

Хімія р-елементів IV групи. Силіцій

Германій. Станум. Плюмбум

Найпоширеніші алюмосилікати:

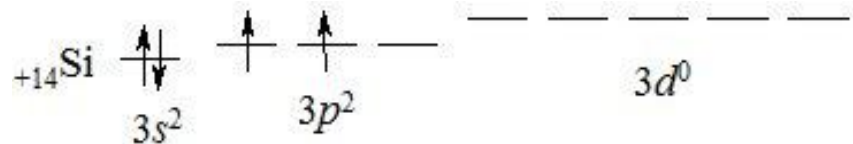
біла глина $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, польовий шпат $\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$,

слюда $K_2O \times Al_2O_3 \times 6SiO_2 \times H_2O$.

Багато силікатів у чистому вигляді є дорогоцінними каменями – аквамарин, топаз, ізумруд.

Після кисню **силіцій** займає друге місце за поширенням на Землі (25,7 мас.%).

Силіцій – основа неживої матерії.

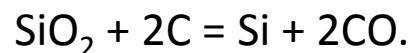


В кристалах простої речовини орбіталі атомів силіцію перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Порівняно з атомами карбону, атоми силіцію мають більші радіуси, тому довжина зв'язків Si-Si в його кристалах більша за довжину зв'язків C-C, а їх міцність – менша. Це зумовлює меншу твердість, нижчу температуру плавлення кристалічного силіцію порівняно з алмазом.

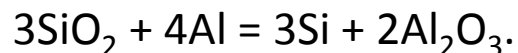
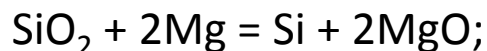
Карборунд за твердістю він близький до алмазу. Карборунд має алмазоподібну кристалічну решітку, в якій кожен атом силіцію оточений чотирма атомами карбону і навпаки, а ковалентні зв'язки дуже міцні, як у алмазі.



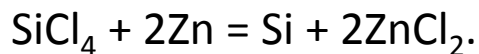
Добування та застосування. У промисловості кремній добувають відновленням SiO_2 коксом в електричних печах:



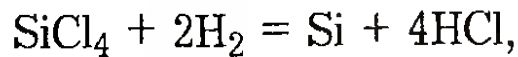
У лабораторії як відновники використовують магній або алюміній:



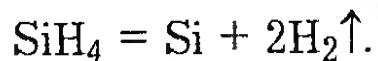
Найчистіший кремній добувають відновленням тетрахлориду силіцію паром цинку за температури 1000°C :



або воднем:

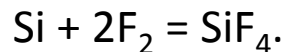


а найчистіший силіцій — розкладом силану SiH_4 за температурою $600\text{--}700^\circ\text{C}$:

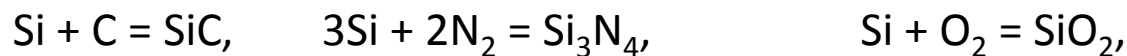


Хімічні властивості.

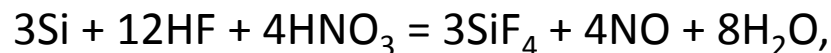
Кремній за звичайних умов досить інертний, що слід пояснювати міцністю його кристалічної решітки. Безпосередньо він взаємодіє тільки зі фтором:



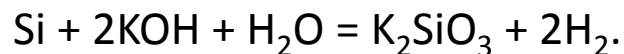
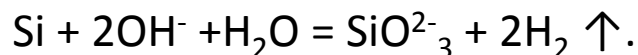
При високих температурах реагує практично з усіма неметалами (C, O₂, S, N₂, Cl₂, Br₂) з утворенням відповідних бінарних сполук:



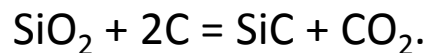
Кислоти (крім суміші плавикової HF та нітратної HNO₃) на кремній не діють.



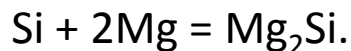
Однак він розчиняється в гідроксидах лужних металів, утворюючи силікат і водень:



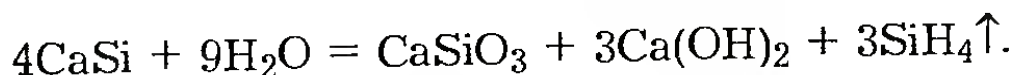
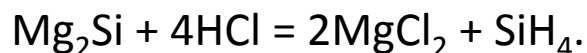
При високій температурі в електричній печі із суміші піску і коксу добувають карбід силіцію SiC (карборунд):



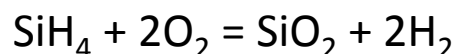
Сполуки металів з кремнієм називаються силіцидами. Наприклад:



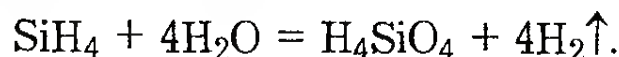
Силіциди легко розкладаються кислотами і водою. При цьому утворюється найпростіша воднева сполука силіцію — силан SiH_4 :



Силан — отруйний газ з неприємним запахом. На повітрі силани самозаймаються:



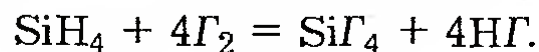
а у воді швидко гідролізують:



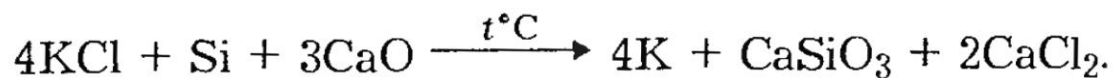
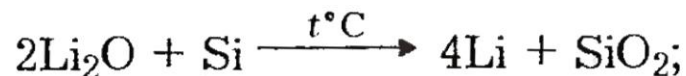
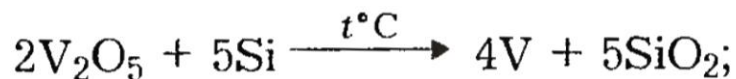
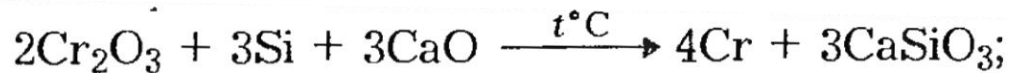
За наявності лугів остання реакція відбувається швидше:



Взаємодія силанів з галогенами має характер вибуху:



При високих температурах кремній відновлює багато металів з їх оксидів. В таких реакціях кремній є відновником:



Оксид силіцію (IV) та силікатна кислота

Оксид силіцію(IV) SiO_2 називають також кремнеземом. Це тверда тугоплавка речовина, широко розповсюджена в природі у двох видозмінах:

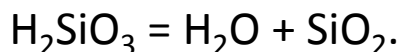
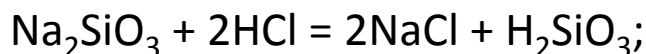
- 1) кристалічний кремнезем — у вигляді мінералу кварцу і його різновидів (гірський криштал, халцедон, агат, яшма, кремій); кварц є основою кварцових пісків, які широко використовуються в будівництві та силікатній промисловості;



2) аморфний кремнезем — у вигляді мінералу опалу складу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Прикладом штучного аморфного безводного кремнезему може бути силікагель, який добувають з метасилікату натрію:



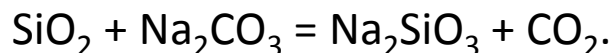
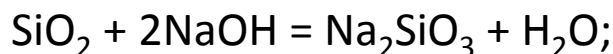
Найпростіша формула оксиду силіцію (IV) SiO_2 аналогічна формулі оксиду карбону (IV) CO_2 . Проте їх фізичні властивості значно відрізняються

SiO_2 — тверда речовина, CO_2 — газ.

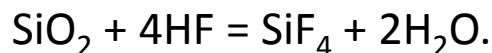
Ця відмінність пояснюється будовою кристалічних решіток: CO_2 кристалізується в молекулярній решітці, SiO_2 — в атомній.

Структуру SiO_2 в площинному зображенні можна представити так:

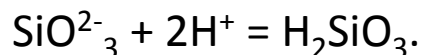
За хімічними властивостями оксид силіцію (IV) SiO_2 належить до кислотних оксидів. При сплавленні його з твердими лугами, основними оксидами і карбонатами утворюються солі силікатної кислоти:



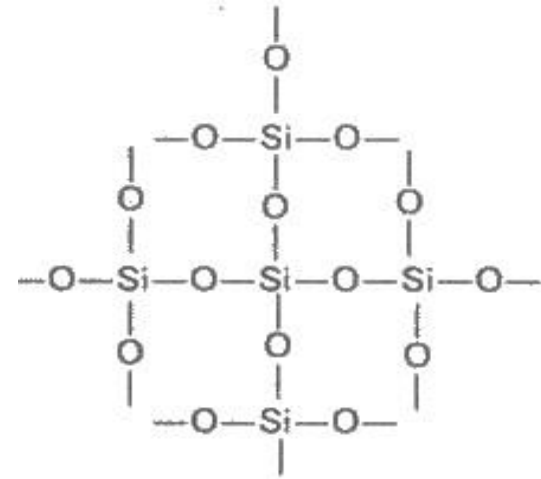
З оксидом силіцію(IV) взаємодіє тільки плавикова кислота:



Силікатну кислоту добувають непрямим способом, діючи кислотою на розчин силікату калію або натрію:



При цьому силікатну кислоту (залежно від концентрації вихідних розчинів солі та кислоти) можна добути як у вигляді драглистої маси, що містить воду, так і у вигляді колоїдного розчину (золю).



Кремнієві кислоти — це сполуки із загальною формулою $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, більш стійкі в порівнянні з карбонатною H_2CO_3 , але вони швидко полімеризуються (поліконденсуються).

Силікатна кислота побудована з тетраедричних структурних ланок (в кожній такій ланці атом силіцію розташований в центрі тетраедра, а у вершинах розміщені атоми оксигену). Структурні ланки, об'єднуючись в ланцюги, утворюють стійкіші полісилікатні кислоти.

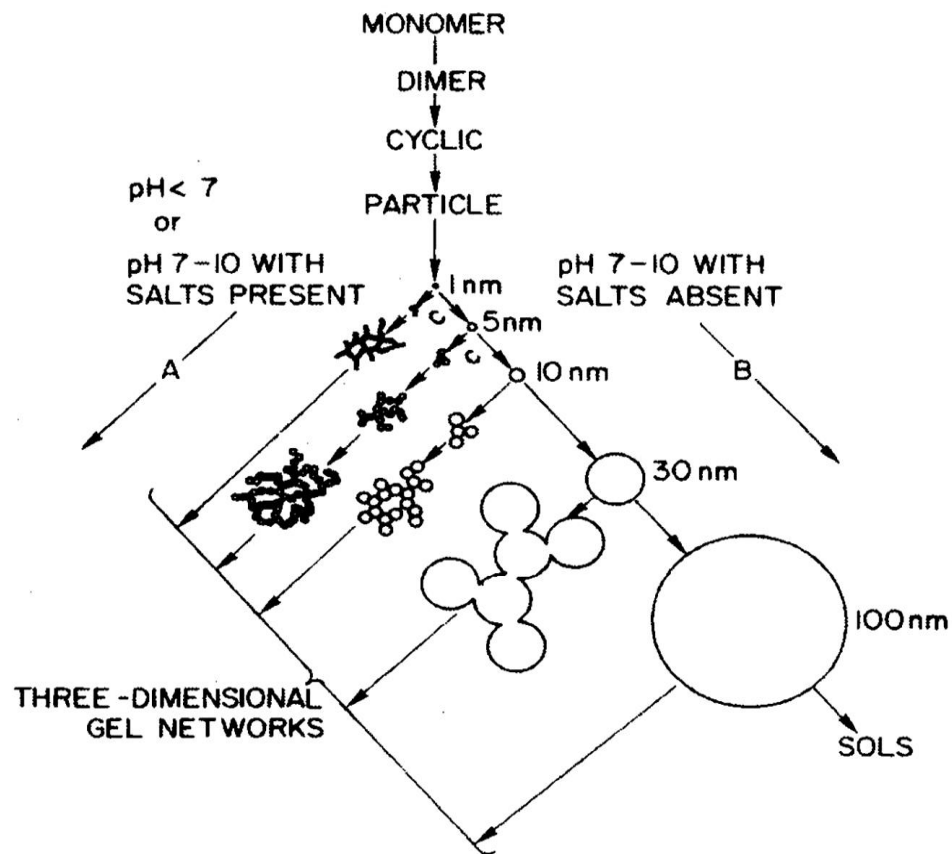
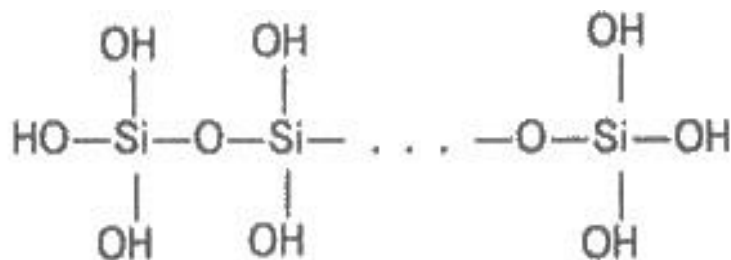
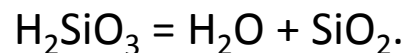


Рис. 2. Схема утворення золів і гелів сполук кремнію



H_2SiO_3 — кислота дуже слабка, у воді малорозчинна. При нагріванні легко розкладається аналогічно карбонатній кислоті:

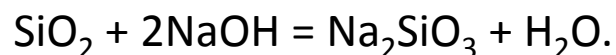
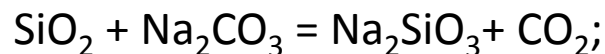


Як двохосновна кислота, дисоціює ступінчасто:



У водних розчинах доведена присутність метакремнієвої H_2SiO_3 , ортокремнієвої H_4SiO_4 , дікремнієвої $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ пірокремнієвої $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ кислот.

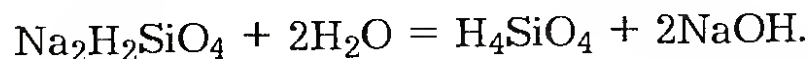
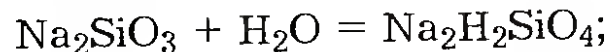
Технічні силікати натрію, які отримують в результаті сплаву кремнієвого піску з карбонатом натрію, є переважно речовинами досить невизначеного складу.



співвідношення $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ коливається в межах від 1,5 до 4,2.

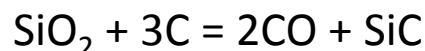
Метасилікат натрію – це не в'язкий розчин, а тверда напівкристалічна речовина, де співвідношення $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1$.

Розчини метасилікату натрію мають дуже лужну реакцію в результаті гідролізу:

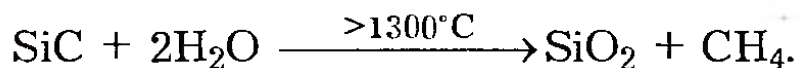
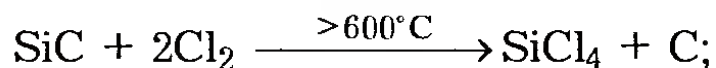
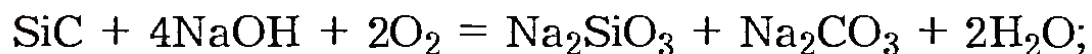


Сполуки з карбоном:

Силіцій та його оксид реагують з вуглецем в електропечах за температури близько 2300 °C з утворенням карбіду кремнію:

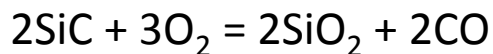


За звичайних умов SiC хімічно стійкий, під час нагрівання руйнується розплавами лугів, хлором, гарячою водяною парою:

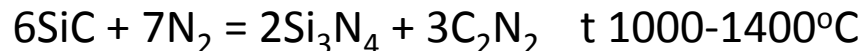


При нагріванні карбід кремнію реагує з киснем:

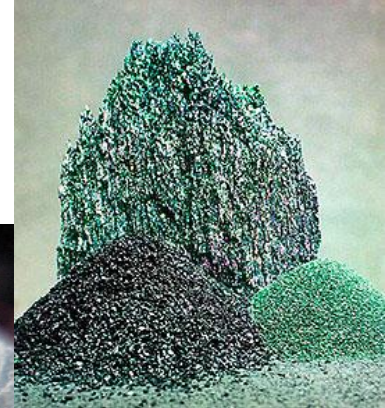
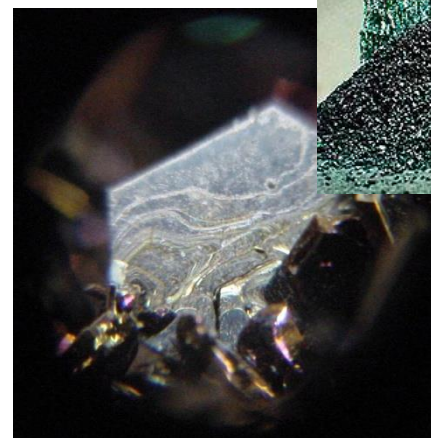
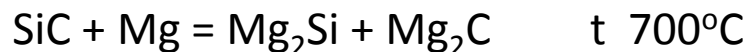
950-1700 °C



з азотом, утворюючи нітрид кремнію



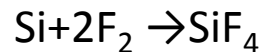
з активними металами, утворюючи силіциди металів



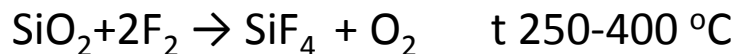
Природний карбід кремнію
— муасаніт

Сполуки з галогенами. Способи отримання:

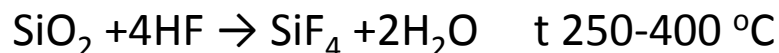
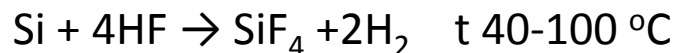
Горіння кремнію в атмосфері фтору



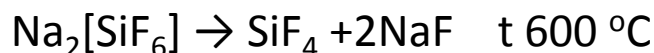
Взаємодія фтору з оксидом силіцію



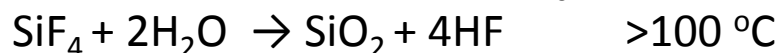
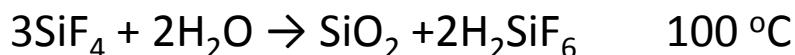
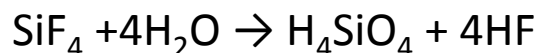
Дія газоподібного фторводню на кремний або його оксид:



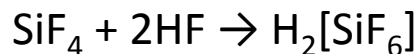
Розкладання силіційфторводневої кислоти або гексафторосилікату натрію



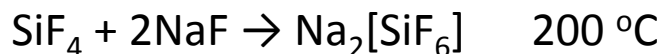
Тетрафторид силіцію гідролізується водою, продукти гідролізу залежать від температури:



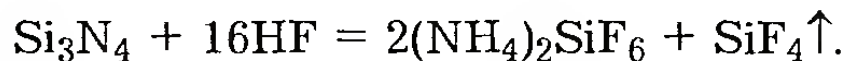
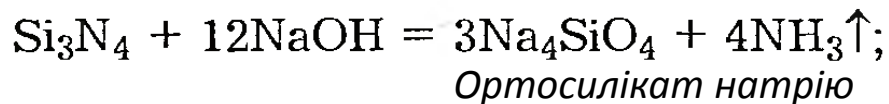
Розчиняється у фторводневій кислоті з утворенням силіцій-фторводневої кислоти



При сплавленні з фторидами лужних металів утворює солі силіцій-фторводневої кислоти



Сполуки з азотом. З азотом аморфний силіцій взаємодіє лише за температури понад 1300 °С. При цьому утворюється нітрид силіцію Si_3N_4 — тверда стійка сполука, що повільно руйнується лише розплавом лугу або гарячою концентрованою плавиковою кислотою:

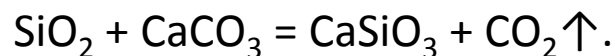
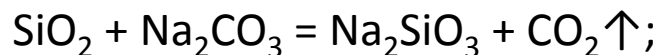


Гексафторсилікат амонію

Скло. Склад звичайного віконного скла наближено виражається формулою



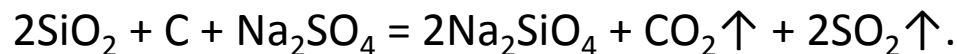
Скло добувають сплавлянням у спеціальних печах суміші соди Na_2CO_3 , вапняку $CaCO_3$ і білого піску SiO_2 . Хімізм процесу можна представити так: при сплавлянні утворюються силікати натрію і кальцію:



Ці силікати та кремнезем (його беруть у надлишку) сплавляють у масу, яка поступово охолоджується:



Часто у виробництві скла соду замінюють сульфатом натрію і вугіллям. У цьому разі силікат натрію утворюється за рівнянням реакції:



Замінюючи соду Na_2CO_3 поташем K_2CO_3 , отримують тугоплавке скло (для хімічного посуду).

Замінюючи крейду $CaCO_3$ оксидом плюмбуму(II) PbO , а соду — поташем, добувають кришталеве скло.

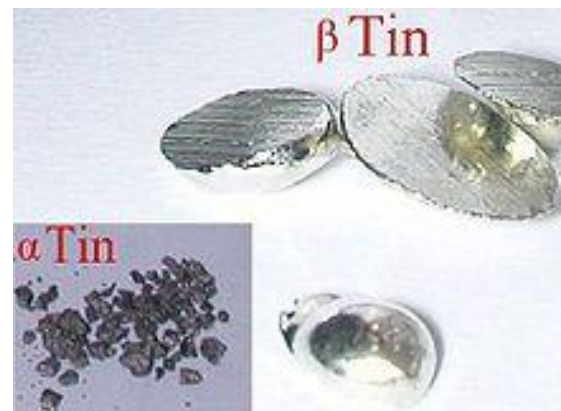
Добавки оксидів металів до вихідної суміші надають склу різного забарвлення: оксид хрому(III) Cr_2O_3 — зеленого, оксид кобальту(II) CoO — синього, оксид мангану(IV) MnO_2 — червонувато-лілового і т. д.

Германій, станум, плюмбум — належать до малопоширених елементів. Найважливішими мінералами Стануму і Плюмбуму є SnO_2 — олов'яний камінь (каситерит) та PbS — свинцевий блиск (галеніт).

Германій — це крихка речовина сріблясто-сірого кольору, схожа на метал.

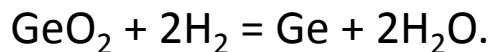
Олово (станум) — сріблясто-білий легкоплавкий метал. За звичайних умов існує у вигляді стабільної β -модифікації (біле олово), яке за низької температури $< 13,2\text{ }^\circ\text{C}$ поступово переходить у алмазоподібну α -модифікацію (сіре олово).

При цьому, через значну зміну густини металу (об'єм збільшується на 26 %), сіре олово розсипається в порошок. Таке явище отримало назву “олов'яна чума”. Дуже швидко перетворення білого олова на сіре відбувається за температури близько $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Перехід $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ прискорюється у присутності деякої кількості $\alpha\text{-Sn}$, частинки якого діють як центри кристалізації.



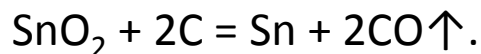
Чистий свинець — це голубувато-білий метал з характерною для металів кубічною гранецентрованою структурою.

Германій добувають відновленням оксиду германію (IV) воднем при температурі 800-1000 °C:

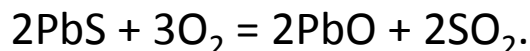


Для добування олова і свинцю (простих речовин стануму і плюмбуму) спочатку збагачують руду методом флотації.

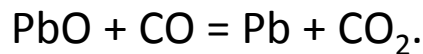
Олово добувають за реакцією:



Під час добування свинцю спочатку випалюють його сульфід:



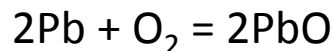
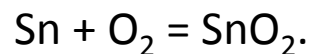
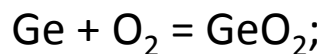
Оксид плюмбуму (II), що утворився, відновлюють оксидом карбону (II), що є продуктом неповного окиснення коксу:



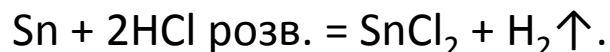
Посилення металічних властивостей у ряду Ge — Sn — Pb зумовлює також зміну хімічних властивостей цих елементів. Найвищий ступінь окиснення елементів Ge, Sn, Pb дорівнює +4.

За звичайних умов усі три речовини стійкі по відношенню до води та повітря. На поверхні свинцю знаходиться матова оксидна плівка, яка захищає його від подальшого окиснення.

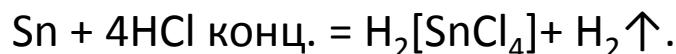
Германій і олово при підвищеній температурі окислюються киснем до вищих оксидів:



В електрохімічному ряді напруг германій розміщений за воднем, олово і свинець розміщені безпосередньо перед воднем, тому олово повільно розчиняється в розведній HCl:

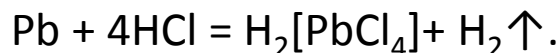


З концентрованою HCl воно реагує легко:



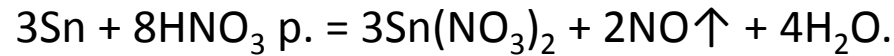
Тетрахлоростанат гідрогену

Свинець у розведених хлоридній і сульфатній кислотах практично не розчиняється внаслідок утворення на його поверхні малорозчинних PbCl_2 і PbSO_4 . Як і олово, свинець краще розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті, оскільки при цьому утворюється розчинна у воді комплексна сполука:

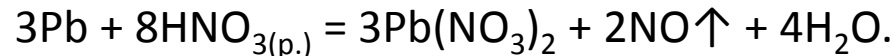


Тетрахлороплюмат гідрогену

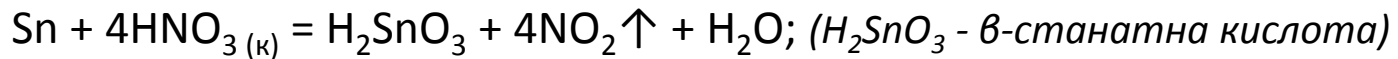
Розведена і концентрована нітратна кислота по-різному діє на германій, олово і свинець. У розведеній HNO_3 олово, утворюючи нітрат стануму (II), виявляє металічні властивості:



Свинець взаємодіє з HNO_3 будь-якої концентрації як метал, і утворює внаслідок реакції сіль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



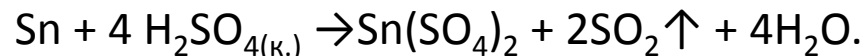
Посилення металічних властивостей у ряду $\text{Ge} — \text{Sn} — \text{Pb}$ виявляється під час взаємодії цих речовин з концентрованою нітратною кислотою:



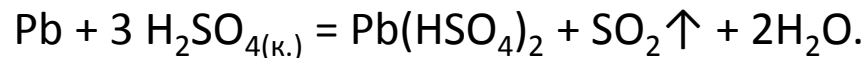
Концентрована сульфатна кислота окиснює Ge до GeO_2 :



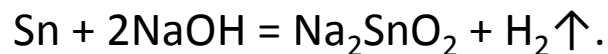
Олово в концентрованій H_2SO_4 утворює:



Свинець в концентрованій H_2SO_4 розчиняється з утворенням розчинної кислої солі:



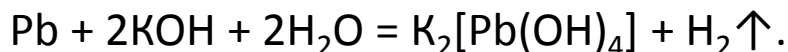
Концентровані луги здатні розчиняти олово з утворенням станітів і виділенням водню:



У водних розчинах станіти існують в гідратованій формі $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$.

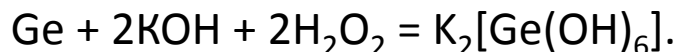
тетрагідроксостаніт натрію

При розчиненні свинцю в розбавлених розчинах лугів за підвищеної температури утворюються гідроксоплюмбіти:

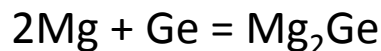


тетрагідроксоплюмбіт калію

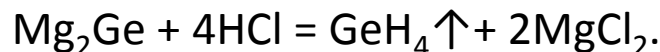
Германій розчиняється в розчинах лугів за наявності окисників з утворенням германатів — солей германатної кислоти:



За хімічними властивостями германій, олово, свинець переважно є металами. Проте з активними металами вони взаємодіють подібно до силіцію, утворюючи германіди, станіди та плюмбіди. $t\text{ }^\circ\text{C}$

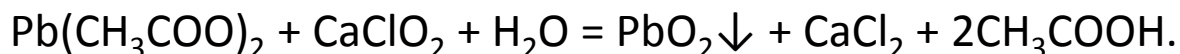
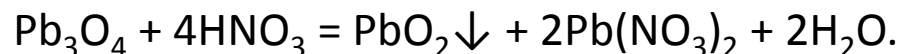


Якщо на германіди, станіди, плюмбіди подіяти кислотою-неокисником, то можна добути газоподібні сполуки, подібні до силанів.

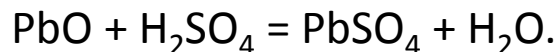
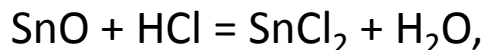


герман

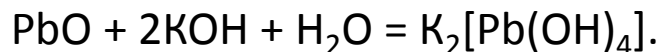
- Для елементів підгрупи германію відомі **оксиди типу EO, EO₂**. При нагріванні простих речовин на повітрі утворюються оксиди германію (IV) і стануму (IV) - GeO₂ і SnO₂, та оксид плюмбуму (II) – PbO.
- Оксиди GeO і SnO менш стабільні ніж PbO. Плюмбум утворює PbO₂, Pb₂O₃ і Pb₃O₄ (сурик), який є сіллю ортоплюмбатної кислоти Pb₂(PbO₄)
- Оксид плюмбуму (IV) одержують розкладанням сурику (Pb₃O₄) у нітратній кислоті або окисненням солей Pb(II) сильними окисниками (Cl₂, CaClO₂ *гіпохлорит кальцію*):



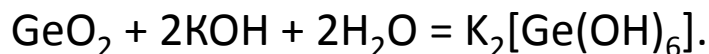
Оксиди у нижчому ступені окиснення амфотерні, хоча легше взаємодіють з кислотами, що свідчить про перевагу їх основного характеру:



Ці оксиди також розчиняються у водних розчинах лугів:

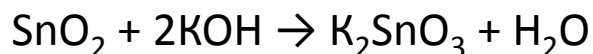


GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 - амфотерні оксиди. Вони взаємодіють з розчинами лугів з утворенням відповідно гідроксогерманатів, гідроксостанатів і гідроксоплюмбатів:

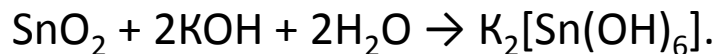


GeO_2 – біла кристалічна речовина, за будовою та властивостями нагадує SiO_2 . Має амфотерні властивості, але кислотні властивості переважають. Більш виражені в порівнянні з кремнієм металічні властивості германію проявляються в утворенні солей, наприклад, $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, що не має аналогії в хімії кремнію.

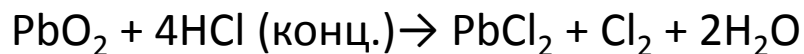
SnO_2 – біла тугоплавка речовина, амфотерна сполука, але вже переважають основні властивості. Не розчиняється у воді та розбавлених кислотах, легко взаємодіє з розплавами лугів з утворенням станатів:



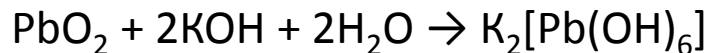
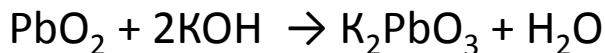
При обробці водою він перетворюється в розчинний *гексагідроксостанат*:



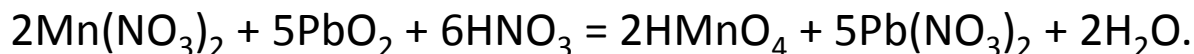
PbO_2 – кристалічна речовина темно-бордового кольору. PbO_2 – сильний окисник:



З розбавленими кислотами PbO_2 не реагує. Реагує з розплавами лугів (як і SnO_2):



PbO_2 є сильним окисником, тому він здатний окислювати йони Mn^{+2} до MnO_4^- :



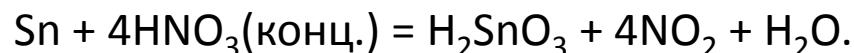
Оксидам EO_2 відповідають дуже слабкі кислоти — германатна, станатна (олов'яна) і плюмбатна.

Гідратований оксид $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ існує в α - і β -формах.

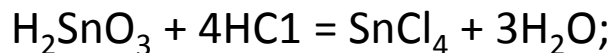
α - станатна кислота осаджується під дією лугів на розчини солей стануму (IV):



β -станатна кислота — під дією концентрованої нітратної кислоти на олово:



α -станатна кислота розчиняється в кислотах і лугах:

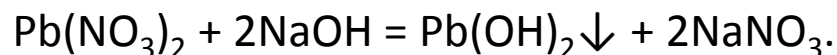


β -станатна кислота не розчиняється ні в кислотах, ні в лугах. З часом осад α -станатної кислоти поступово перетворюється на β -станатну кислоту.

При дії концентрованої HCl на PbO_2 утворюється PbCl_4 — жовта важка рідина, яка легко розкладається на PbCl_2 і Cl_2 :

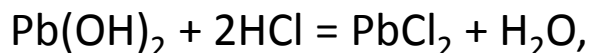


Гідроксиди германію, стануму та плюмбуму у ступені окиснення +2 одержують дією розведених лугів на відповідні водорозчинні солі:



Гідроксиди E(OH)₂ амфотерні.

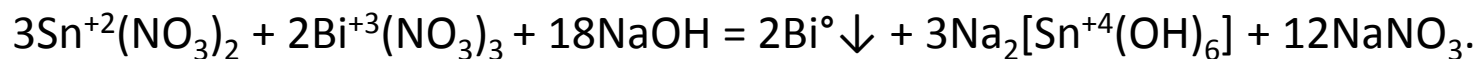
У Ge(OH)₂ переважають кислотні властивості, у Pb(OH)₂ – основні, він розчиняється в кислотах, з утворенням солей плюмбуму (II) та тільки в концентрованих розчинах лугів, з утворенням гідроксоплюмбідів.



З оксидів і гідроксидів германію, стануму і плюмбуму можна добути солі, діючи на них кислотами: у кислому середовищі найлегше утворюються солі двовалентних металів.

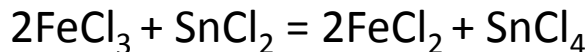
Солі Германію (II), Стануму (II) - дуже сильні відновники. Хоча відновні властивості в ряду Ge(II) – Sn(II) – Pb(II) послаблюються.

Так, солі стануму (II) в лужному середовищі здатні відновлювати бісмут до вільного металу:



Ця реакція використовується в аналітичній хімії для якісного виявлення бісмуту і солей стануму (II).

солі стануму (II) здатні відновлювати Fe(III) у Fe(II), CrO_4^{2-} у Cr(III), наприклад:

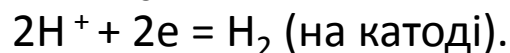
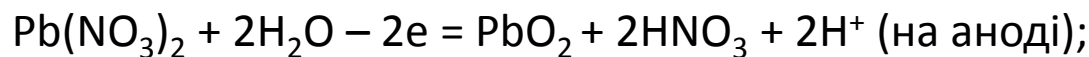
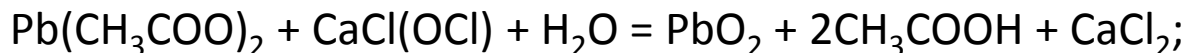


Солі Стануму (II) є сильними відновниками також і в кислому середовищі.

SnCl_2 здатний відновлювати солі Мангану, Хрому, Ванадію:

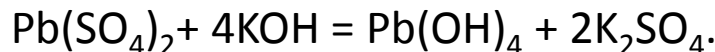


Сполуки плюмбуму (II) дуже стійкі. Перевести сполуки Pb(II) в сполуки Pb (IV) можна лише дією сильного окисника або анодним окисненням:

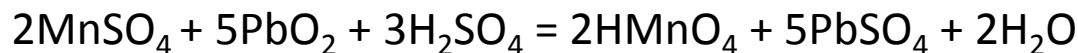


Реакція окиснення ацетату плюмбуму (II) хлорним вапном використовується для отримання оксиду плюмбуму (IV) в промисловості.

При нейтралізації розчину $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ випадає осад гідроксиду плюмбуму(IV) бурого кольору:

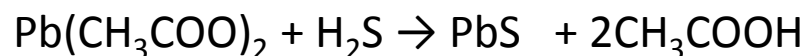
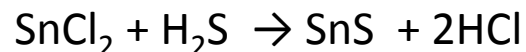


Оксид плюмбуму (IV) є сильним окисником, він здатний окиснювати іони Mn^{2+} до MnO_4^-

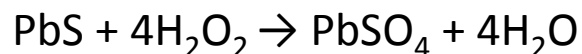


Серед *солей* найважливішими є галогеніди та сульфіди. Наприклад, SnCl_2 широко використовується у хімічній практиці як відновник.

Моносульфіди SnS і PbS одержують в результаті реакцій:



При окисненні:



Цю реакцію використовують під час реставрації старих картин, що містять свинцеві білила – $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$.