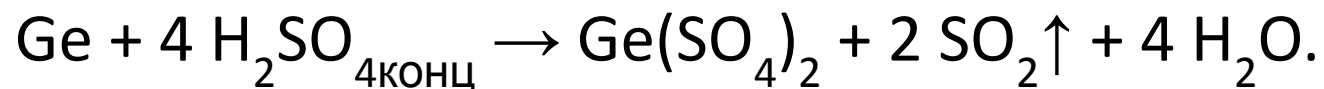
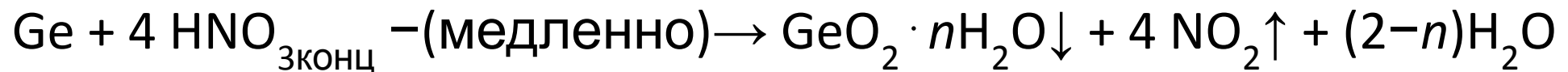
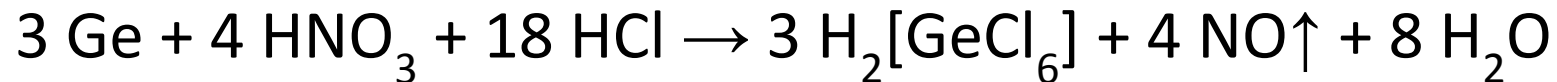


Свинец

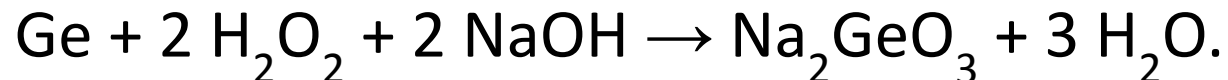
Химические свойства Ge, Sn, Pb

- 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⁺² – восстановители. Для свинца, наоборот, более характерна степень окисления +2 (инертность 6s²-электронной пары). Соединения Pb⁺⁴ – сильные окислители.

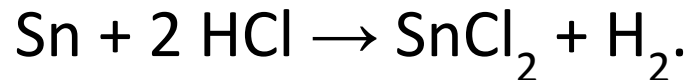
Германий реагирует только с кислотами-окислителями ($E^\circ (\text{Ge}^{2+}/\text{Ge}) \approx 0 \text{ В (с.в.э.)}$)



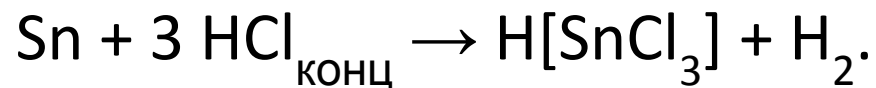
В растворах щелочей германий растворяется только в присутствии окислителя (пероксида водорода)



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 Sn^{+2}):



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

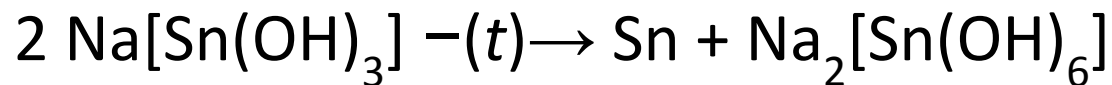


Из-за амфотерного характера соединений олово растворяется в растворах щелочей:

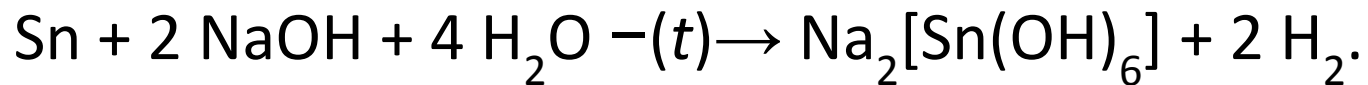


В горячих растворах происходит

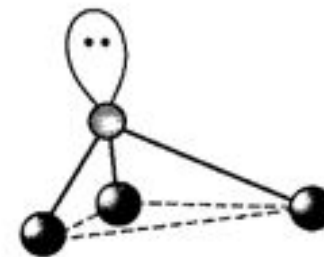
диспропорционирование $\text{Sn}(\text{II})$



и продукты реакции другие:

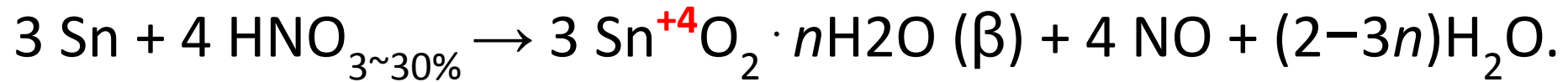
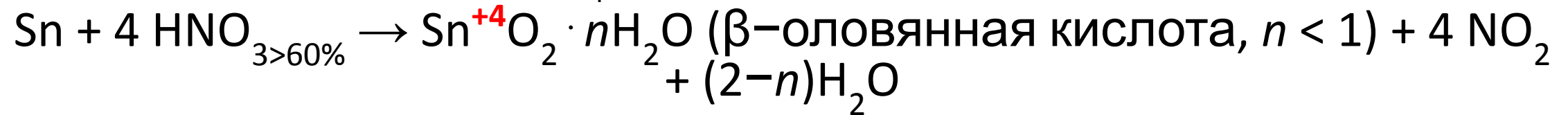


Координационное число $\text{Sn}(\text{II})$ равно **трем** (одну из вершин тетраэдра занимает стереохимически активная $5s^2$ электронная пара).

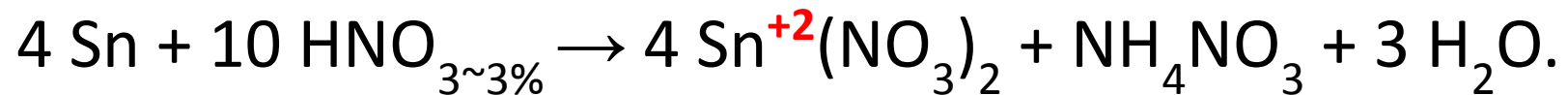


Координационное число $\text{Sn}(\text{IV})$ равно **шести**.

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

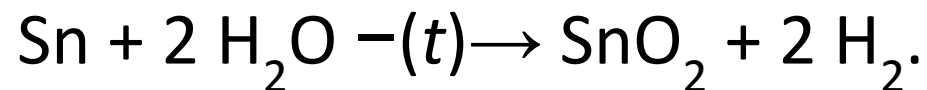


Очень разбавленная азотная кислота переводит олово в степень окисления +2:



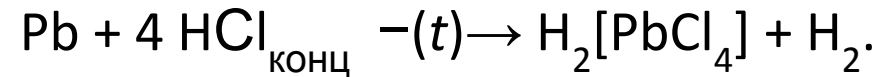
Олово реагирует с неметаллами: $\text{Sn} + 2 \text{Br}_2 \rightarrow \text{SnBr}_4$, $\text{Sn} + \text{O}_2 \xrightarrow{-(200^\circ \text{C})} \text{SnO}_2$, $\text{Sn} + 2 \text{S} \xrightarrow{-(440^\circ \text{C}, \text{NH}_4\text{Cl})} \text{SnS}_2$.

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

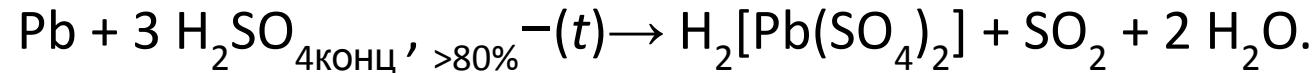


У Pb(II) мало растворимых солей (только нитрат, ацетат, фторборат). По этой причине свинец практически не растворяется в разбавленных HCl и H₂SO₄, покрываясь пленкой нерастворимой соли.

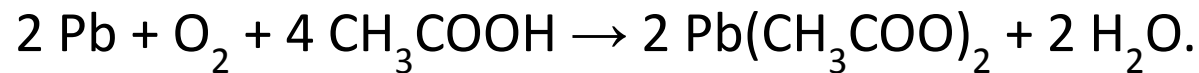
При повышении температуры растворимость PbCl₂ возрастает и реакция становится возможной:



Свинец растворяется и в горячей концентрированной серной кислоте:

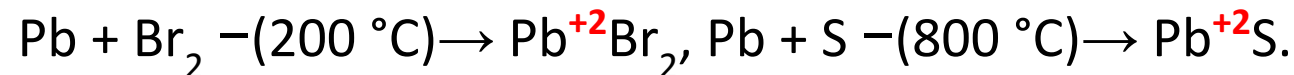


При обычных условиях свинец растворяется только в разбавленной азотной кислоте и в уксусной кислоте в присутствии кислорода воздуха:

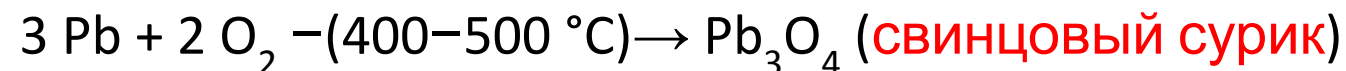


В растворах щелочей свинец почти не растворяется – реакция идет чрезвычайно медленно, амфотерность свинца выражена слабо (образуется Na₂[Pb(OH)₄]).

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

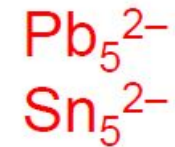
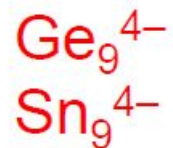
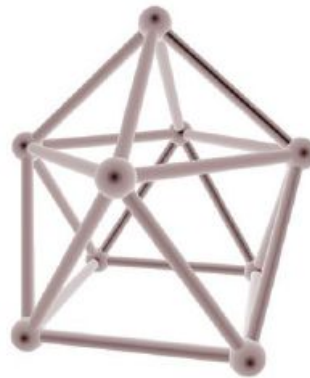
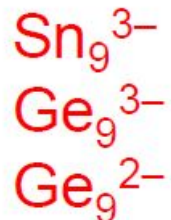
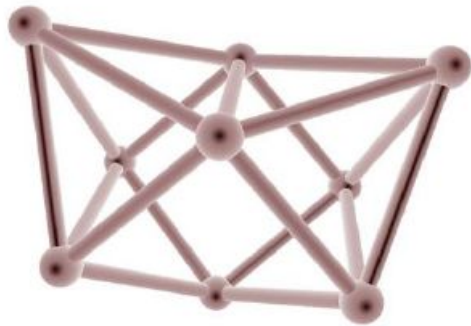
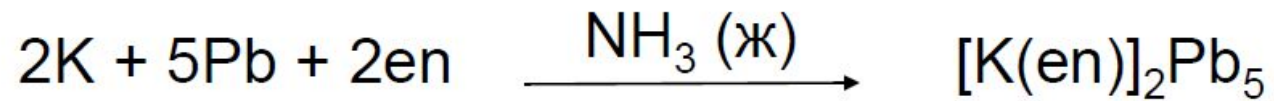


Продукты, образующиеся при взаимодействии с кислородом, зависят от температуры:



В реакциях с металлами характерно образование фаз Цинтля.

Ge, Sn, Pb реагируют с растворами щелочных металлов в 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 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 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_2 является сильным окислителем.

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

Pb_3O_4 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$)
«сурик» - красный

Pb_2O_3 ($\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$)
черный (α), оранжевый (β)

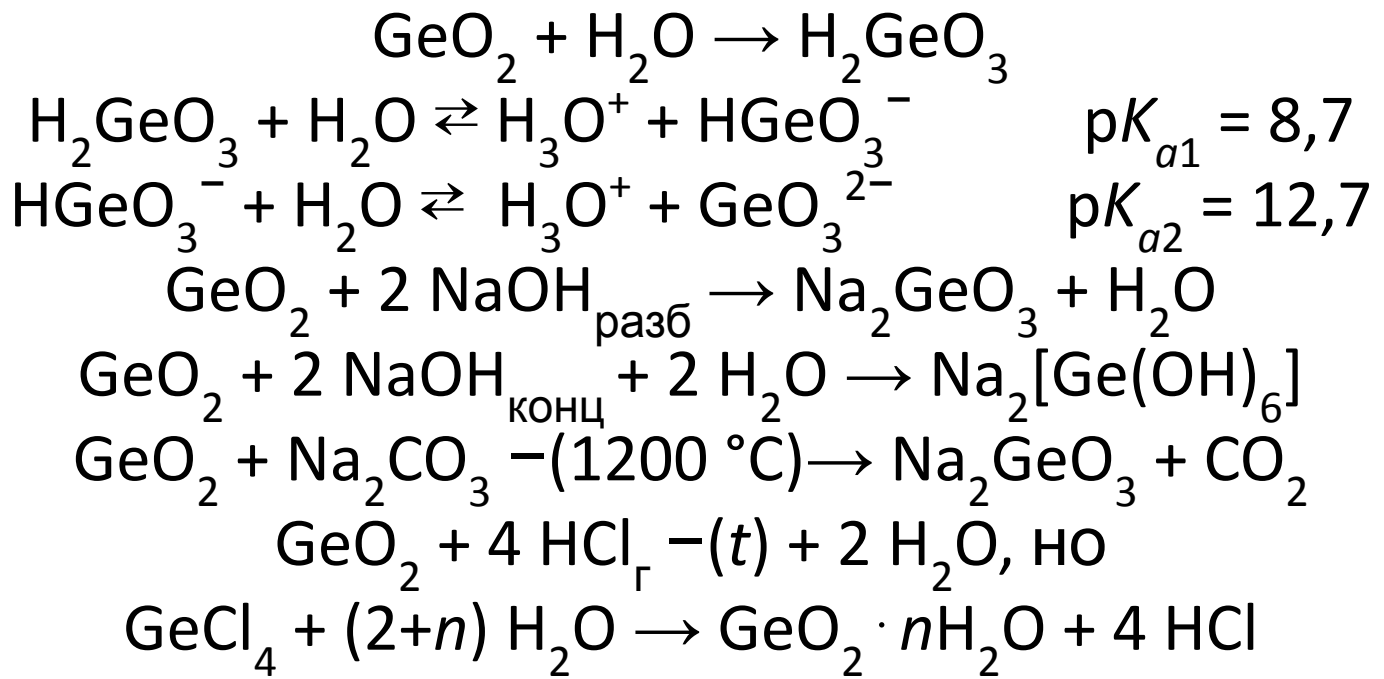
GeO₂ существует в виде нескольких модификаций:

Гексагональный β-GeO₂ имеет такую же структуру как α-кварц, германий имеет координационное число 4. Химически он более активен, чем тетрагональный α-GeO₂.

Тетрагональный α-GeO₂ имеет структуру типа SnO₂, подобен стишовиту (модификации SiO₂ высокого давления, германий имеет координационное число 6).

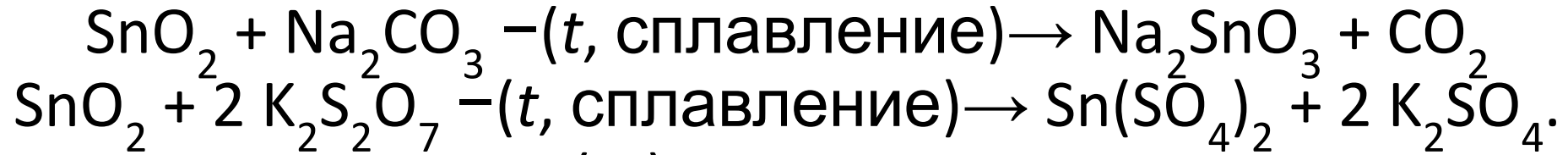
Аморфный GeO₂ похож на кварцевое стекло, состоит из слегка искажённых тетраэдров с атомом германия в центре.

Для оксида германия(IV) характерно преобладание кислотных свойств.

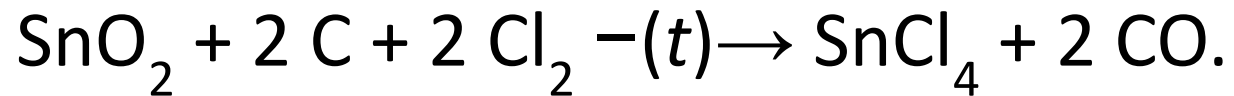


SnO_2 – оловянный камень. Малореакционноспособное соединение.

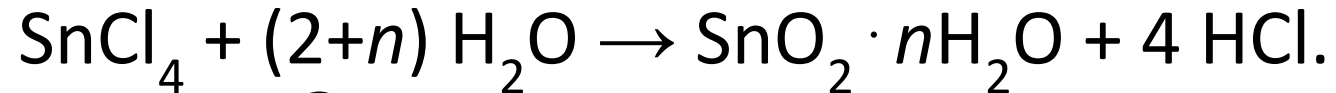
Пути перевода в растворимое состояние:



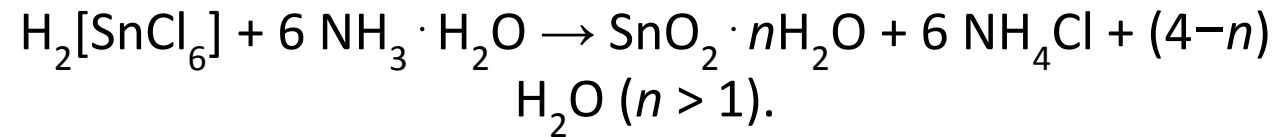
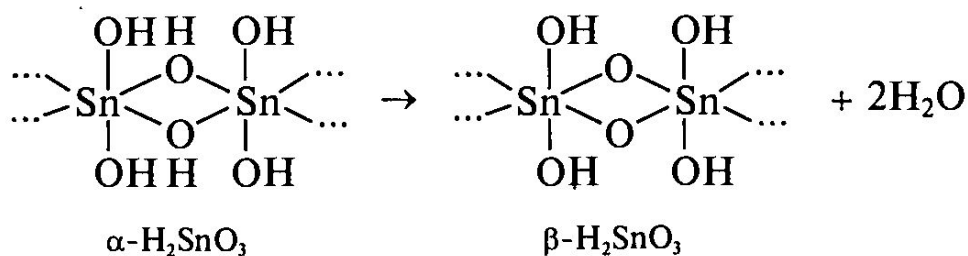
Получение хлорида олова(IV) – оловянного масла



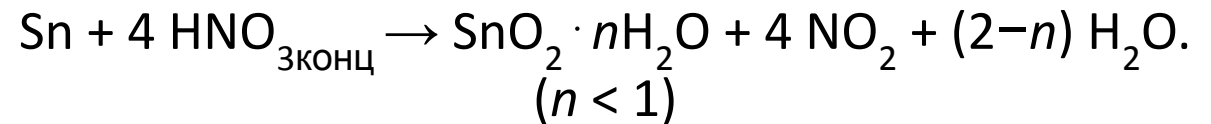
SnCl_4 «дымит» на воздухе:



Оловянные кислоты:



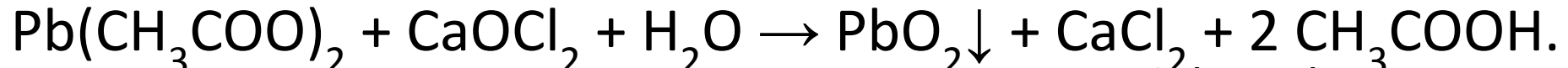
β -оловянная кислота:



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:

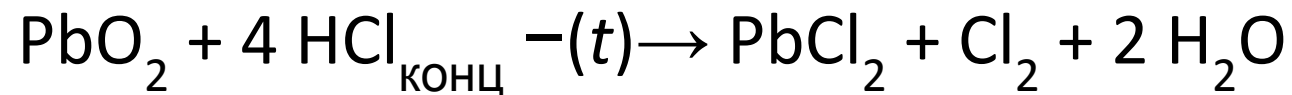
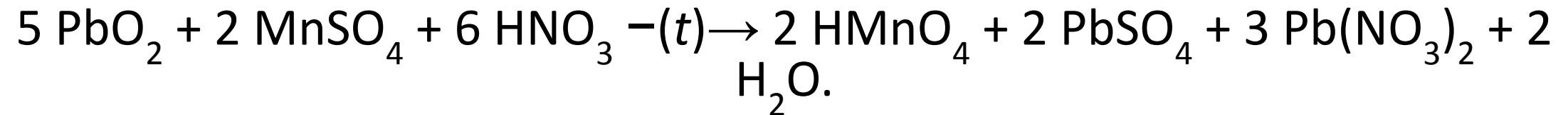


Электрохимическое окисление в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (β -модификация):

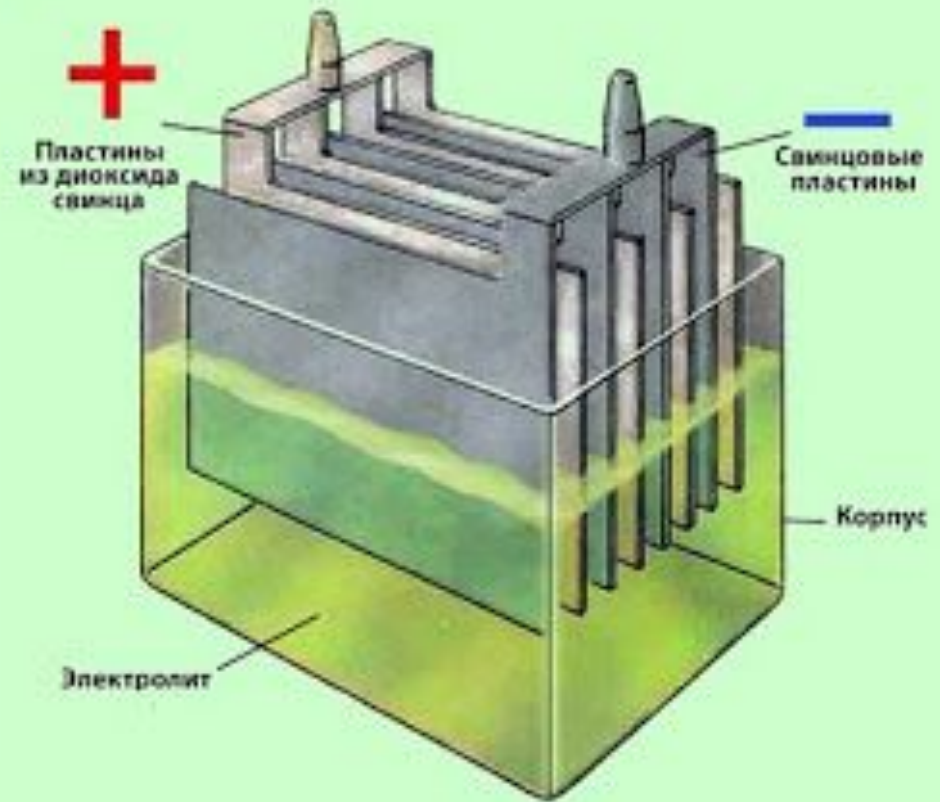
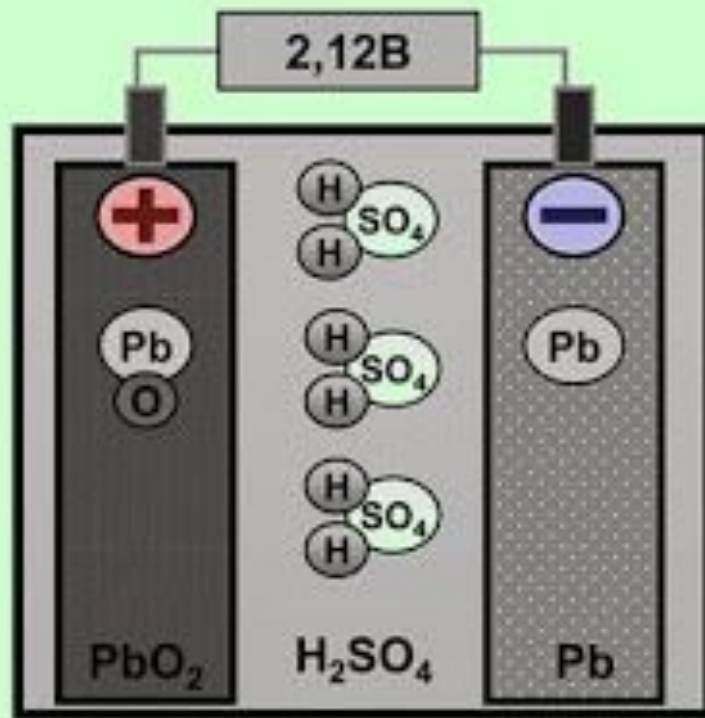
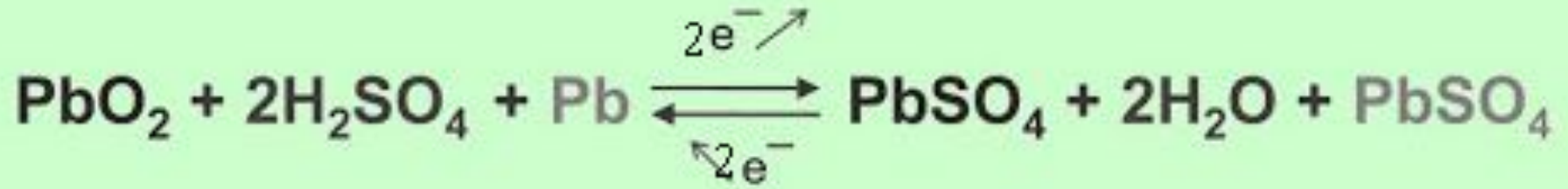


Для получения α - PbO_2 проводят электролиз горячего раствора плюмбита $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

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

О

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 (глёт), устойчивую при комнатной температуре и желтую ромбическую (массикот), стабильную выше 488 °С.

Проявляет основной характер. Восстановителем почти не является.



Глёт

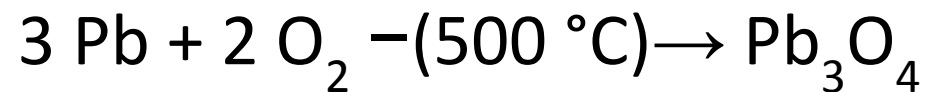


Массикот

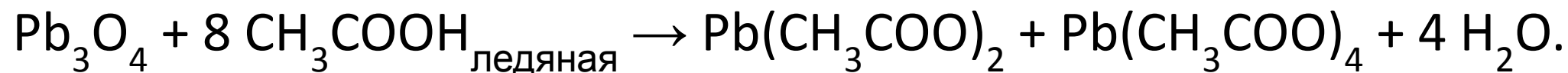
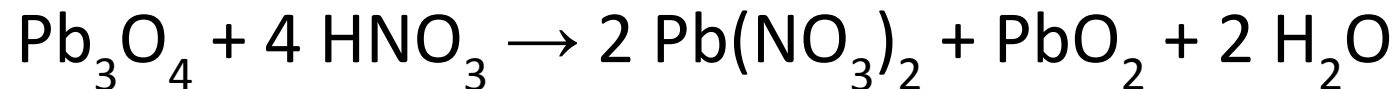
Смешанные оксиды свинца

Pb_2O_3 ($\text{Pb}^{+2}\text{O} \cdot \text{Pb}^{+4}\text{O}_2$) – черный

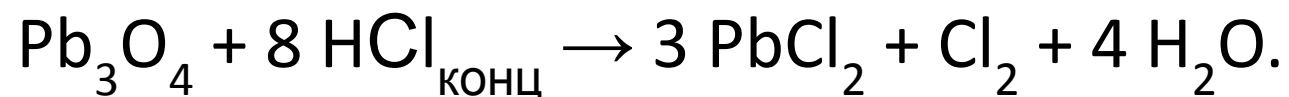
Pb_3O_4 ($2 \text{Pb}^{+2}\text{O} \cdot \text{Pb}^{+4}\text{O}_2$) – свинцовый сурик, красный.



«Разделение» степеней окисления свинца:

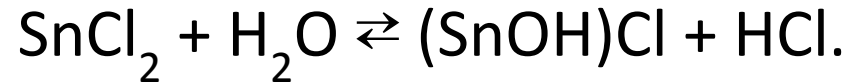


Окислитель благодаря наличию Pb^{+4} :

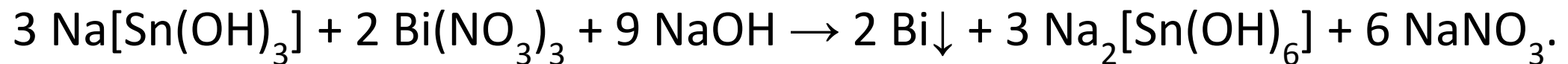
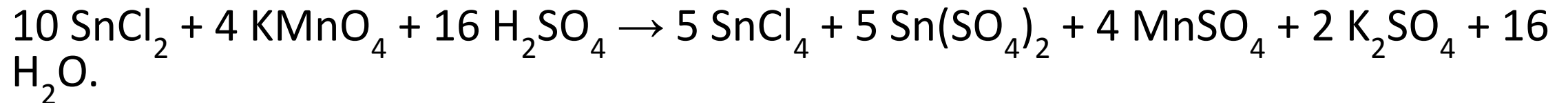
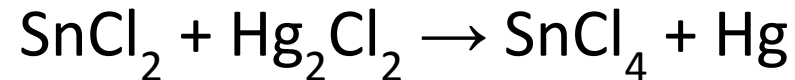


Соли Sn(II)

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



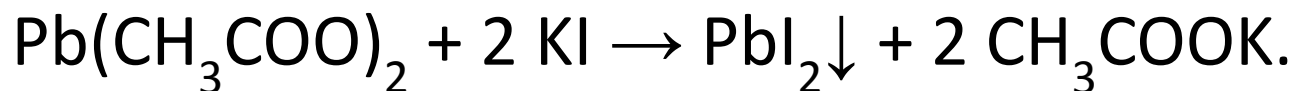
Являются сильными восстановителями:



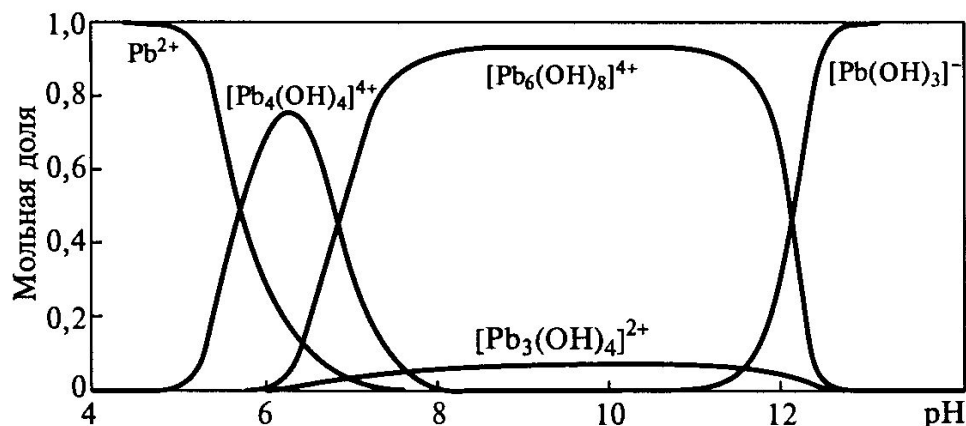
Соли свинца (II)

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.

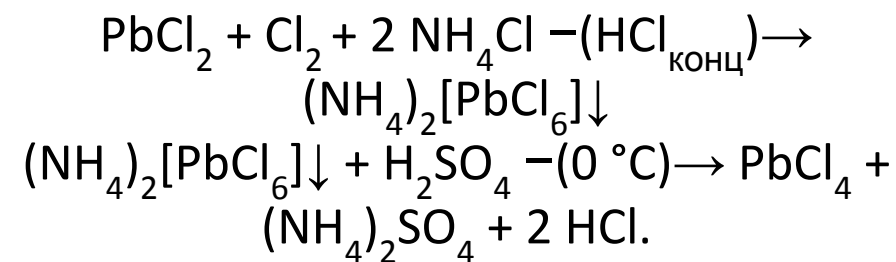
Галогениды свинца (PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2) нерастворимы в холодной воде, но растворимы в горячей. PbI_2 – желтый (золотой дождь):



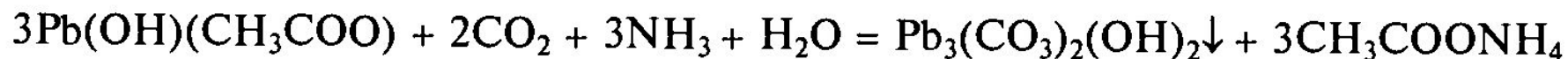
Растворимые соли свинца сильно



Окисление хлорида свинца до Pb^{+4} :



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



Сульфиды элементов подгруппы германия

Степень окисления +4



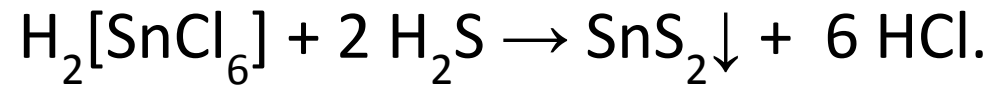
бесцветный
т.возг. 840°C

желтый
т.разл. 522°C

Pb⁺⁴S₂ 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: $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow [\text{H}_2\text{SnS}_3] + 2 \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{SnS}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 2 \text{NH}_4\text{Cl}.$

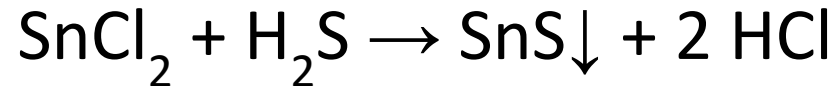
Взаимодействие с щелочами в водном растворе: $3 \text{SnS}_2 + 6 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SnS}_3 + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6].$

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

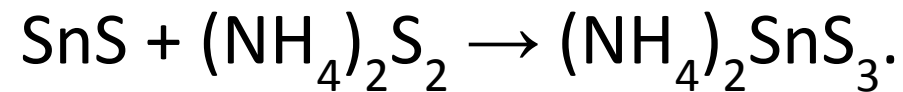
Окисление S⁻²: $\text{SnS}_2 + 16 \text{HNO}_{3\text{конц}} \xrightarrow{(t)} \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 16 \text{NO}_2 + (6-n) \text{H}_2\text{O}.$

	GeS	SnS	PbS
Сульфиды +2	красный т.пл. 665°C	коричневый т.пл. 881°C	черный т.пл. 1077°C

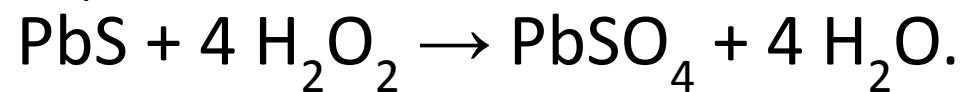
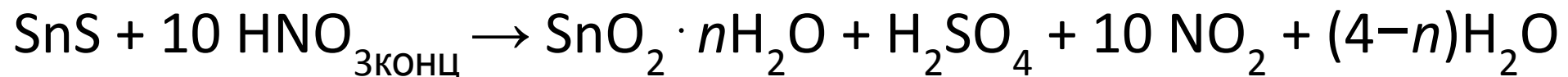
Получение – осаждение из кислых растворов:



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

SnO₂: пигмент, сенсоры, прозрачные проводники

Pb: пигменты, свинцовые аккумуляторы