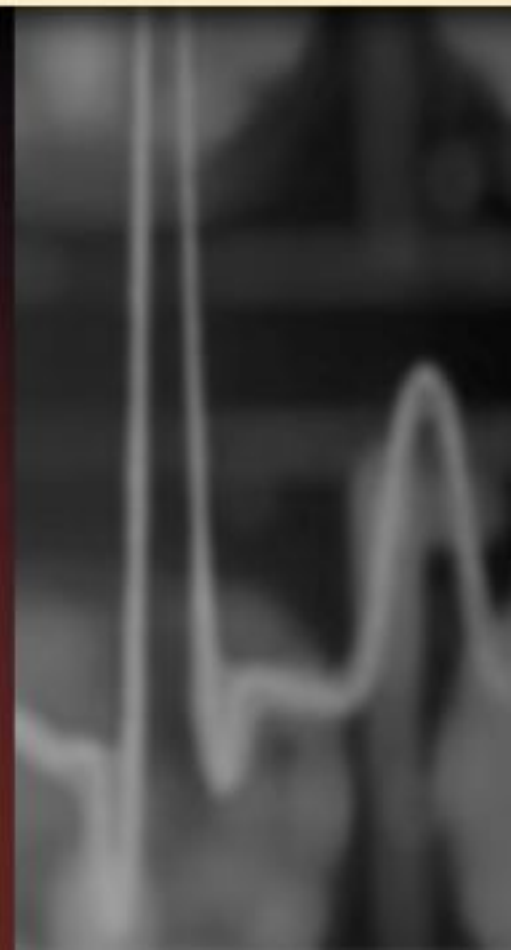


# VI группа периодической системы

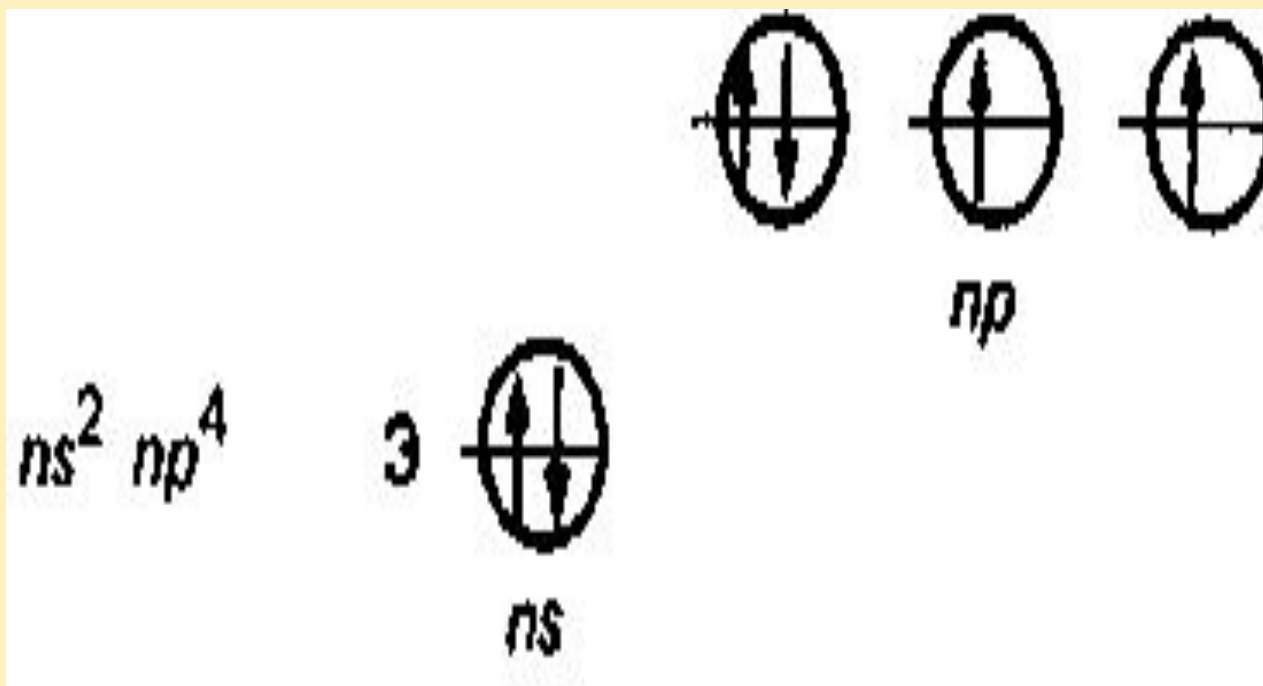
## СИСТЕМЫ

VIA-группа



# Общая характеристика

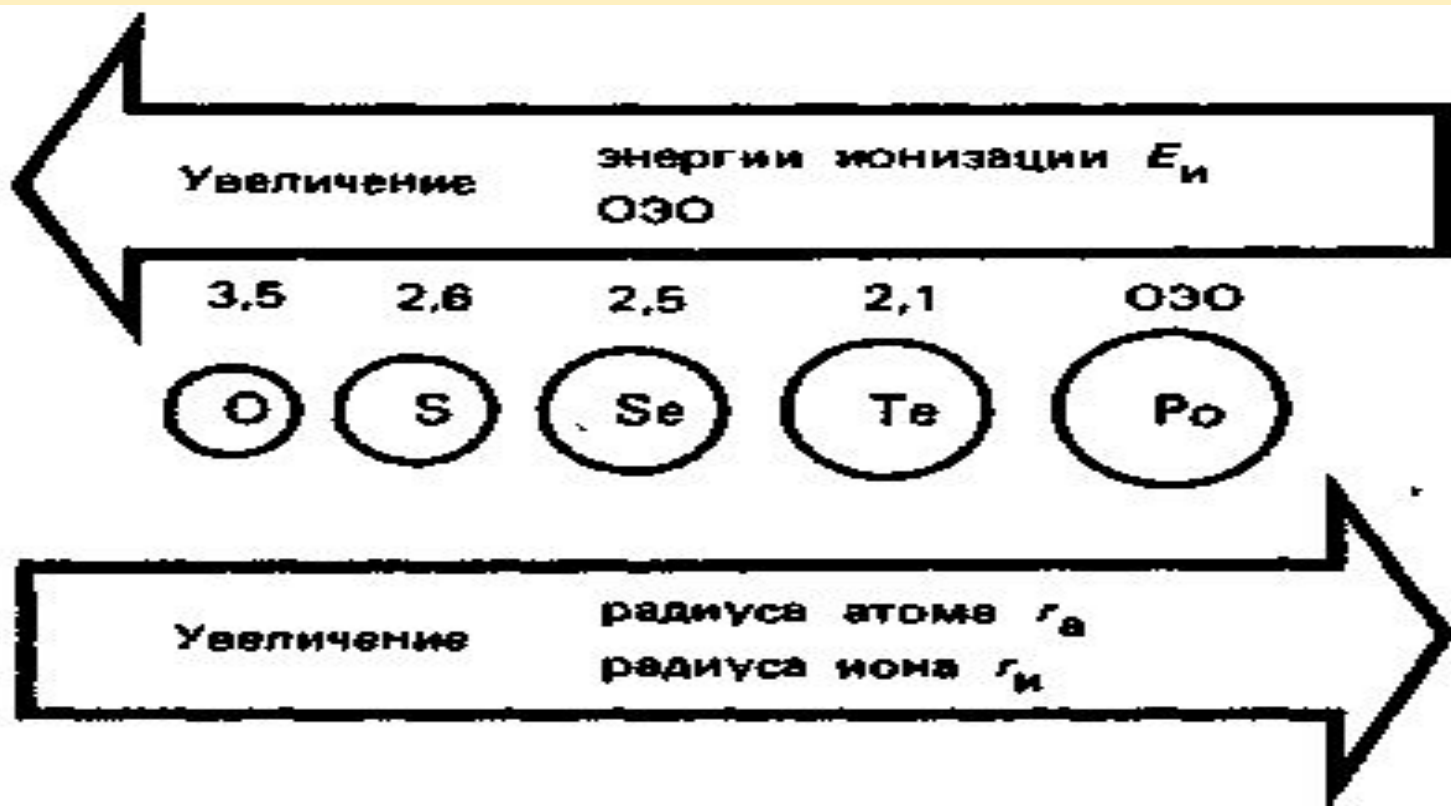
- Электронная формула валентной оболочки атомов элементов VIA-группы



- В зависимости от состояния электронной оболочки проявляются разные степени окисления (СО).
- В соединениях с металлами и водородом элементы этой группы проявляют  $CO = -2$ .
- В соединениях же с кислородом и неметаллами сера, селен и теллур могут иметь  $CO = +4$  и  $CO = +6$ .
- В некоторых соединениях они проявляют  $CO = +2$ . В

- Кислород (ОЭО = 3,5)
- Во фтороксиде  $F_2O$  О кислорода положительна и равна 4-2.
- С остальными элементами кислород проявляет обычно в соединениях степень окисления — 2,
- за исключением водородпероксида  $H_2O_2$  и его производных, в которых кислород имеет степень окисления —1.
- В живых организмах кислород, сера и селен входят в состав биомолекул в степени окисления —2.

- Все это приводит к ослаблению неметаллических свойств халькогенов при переходе от кислорода к теллуру.



- В нормальных условиях водородные соединения  $H_2E$  элементов VIA-группы, за исключением воды, — газы с очень неприятным запахом.
- Термодинамическая стабильность этих соединений уменьшается от воды к водородтеллуриду  $H_2Te$ .
- В водных растворах  $H_2E$  проявляют слабокислотные свойства. В  $H_2O$  —  $H_2S$  —  $H_2Se$  —  $H_2Te$  сила кислот возрастает:
- Это объясняется увеличением радиусов ионов  $E^{2-}$  и соответствующим ослаблением связей  $E-H$ .
- В том же направлении растет восстановительная способность  $H_2E$ .

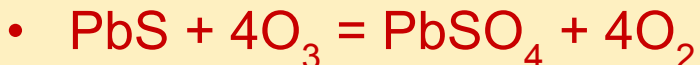
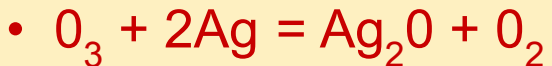
- Сера, селен, теллур образуют два ряда кислотных оксидов:  $\text{ЭО}_2$  и  $\text{ЭО}_3$ .
- Им соответствуют кислотные гидроксиды состава  $\text{H}_2\text{ЭО}_3$  и  $\text{H}_2\text{ЭО}_4$ .
- Кислоты  $\text{H}_2\text{ЭО}_3$  в свободном состоянии неустойчивы. Соли этих кислот и сами кислоты проявляют окислительно-восстановительную двойственность, так как элементы S, Se и Te имеют в этих соединениях промежуточную степень окисления + 4.
- Кислоты состава  $\text{H}_2\text{ЭО}_4$  более устойчивы и в реакциях ведут себя как окислители (высшая степень окисления элемента +6)

- **Химические свойства кислорода.**

- Кислород — самый распространенный элемент в земной коре (49,4 %)
- Элемент кислород существует в виде двух простых веществ (аллотропные модификации):) O<sub>2</sub> и озона O<sub>3</sub>.
- O<sub>3</sub> — имеет более высокие температуры плавления и кипения, обладает резким запахом (отсюда его название).
- В O<sub>2</sub> имеется тройная связь, а сама молекула представляет собой бирадикал с параллельными спинами неспаренных электронов а следовательно обладает парамагнетизмом.
- Под действием света молекулярный кислород переходит в *синглетное* состояние, т.е. в синглетный кислород O<sub>2</sub><sup>1</sup>, в котором все электроны спарены:
- Синглетный кислород неустойчив, период полураспада – 45 минут:
- 
- $\downarrow\uparrow\text{O}:::\text{O} + e \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$  (супероксидный анион-радикал)
- Окислительная способность различных активных форм кислорода возрастает в следующей последовательности: O<sub>2</sub> < O<sub>2</sub><sup>1</sup> < O<sub>2</sub><sup>-·</sup>

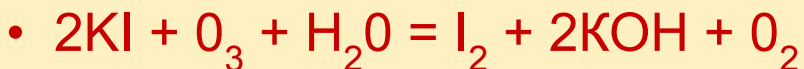


- Озон — сильнейший окислитель. Окисляет металлы, бурно реагирует с органическими веществами, при низкой температуре окисляет соединения, с которыми кислород не реагирует.

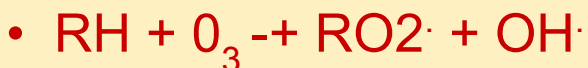


- 

Широко известна качественная реакция:



- Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов.



- радикалы инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами — липидами, белками, ДНК. Такие реакции приводят к повреждению и гибели клеток.

- На этом основано применение озона для стерилизации питьевой воды и воды плавательных бассейнов.

- Кислород – один из самых активных неметаллов.
- Он образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона.
- С большинством элементов он взаимодействует непосредственно (кроме галогенов, золота и платины).

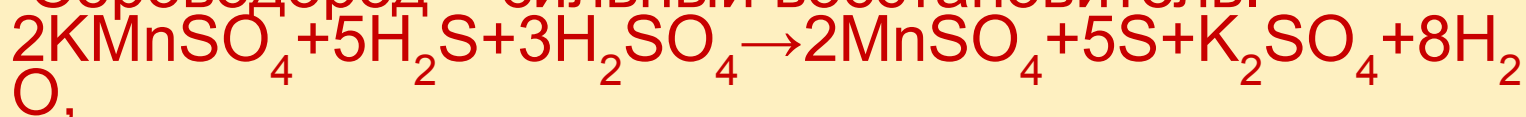
- Главная химическая функция кислорода в организме – окисление веществ, которое сопровождается выделением энергии.
- Для клетки очень важно, чтобы происходила полная утилизация кислорода:
- $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ .
- Если процесс восстановления кислорода нарушается, то образуются различные активные формы кислорода, способствующие свободнорадикальному окислению биосубстратов.
- Защита от вредного действия активных форм кислорода осуществляется с помощью антиоксидантной системы, в которую входят ферменты супероксиддисмутаза (СОД) и каталаза:
- $2O_2^{\cdot -} + 2H^+ \xrightarrow{\text{СОД}} H_2O_2 + O_2$ ,
- $2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} 2H_2O + O_2$ .

- **Сера и ее соединения.**
- Сера входит в состав белков, липидов, также в состав некоторых витаминов и биорегуляторов.
- Для серы характерна аллотропия — *ромбической, моноклинической и пластической* серы.
- Сера способна образовывать устойчивые гомоцепи, которые имеют зигзагообразную форму.
- Сера – достаточно активный неметалл. Даже при умеренном нагревании она окисляет многие простые вещества:
- $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{CuS}$
- $\text{Zn} + \text{S} \rightarrow \text{ZnS}$
- $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ .
- Довольно легко окисляется кислородом и галогенами:
- $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- $\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SCl}_2$ .
- Сера растворяется в горячих растворах щелочей и в некоторых кислотах:
- $3\text{S} + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \leftrightarrow 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{S} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

- **Сероводород** Очень ядовит, т.к. за счет связывания атомов меди в цитохромоксидазе блокирует перенос электронов с этого фермента дыхательной цепи на кислород. и наступает обморочное состояние и даже смерть от паралича дыхания.

- Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом гниющего белка.

- Сероводород – сильный восстановитель.



- $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$

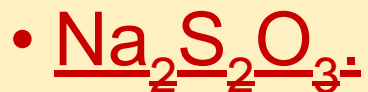
- $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HBr}.$

- $\text{H}_2\text{S}$  образует два типа солей: средние – *сульфиды* ( $\text{K}_2\text{S}$ ) и кислые – *гидросульфиды* ( $\text{KHS}$ ), которые в водных растворах легко гидролизуются:

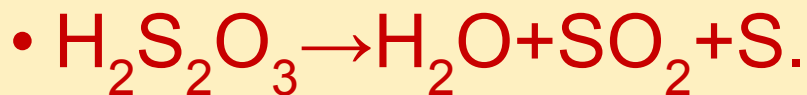
- $\text{Na}_2\text{S} + \text{HON} \leftrightarrow \text{NaHS} + \text{NaOH},$

- $\text{S}^{2-} + \text{HON} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-.$

- Для оксида  $\text{SO}_2$ , кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и ее солей характерна окислительно-восстановительная двойственность:
- $2\text{SO}_2(\text{восстановитель}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$
- $\text{SO}_2(\text{окислитель}) + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{восстановитель}) + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
- $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{восстановитель}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{окислитель}) + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{окислитель}) + \text{S} \rightarrow \underline{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$
- Однако восстановительные свойства у соединений серы (IV) преобладают.
- При нагревании сульфиты диспропорционируют:
- $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ .



- – соль *тиосерной кислоты*  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  
Тиосерная кислота неустойчива и при получении распадается:



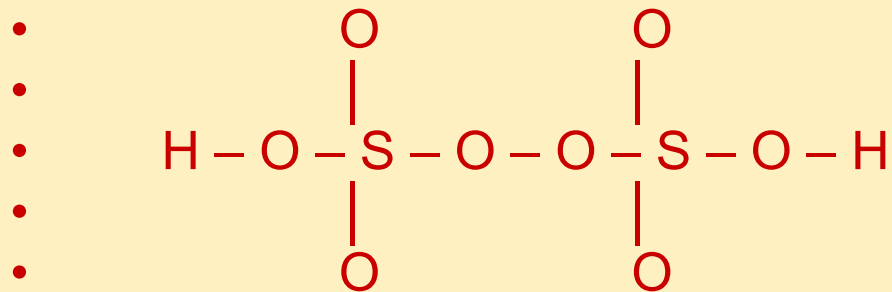
- Тиосульфат-ион образует прочные комплексные соединения со многими катионами металлов-токсикантов: кадмия, меди (II), ртути (II), свинца (II), серебра. – т. е. он -Антидот при отравлениях

- Диоксид серы может присоединять кислород, переходя в *триоксид серы*:
- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \text{ ( Pt,t )} \rightarrow 2\text{SO}_3$ .
- Растворение его в воде приводит к образованию сильной *серной кислоты*:
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- *Оксид серы (VI)* является типичным кислотным оксидом. Безводная серная кислота – тяжелая, бесцветная, маслянистая жидкость.
- Смешивать концентрированную серную кислоту с водой следует осторожно, вливая серную кислоту тонкой струйкой в воду!
- Концентрированная серная кислота поглощает пары воды, и поэтому ее применяют в качестве осушителя.
- Она отнимает воду и от органических веществ (углеводов и др.), обугливая их:
- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow 12\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .



- В разбавленных растворах серная кислота – окислитель за счет катионов водорода, которые восстанавливаются до элементарного водорода:
- $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ .
- Концентрированная серная кислота является окислителем за счет S+6, окисляя металлы и неметаллы, превращаясь при этом в  $\text{SO}_2$ , S или  $\text{H}_2\text{S}$ , в зависимости от условий проведения реакции и свойств веществ:
- $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Чем активнее металл, тем сильнее восстанавливается кислота:
- $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 3\text{ZnSO}_4 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- $4\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 4\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Концентрированная серная кислота окисляет и сложные вещества:
- $8\text{HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 4\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

- Раствор триоксида серы в серной кислоте называется *олеумом*. В олеуме часть молекул SO<sub>3</sub> соединяется с серной кислотой.
- При этом получается *дисерная* или *пироксерная кислота* H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: SO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>↔H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.
- *Пероксодисерная кислота* H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> получается при электролизе серной кислоты или гидросульфатов. При этом на аноде протекает реакция: 2HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> - 2e → H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Пероксодисерная кислота является производной пероксида водорода:



- Пероксодисерная кислота и ее соли – *пероксосульфаты* – являются сильнейшими окислителями:
- $5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{HMnO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Применяют пероксосульфаты в качестве отбеливателей.

- **. Селен и теллур.**

- По химическим свойствам *селен* и *теллур* похожи на серу.
- С водородом они образуют летучие соединения  $H_2Se$  и  $H_2Te$ .
- Как и сероводород, они в сильной степени обладают восстановительными свойствами. При нагревании они разлагаются.
- Прочность молекул в ряду  $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$  уменьшается. Их соли – *селениды* и *теллуриды*.
- При сжигании селена и теллура на воздухе образуются оксиды  $SeO_2$  и  $TeO_2$ , являющиеся ангидридами *селенистой*  $H_2SeO_3$  и *теллуристой*  $H_2TeO_3$  кислот.
- Соли селенистой и теллуристой кислот – *селениты* и *теллуриты*.

- Соединения  $\text{Se}^{+4}$  и  $\text{Te}^{+4}$  проявляют преимущественно окислительные свойства, легко восстанавливаясь до свободных селена и теллура. Например:
- $\text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se} \downarrow$
- $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se} \downarrow$ .
- Сильные окислители переводят соединения  $\text{Se}^{+4}$  и  $\text{Te}^{+4}$  в производные этих элементов в степени окисления +6:
- $5\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

- $\text{SeO}_3$  и  $\text{TeO}_3$  – кислотные оксиды. Кислородные кислоты – *селеновая*  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и *теллуровая*  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  – кристаллические вещества. Их соли – селенаты и теллулаты.
- Селеновая кислота принадлежит к сильным кислотам. Она малолетуча, обугливает органические вещества, энергично соединяется с водой.
- Селеновая кислота – более сильный окислитель, чем серная.
- Теллуровая кислота, в отличие от селеновой и серной, очень слабая кислота. Все соединения селена и теллура ядовиты.

- S -Макроэлемент [0,16%],.
- Суточная потребность 4-5 г.
- Входит в состав
- +++белков, гормонов, витаминов.
- +++тиоловых соединений, участвующих
- в окислительно-восстановительных реакциях.
- +++ Известны три серусодержащих аминокислоты: цистин, цистеин и метионин.
- +++ : инсулина, глутатиона, витамина B1, липоевой кислоты
- **2H**
- +++Обратимый переход  $R1-S-S-R2 \rightleftharpoons R1SH + R2SH$  защищает организм от радиационных поражений.
- +++Образование дисульфидных мостиков стабилизирует и определяет третичную структуру белка.
- +++Образующаяся в организме  $H_2SO_4$  участвует в обезвреживании ядовитых соединений: фенола вырабатываемых в кишечнике из аминокислот микробами.
- ++++ В соединении с серной кислотой [в виде конъюгатов] выводятся чужеродные вещества.

- ++++. Приём серы внутрь способствует рассасыванию нарывов,
- +++++ сера используется как слабительное средство.
- +++++В виде мазей и присыпок применяется как антимикробное средство при лечении кожных заболеваний.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — тиосульфат натрия — антитоксическое, противовоспалительное средство.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  — персульфат натрия — антигипоксическое средство.
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — сульфат натрия — слабительное.
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — сульфат магния — понижает артериальное давление.
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — гипс — используется в хирургической практике.
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — сульфат меди — при анемии.
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — сульфат железа — при анемии.





# Кремний

- Вакантные орбитали способны к образованию дополнительного  $pp-d$  связей по донорно-акцепторному механизму, если у партнеров есть неподеленные электронные пары. Это приводит к дополнительному упрочнению связей, например, с  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  и т.д.
- **Si–O** по энергии уступает только **Si–F** (из всех связей для **C** и **Si**) и существенно превосходит все остальные
- **Si–Si** – менее прочная, чем **C–C**
- Для всей химии **Si** характерно высокое сродство к кислороду. Для кремния нехарактерно образование гомоатомных связей

# Кремний

- В соответствии с правилом 8-*N* кристаллизуется в структуре алмаза
- Энергия связей меньше, чем в алмазе, существенно уменьшаются  $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$ ,  $\Delta E$ .
- Алмаз  $\Delta E = 5,2$  эВ – это диэлектрик
- **Si**  $\Delta E = 1,2$  эВ, это полупроводник
- Расплавленный **Si** исключительно реакционноспособен – реагирует с графитом, кварцем, металлами, азотом. Не реагирует с **H<sub>2</sub>**

# Элементы подгруппы Ge

- Они полные электронные и слоевые аналоги

## 2 особенности

- Валентной конфигурации  $ns^2np^2$  предшествует полностью завершенной  $(n-1)d$ -уровень. Сказывается  $d$ -сжатие, особенно заметное у **Ge**, у него  $3d$ -уровень – кайносимметричный
- Существует вакантный  $nd$ -уровень, к.ч. = 6,  $sp^3d^2$ ,  **$[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$**

# Элементы подгруппы Ge

- Сверху вниз по группе металличность нарастает, но немонотонно (**Ge** близок к **Si**)
- В этом же направлении увеличивается стабильность степени окисления +2
- **Sn** - промежуточное положение (+2 или +4), но ближе к **Ge**
- **Pb** – эффект  $6s^2$  инертной электронной пары

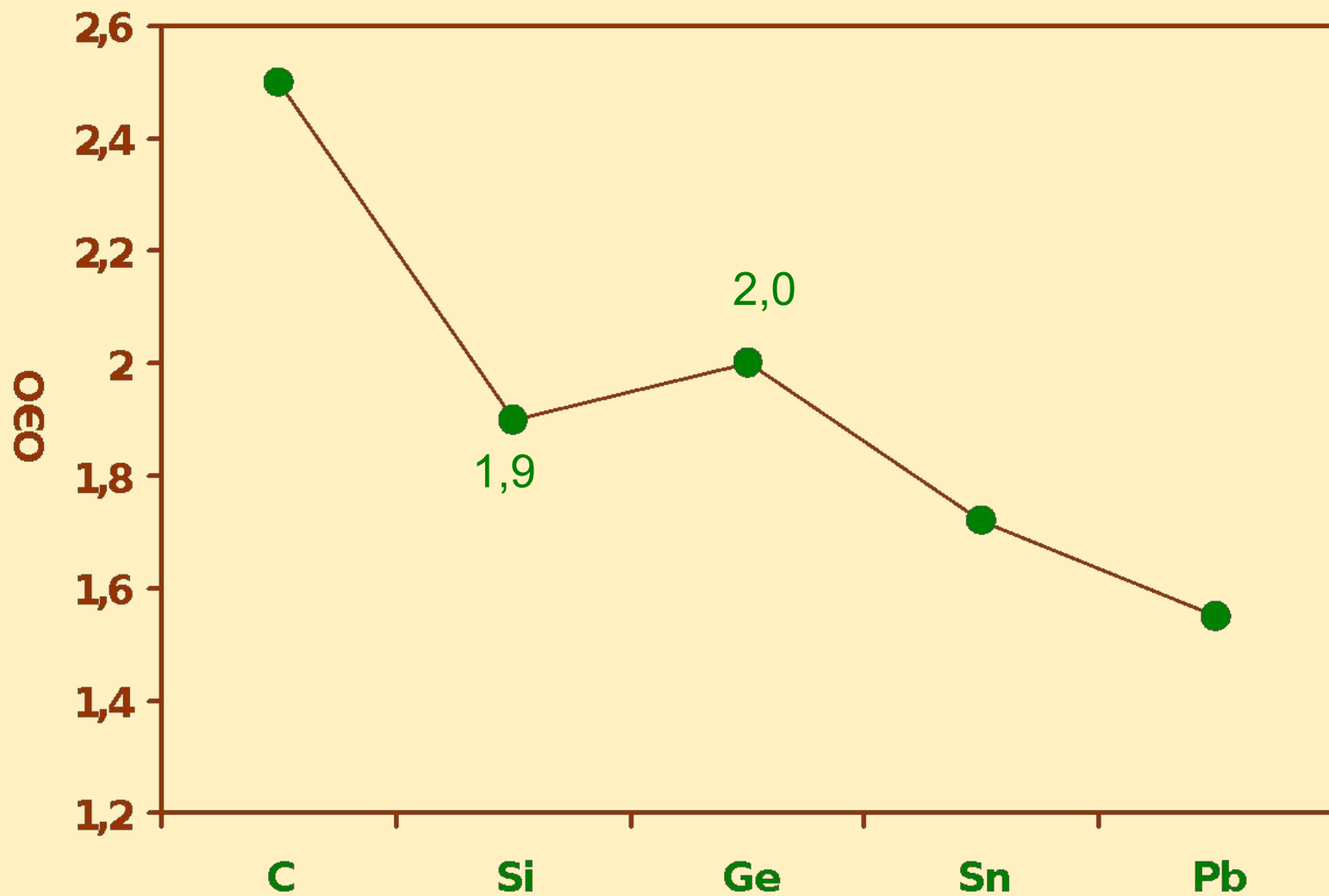
# Простые вещества

- **Ge** - структура типа алмаза, известны и фазы высокого давления
- **Sn** – тетрагональная решетка, но она близка к ГЦК, только слегка вытянута по оси С. Ниже +13 °С т/д стабильна α-модификация со структурой типа алмаза и полупроводниковыми свойствами. Кинетически этот переход заторможен
- **Pb** – ГЦК решетка, не подчиняются правилу Юм-Розери
- В ряду стандартных электродных потенциалов **Ge** – после водорода, **Sn** и **Pb** – непосредственно перед

# Особенности

- Итак, атомные радиусы в ряду **C – Si – Ge – Sn – Pb** увеличиваются
- Неравномерность их увеличения при переходе от **Si** к **Ge** и от **Sn** к **Pb** обусловлена влиянием внутренних ( $3d$  и  $4f$ ) электронных оболочек, электроны которых слабо экранируют заряд ядер атомов. Это приводит к сжатию  $e^-$  оболочек **Ge** и **Pb** из-за повышения эффективного заряда ядра
- От **C** к **Pb** энергии ионизации элементов в целом понижаются, что приводит к усилению их металлических свойств, т.е. к росту основности катионов

# Особенности



# Особенности

- В химических соединениях элементы IVA группы проявляют степени окисления  $-4$ ,  $0$ ,  $+2$ ,  $+4$
- Устойчивость соединений с высшей степенью окисления максимальна для **Si** и постепенно понижается в ряду **Ge – Sn – Pb**
- Устойчивость степени окисления  $+2$  в этом ряду возрастает. Поэтому неорганические соединения **Pb(IV)** сильные окислители, а соединения **Si** не проявляют окислительных свойств. Соединения же **Si(II)** **Ge(II)** и **Sn(II)** – сильные восстановители, для **Pb(II)** восстановительные свойства нехарактерны

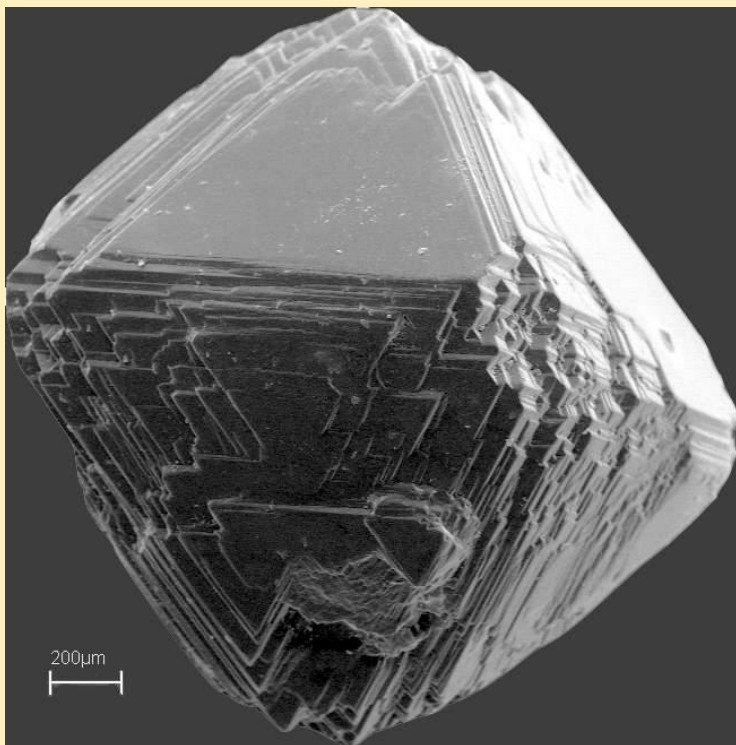


# Особенности

- При движении сверху вниз по группе происходит последовательный переход от неметаллов к металлам, окислительные свойства соединений с высшей степенью окисления усиливаются
- Восстановительные свойства соединений с низкой степенью окисления ослабляются

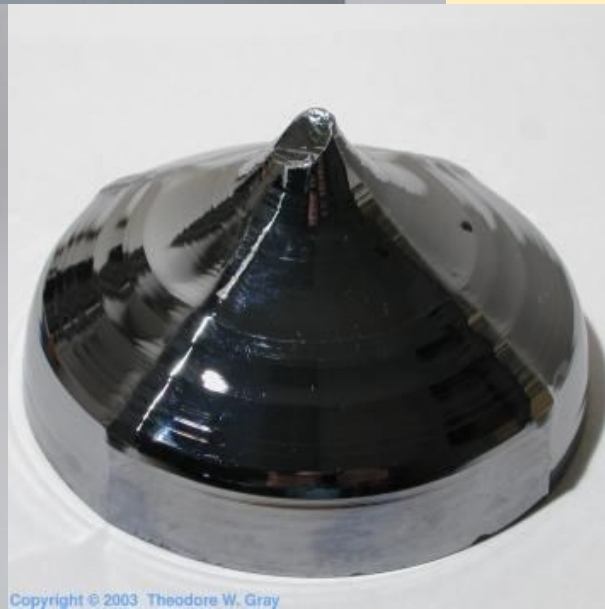
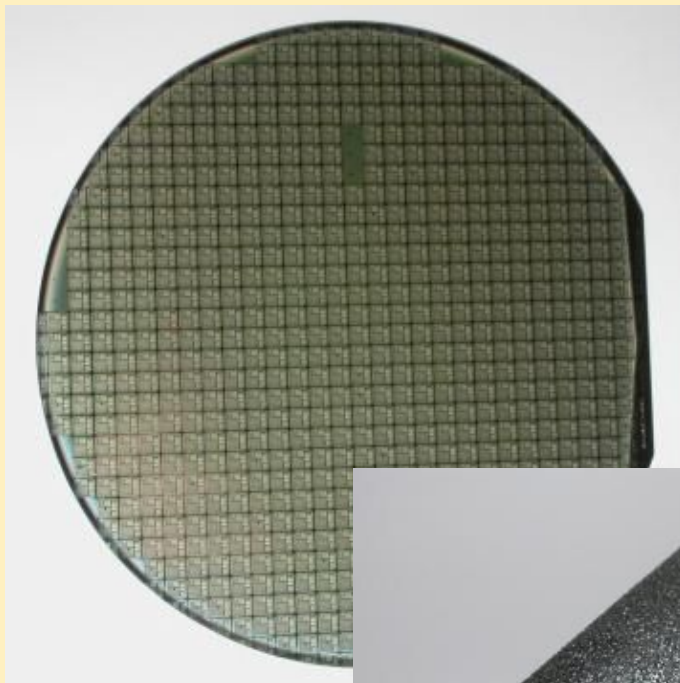
# Нахождение в природе и получение

- Содержание: **C** (0,048 %) в живых организмах: в организме человека массой 70 кг содержится 16 кг **C**, т.е. 22,9 мас. % в древесине содержание **C** достигает 40 %



# Нахождение в природе и получение

- Si самый распространенный после O элемент: 25,7 масс. %

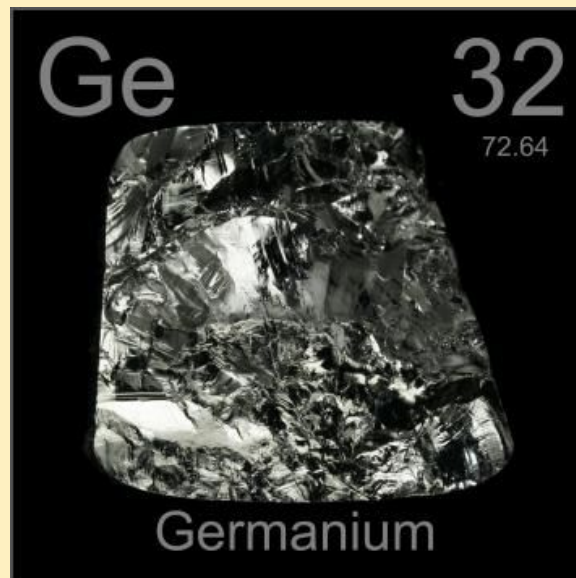


# Нахождение в природе и получение

- **Ge** и **Sn** ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $1,5 \cdot 10^{-4}$  %) соответственно
- **Pb** ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  масс. %)



**Sn**

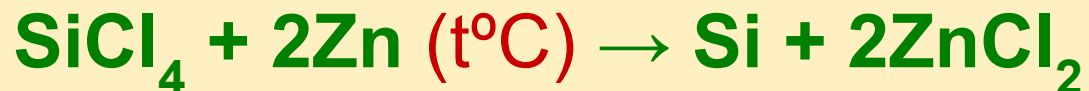


**Pb**



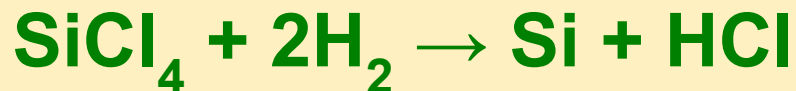
# Получение

- Кремний

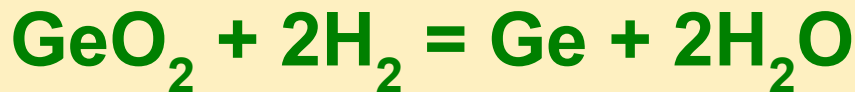
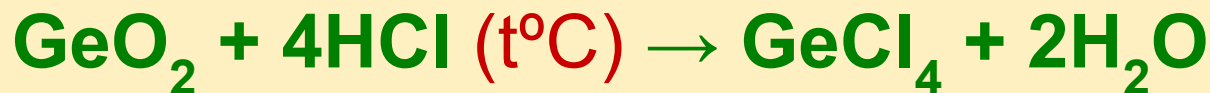


- а так же при термическом разложении  $\text{SiH}_4$

- Или особочистый:



- Германий



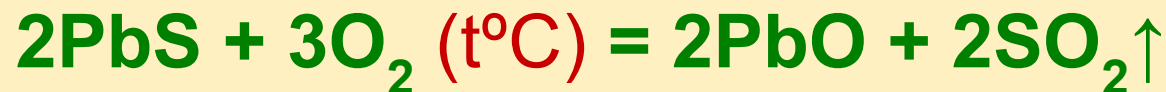


# Получение

- Олово



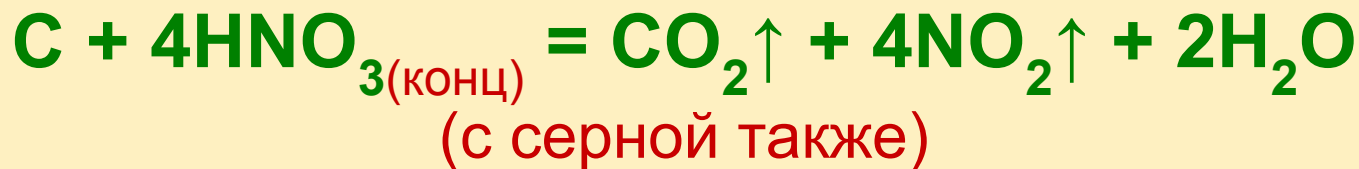
- Свинец – обжиг галенита



- Полученный металл очищают электролитическим рафинированием

# Химические свойства

- **Углерод** взаимодействует из галогенов лишь с  $F_2$ , не вступает в реакцию с  $N_2$  и  $P$  – низкая реакционная способность
- Наиболее инертен **алмаз**, в атмосфере  $O_2$  при температуре выше  $730^\circ C$  сгорает с образованием  $CO_2$ , инертен по отношению к щелочам и кислотам
- **Графит** – с  $O_2$  и  $F_2$  при более низких  $t^\circ$ , и также:



(водяной газ)

# Химические свойства

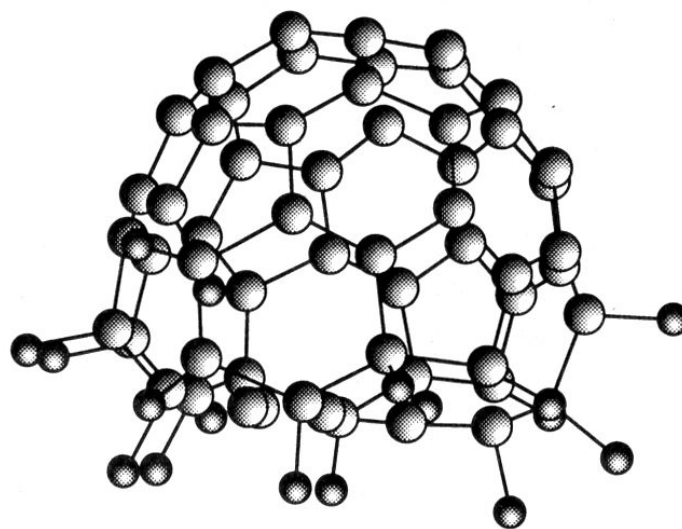
- Аморфный уголь – восстановитель:



- Для фуллеренов характерны реакции восстановления и присоединения

- С Hal:  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ ,  $\text{C}_{60}\text{F}_{20}$  и т.д. — до  $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$  — продукты присоединения

строение молекулы  
фторфуллерена



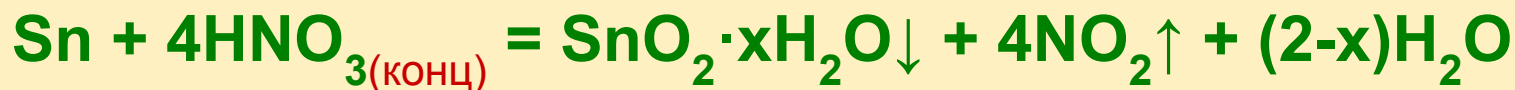
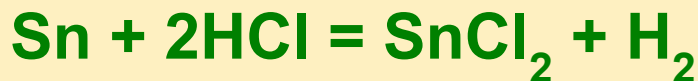
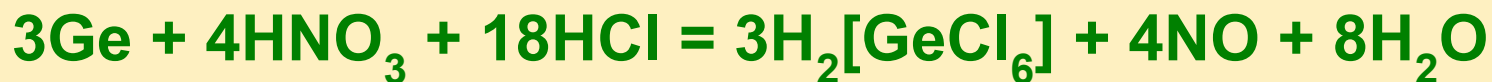
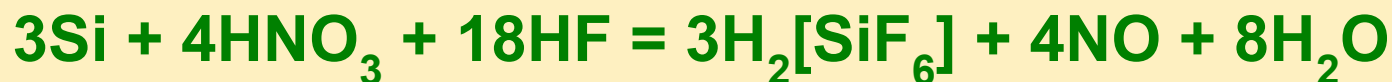


# Химические свойства

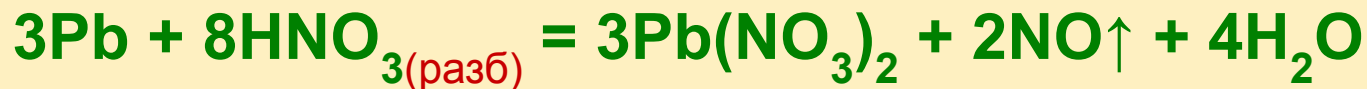
- Реакционная способность простых веществ в ряду **Si – Ge – Sn – Pb** возрастает по мере уменьшения энергии связи между атомами
- При нагревании они взаимодействуют с большинством неметаллов
- **Ge** и **Sn** образуют соединения в высшей степени окисления:  $\text{ЭO}_2$ , а свинец обычно окисляется до +2
- Расплавленный свинец окисляется на воздухе до **PbO**, а при  $500^\circ\text{C}$  в избытке кислорода — до **Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

# Химические свойства

- В ряду стандартных электродных потенциалов – **Sn** и **Pb** до водорода, **Ge** – после, поэтому с кислотами-неокислителями реагируют лишь **Sn** и **Pb**. **Si** в кислой среде пассивируется, **Si** и **Ge** растворяются в смеси кислот:

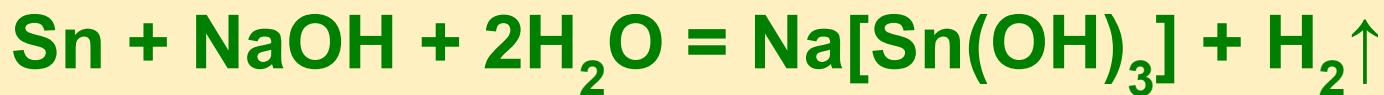
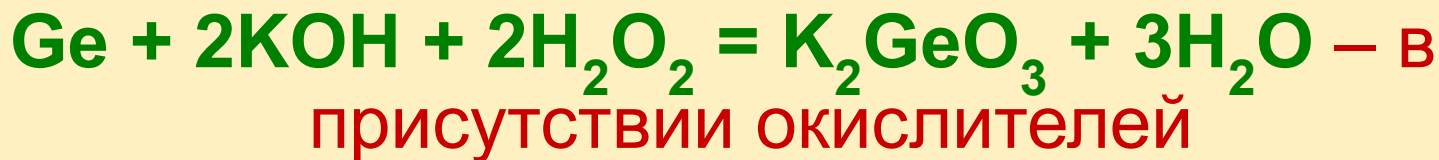
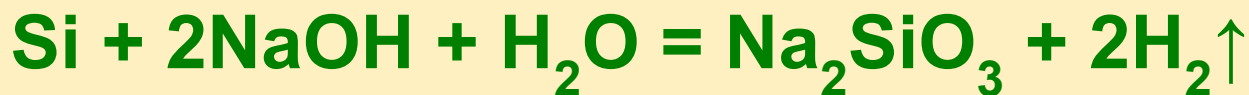


β-олов.кислота



# Химические свойства

- С  $\text{HCl}$  — при нагревании,  $\text{PbCl}_2$  малорастворим. В  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и концентрированной  $\text{HNO}_3$  пассивируется
- Мелкодисперсный кремний растворяется в щелочах

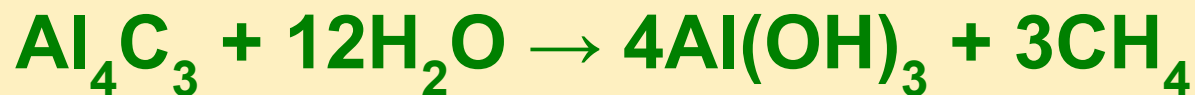


горячий раствор

- $\text{Pb}$  не реагирует со щелочами

# Водородные соединения

- Углеводороды — в курсе органической химии
- $\text{CH}_4$  – карбид водорода:  
ОЭО (C = 2,6, H = 2,1)
- Но у других проблемы:  
ОЭО Si = 1,9; Ge = 2,0
- $\text{CH}_4$  при обычных условиях устойчив
- Получение:



# Водородные соединения

- Водородные соединения **Si, Ge, Sn, Pb** – силаны, германы, станнаны, п्लумбаны
- Силаны и германы  $\text{Э}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $\text{Э} = \text{Si, Ge}$ ) напоминают гомологический ряд углеводородов
- Энергия связей  $\text{Э}-\text{Э}$  и  $\text{Э}-\text{H}$  в ряду **C – Si – Ge – Sn – Pb** понижается, поэтому уменьшается количество водородных соединений: **Si – 14, Ge – 9, Sn – 2, Pb – 1**, понижается их устойчивость

смесь силанов



- то же — для **Ge, Sn, Pb**

# Водородные соединения

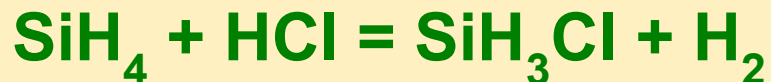
- $\text{ЭН}_4$  — тетраэдры
- В ряду  $\text{СН}_4 - \text{SiH}_4 - \text{GeH}_4 - \text{SnH}_4$  возрастают  $T_{\text{пл.}}$  и  $T_{\text{кип.}}$  (рост межмолекулярного взаимодействия)
- С ростом  $R$  атома энергия связи  $\text{Э} - \text{Н}$  постепенно убывает, падает термическая устойчивость
- $\text{PbH}_4$  практически не охарактеризован
- $\text{С}$  несет частичный заряд  $-\delta$  ( $\text{Н}$  в ряду напряжения — между  $\text{С}$  и остальными элементами IVА группы), у остальных —  $+\delta$

# Водородные соединения

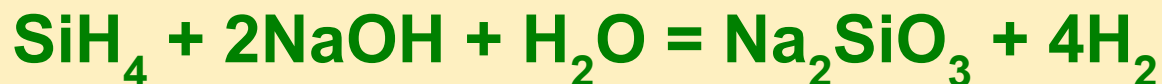
- Возрастание атомного радиуса сверху вниз создает возможность повышения к.ч. и образования промежуточных соединений
- Реакционная способность существенно выше, чем у алканов
- Центральный атом в силане, германе и станнane необычайно чувствителен к нуклеофильной атаке

# Водородные соединения

- Хлорирование  $\text{SiH}_4$  и  $\text{SnH}_4$  интенсивно протекает и в темноте, метана – на свету



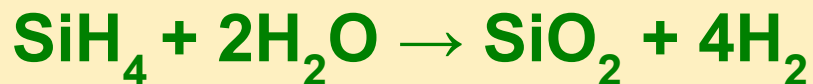
- $\text{CH}_4$  устойчив к гидролизу, а  $\text{SiH}_4$  и  $\text{GeH}_4$  взаим. (ускорение гидролиза щелочами)



- Силан, герман, станнан – сильные восстановители



- При замещении  $\text{H}$  на металл — карбиды, силициды, германиды, станниды и плюмбиды



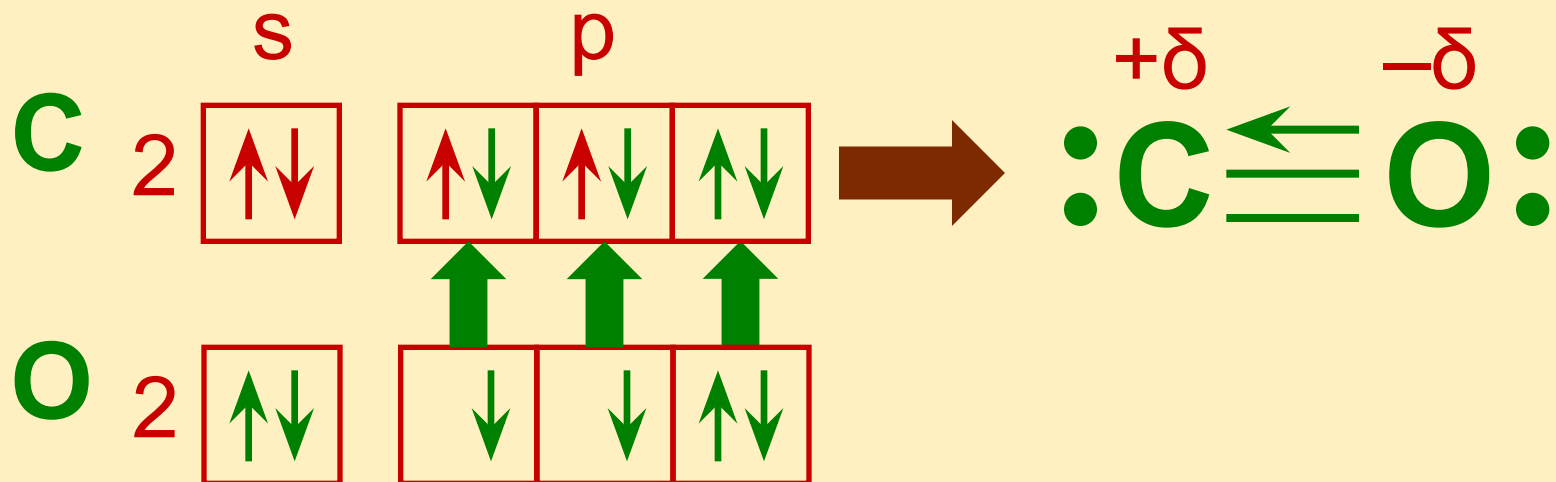


# Кислородные соединения

- Элементы IVA группы проявляют степени окисления +2 и +4
- CO и CO<sub>2</sub>, неустойчивый C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (O = C = Ċ = C = O) (дегидратация малоновой кислоты), C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>
- Получен эпоксид фуллерена C<sub>60</sub>O

# Кислородные соединения - CO

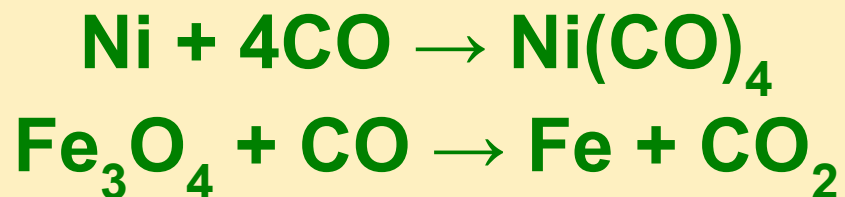
- CO – тройная связь, третья по донорно-акцепторному механизму



- Изоэлектронна  $\text{N}_2$  но ее энергия связи выше

# Кислородные соединения - CO

- Молекула CO диамагнитна. Сочетает свойства донора и акцептора (наличие e- пары на связывающей 3σ молекулярной орбитали и 2 вакантные 2π-орбитали)
- Карбонилы



Восстановитель!

# Кислородные соединения - CO

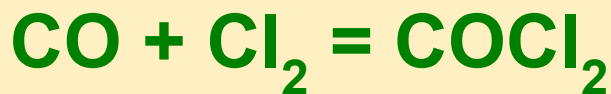
- Это несолеобразующий оксид, формиаты образуются при 100–130°C,  $p = 5$  атм с расплавленными щелочами:



- Обладает восстановительными свойствами:



- В присутствии катализатора – разрыв тройной связи:



катализатор  
– активированный уголь

фосген  
(дихлорид карбонила)

# Кислородные соединения – CO<sub>2</sub>

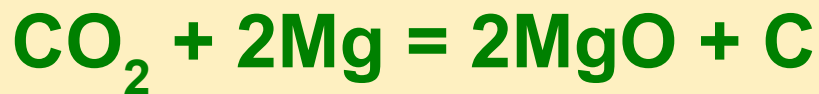
- O = C = O - линейная молекула
- 2σ – связи C – O образованы sp-гибридизированной орбиталью атома C и 2P<sub>z</sub>-орбиталями атомов кислорода. Не участвующие в sp-гибридизации 2P<sub>x</sub>- и 2P<sub>y</sub>-орбитали C перекрываются с аналогичными орбиталями атомов O. При этом образуются две π-орбитали расположенные во взаимно перпендикулярных областях

# Кислородные соединения – CO<sub>2</sub>

- Молекула неполярная => мало растворим в H<sub>2</sub>O
- Химически инертен, высокая энергия связи
- С сильными восстановителями – проявляет окислительные свойства при высоких *T*:



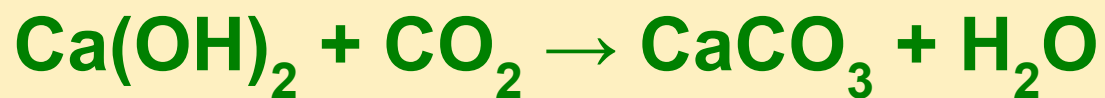
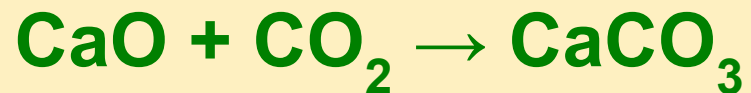
уголь



- зажженный на воздухе **Mg** продолжает гореть и в углекислом газе

# Кислородные соединения – CO<sub>2</sub>

- Кислотный оксид:



# Кислородные соединения – $\text{H}_2\text{CO}_3$

- $\text{H}_2\text{CO}_3$  – слабая и неустойчивая кислота, в свободном виде из водных растворов выделить нельзя. В отсутствие  $\text{H}_2\text{O}$  относительно устойчива
- Соли – карбонаты
- Устойчивы только карбонаты щелочных металлов, они плавятся без разложения



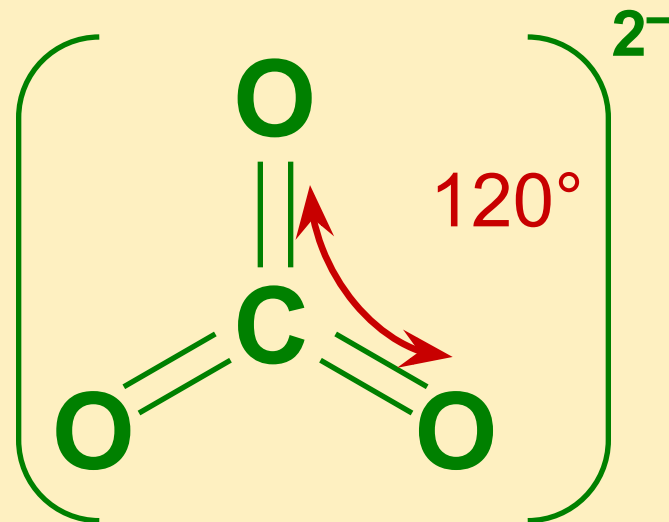


# Кислородные соединения – $\text{H}_2\text{CO}_3$

- $\text{CO}_3^{2-}$  – правильный треугольник

$sp^2$  – гибридизации (3 гибридные орбитали атома **C** участвуют в образовании  $\sigma$ -ковалентные связи с тремя атомами кислорода).

Оставшаяся  $p$ -орбиталь, перпендикулярная плоскости треугольника, перекрывается с аналогичной орбиталью каждого атома кислорода, что приводит к образованию делокализованной системы  $\pi$ -связей. В результате кратность связи повышается до 1,33

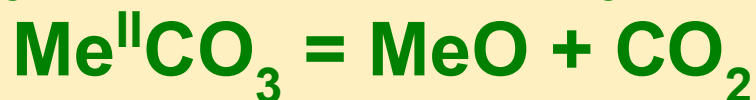
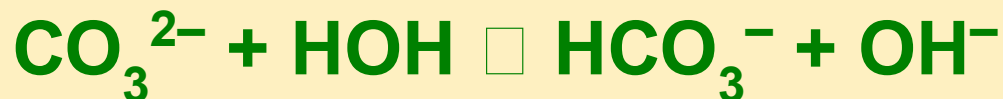


# Кислородосодержащие кислоты и соли

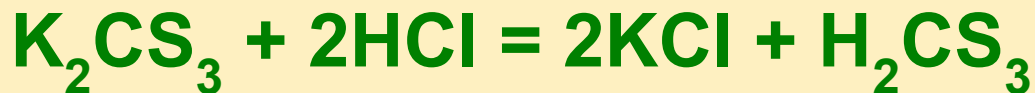


- $K^I_D = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K^{II}_D = 5 \cdot 10^{-11}$
- Все карбонаты гидролизуются по аниону

$$K_\Gamma = K_W / K_D \quad \text{измеряя pH}$$



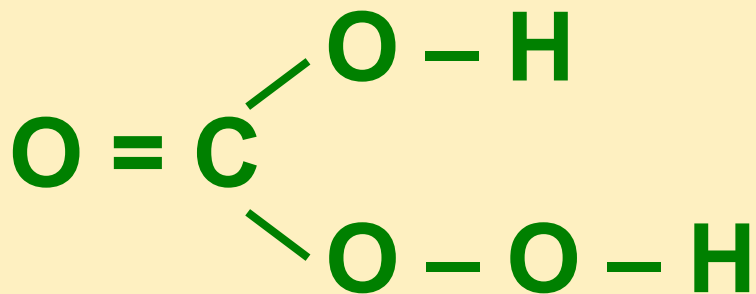
- $\text{CaCO}_3 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{ZnCO}_3 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$



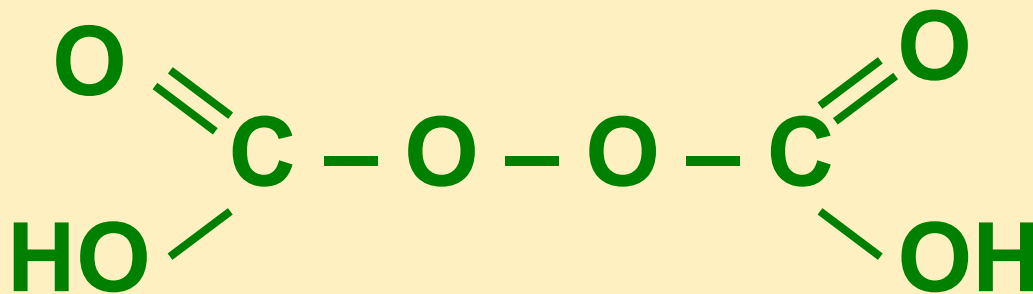
- $K^I_D = 10^{-3}$

# Кислородосодержащие кислоты и соли

- Пероксомоноугольная  $\text{H}_2\text{CO}_4$

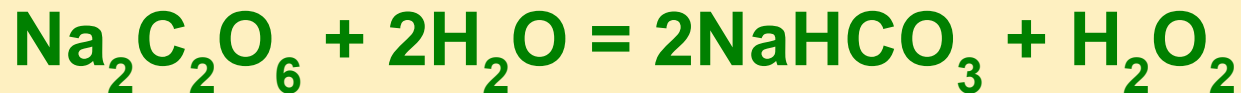


- Пероксодиугольная  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$

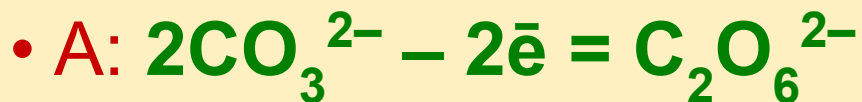


Неизвестны в свободном состоянии

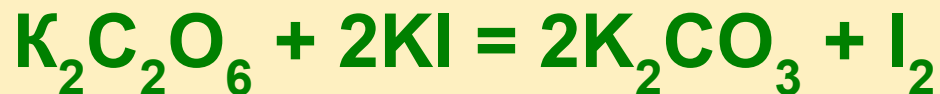
# Кислородосодержащие кислоты и соли



- Получают пероксокарбонаты анодным окислением карбонатов



- Они сильные окислители:

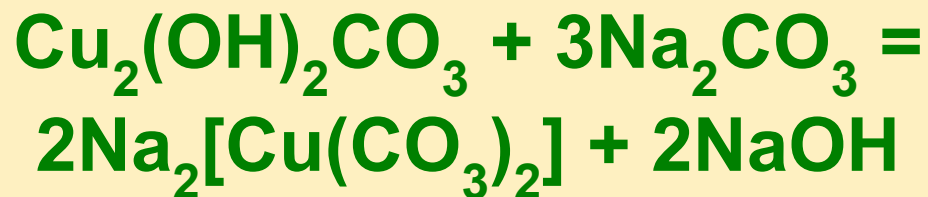


- Для пероксомоноугольной:



# Кислородные соединения – $\text{H}_2\text{CO}_3$

- Донорные свойства  $\text{CO}_3^{2-}$  – в реакциях образования комплексов с переходными металлами, когда химическая связь – за счет вакантных  $d$ -орбиталей **Me** и  $p$ -электронов карбонат-иона:



# Кислородные соединения Si

- От **C** к **Si** уменьшается прочность кратной связи **Э – O** и увеличивается прочность одинарной  $\sigma$ -связи. Рост ионной составляющей химической связи – кроме этого
- **SiO**

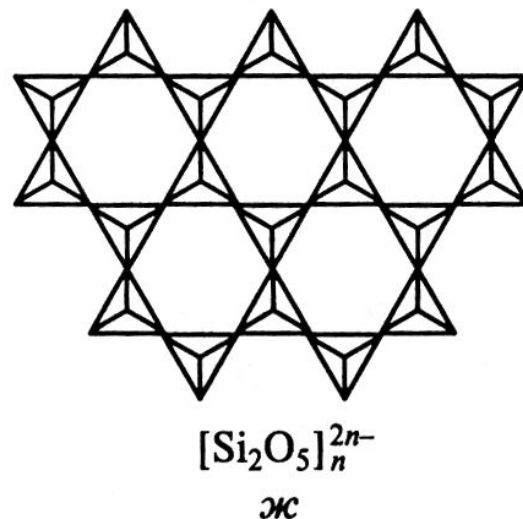
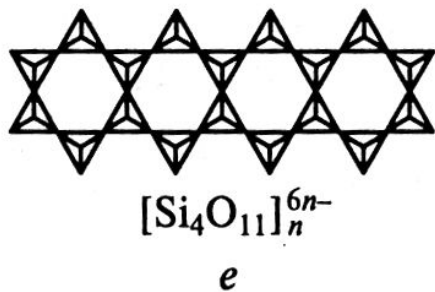
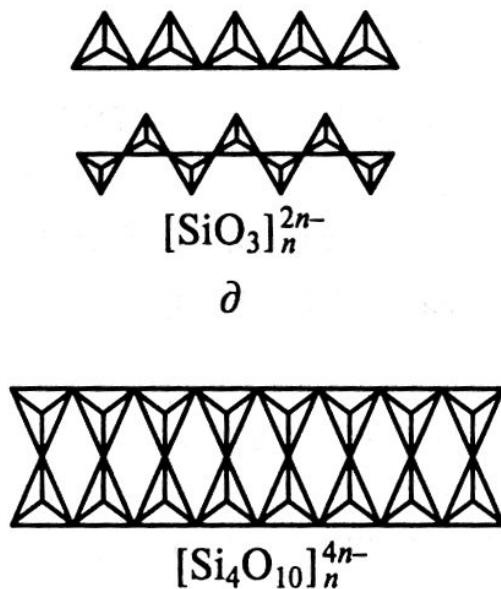
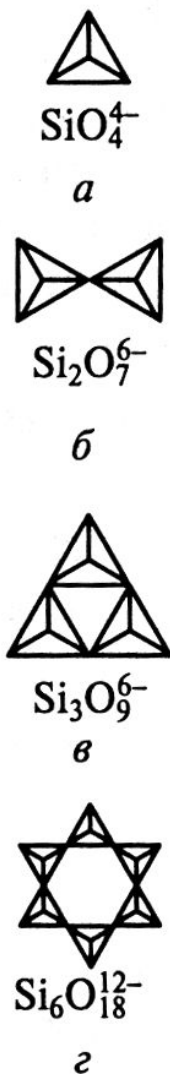


пары  
монооксида

# Кислородные соединения Si

- $\text{SiO}_2$  – при обычных температурах и давлениях – кварц, тридимит, кристобалит
- Все построены из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , соединенных с соседними тетраэдрами всеми 4 атомами кислорода в трехмерные решетки
- Взаимное расположение в кристаллических модификациях различное
- $\alpha$ - и  $\beta$ -формы отличаются углами поворота тетраэдров относительно друг друга и небольшим смещением атомов

# Кислородные соединения Si



Строение силикатов:  
*a* — *г* — островные; *д* — цепные;  
*е* — ленточные; *ж* — слоистые



# Кислородные соединения Si

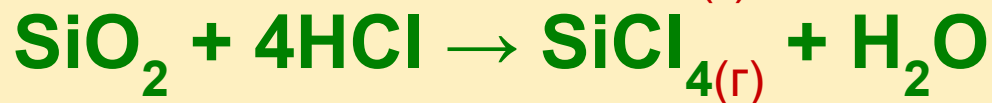
- Взаимные переходы между различными модификациями  $\text{SiO}_2$  требуют разрыва связи  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  и их перестройки по другому пространственному мотиву и протекают медленно даже при высоких  $t^\circ$



- Избыток восстановителя:

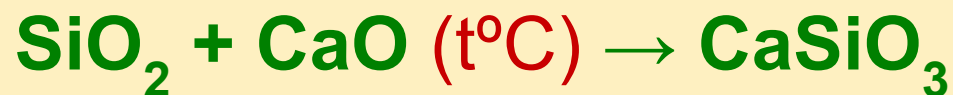


- Газообразный  $\text{F}_2$ :

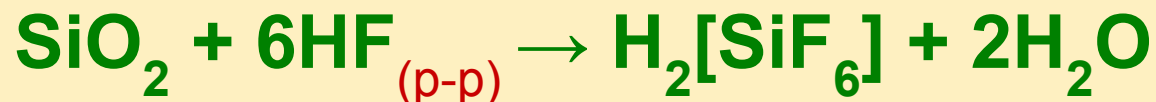


# Кислородные соединения Si

- $\text{SiO}_2$  проявляет кислотные свойства с растворами и расплавами щелочей, основными оксидами и карбонатами:



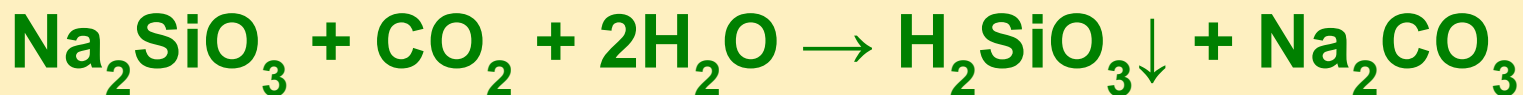
- Все формы  $\text{SiO}_2$  устойчивы к воздействию кислот, но растворяются (кроме стишовита) в HF:



- $\text{SiO}_2$  – ангидрид кремниевых кислот

# Кислородные соединения Si

- $\text{H}_4\text{SiO}_4$  – не выделена, т.к. при концентрировании претерпевает поликонденсацию. Слабая кислота



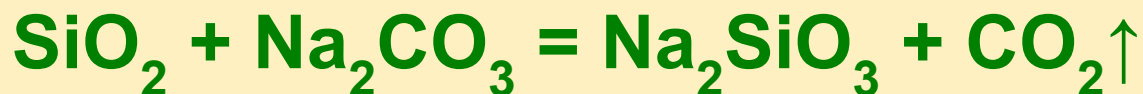
- В растворах:  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - орто-,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) - мета, есть и другие

# Кислородные соединения Si

- В  $\text{H}_2\text{O}$  растворимы только силикаты щелочных металлов и аммония, в растворе гидролизуются, формально:



- фактически смесь полисиликатов, при подкислении образуются золи. При нагревании или старении переходят в гели поликремниевых кислот переменного состава
- Метасиликат **Na**:



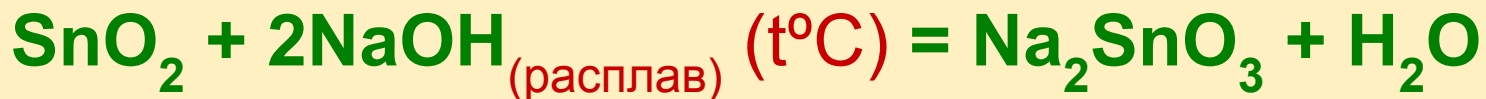
(сплавление с содой)

# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Сверху вниз с увеличением размера Э<sup>+4</sup> их к.ч. в ряду диоксидов и других кислородных соединений возрастают от 4 до 6, понижается прочность связи Э – О, ослабевают кислотные и усиливаются основные свойства
- SiO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> – кислотные, GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и PbO<sub>2</sub> – амфотерные, для PbO<sub>2</sub> преобладают основные свойства
- PbO<sub>2</sub> – сильный окислитель, единственный из диоксидов IV группы не может быть получен при окислении Pb кислородом

# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- $\text{GeO}_2$  – окисление  $\text{Ge} + \text{O}_2$  или обезвоживание гидратов. Много аналогий с  $\text{SiO}_2$ . Амфотерен с преобладанием кислотных свойств. Но существуют соли  $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ge}(\text{ClO}_4)_4$ , не имеющие аналогов в химии  $\text{Si}$  – более выраженный металлический характер
- $\text{SnO}_2$  – структура типа рутила, амфотерен с преобладанием основных свойств, не растворим в  $\text{H}_2\text{O}$  и разбавленных растворах кислот и щелочей



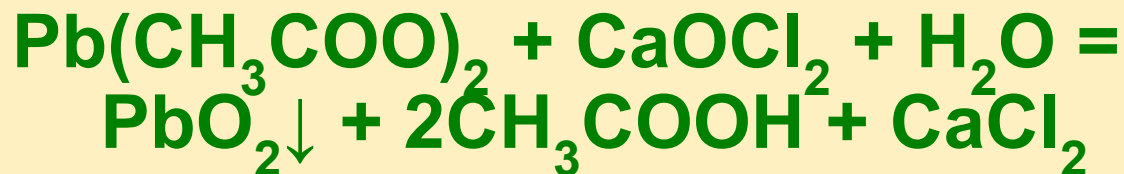
- При обработке водой станната  $\text{Na}$  –  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Диоксиды  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  обладают слабыми окислительными свойствами



- $\text{PbO}_2$  – электролиз или окисление растворимых солей  $\text{Pb(II)}$  сильными окислителями



# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- В  $\text{H}_2\text{O}$ , разбавленных кислотах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и щелочах не растворяются. С концентрированными кислотами – сильный окислитель:



- Способен окислять воду до кислорода. С концентрированными растворами щелочей может образовывать  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$  гексагидроксоплюмбат-ионы

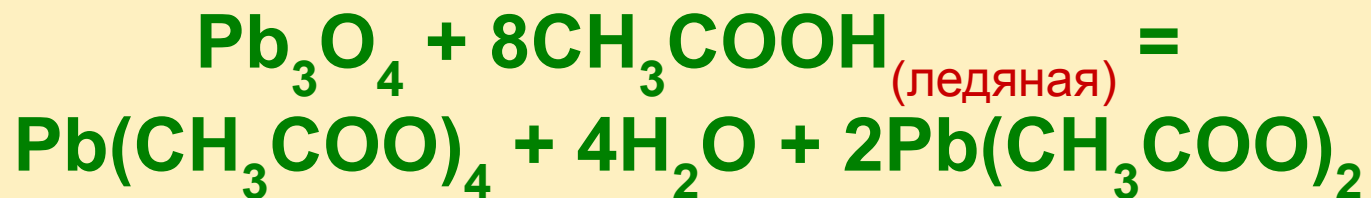


# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Еще известны смешанные оксиды  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$



- В нем присутствуют  $\text{Pb}^{+2}$  и  $\text{Pb}^{+4}$ , это можно доказать

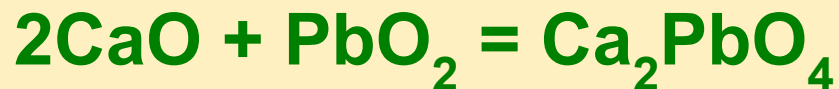


# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Состав высших гидрооксидов не соответствует  $H_2ЭO_3$  или  $Э(OH)_4$ . Это  $ЭO_2 \cdot xH_2O$
- Свойства определяются количеством присоединенной  $H_2O$
- Для **Ge** и **Sn** амфотерны, образуют анионные:  $Me_2^{+1}Э^{+4}O_3$ ,  $Me_2^{+1}[Э^{+4}(OH)_6]$  и катионные  $Э^{+4}(SO_4)_2$ ,  $Э^{+4}(CH_3COO)_4$  формы
- Анионные:  $Na_2GeO_3$ ,  $K_4GeO_4$  – германаты,  $Na_2SnO_3$ ,  $Ca_2PbO_4$  – станнаты и плумбаты
- Катионные:  $Sn(SO_4)_2$ ,  $Sn(NO_3)_4$ ,  $Pb(CH_3COO)_4$

# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- Получают сплавлением



# Кислородные соединения Ge, Sn, Pb

- При гидролизе  $\text{SnCl}_4$  в присутствии  $\text{NH}_3$  образуется гидрат  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Свежеполученный осадок ( **$\alpha$ -оловянная кислота**) раст-ся в кислотах и щелочах
- После стояния или слабого нагрева – образуется  **$\beta$ -оловянная кислота**, растворимая только в расплавленных щелочах. Пониженная реакционная способность  $\beta$ -кислоты объясняется процессами поликонденсации, уменьшением числа активных **ОН-групп** и образованием прочных связей  **$\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}$**

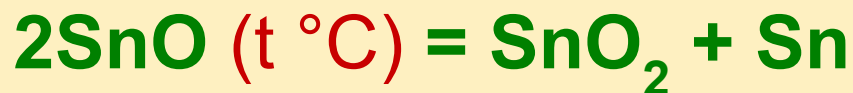
# Соединения Э(II)

- Все элементы в степени окисления +2 обладают неподеленной электронной парой, которая обуславливает их стереохимию и донорные свойства
- Э(II) являются восстановителями, от **Si** к **Pb** восстановительная способность убывает. Растет термическая устойчивость и основные свойства

# Оксиды (II)

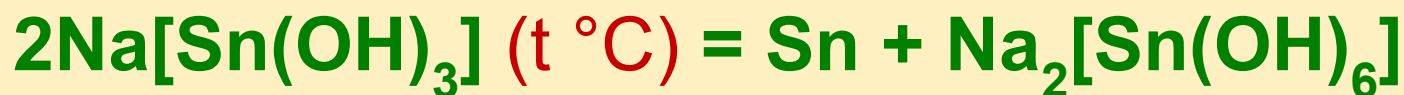


- Склонен к диспропорционированию, на воздухе медленно окисляется до  $\text{GeO}_2$
- $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  – термическое разложение солей или гидратированных оксидов (II) без воздуха

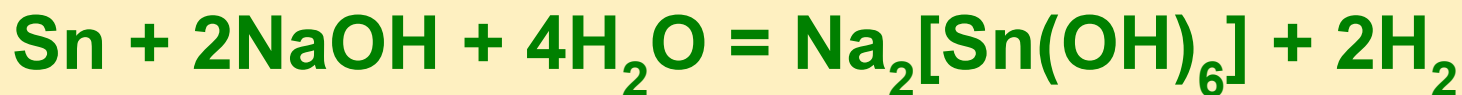


# Оксиды (II)

- **SnO** имеет несколько кристаллических модификаций. Это типичное амфотерное соединение. В к-тах – соли и комплексы **Sn(II)**, в щелочах – **[Sn(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>**
- Гидроксостаннаты (II) диспропорционируют



поэтому при растворении **Me** горячей щелочи образуются производные (IV)



# Оксиды (II)

- Для **PbO** – кристаллические формы: красная тетрагональная (глет) и желтая ромбическая (массикот)

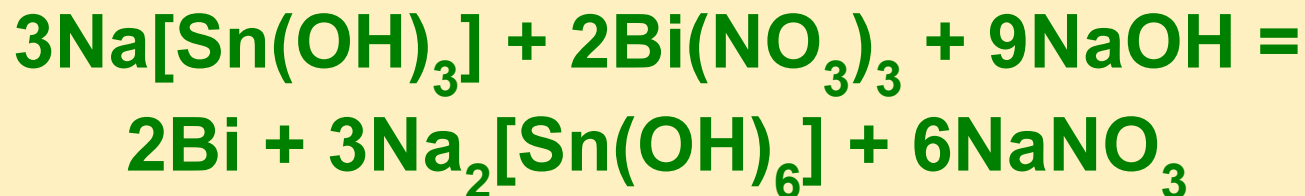


- Проявляет основные свойства, однако, в концентрированных растворах щелочей растворяется –  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{4-}$
- Водные растворы солей **Pb** более устойчивы к гидролизу и окислению, чем растворы аналогичных солей **Sn(II)**

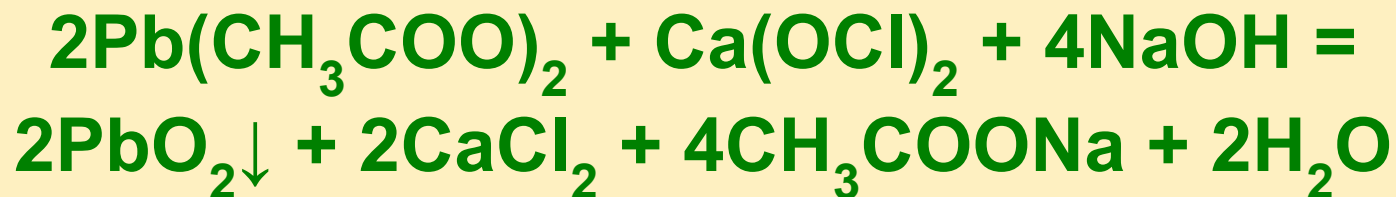


# Оксиды (II)

- Восстановительные свойства соединений слабеют в рядах **Ge(II) – Sn(II) – Pb(II)**
- **Ge(II)** и **Sn(II)** в растворах – сильные восстановители

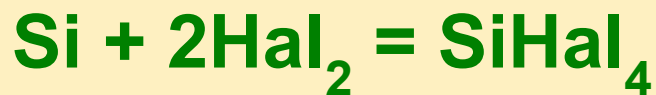
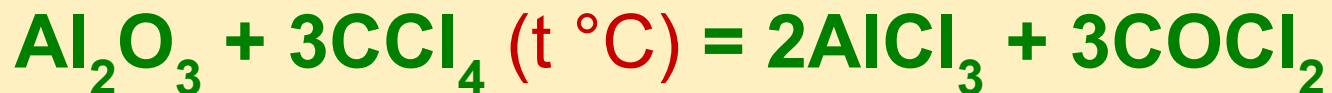
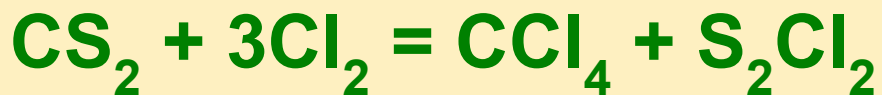


- Соединения **Pb(II)** – только в присутствии сильных окислителей проявляют восстановительные свойства:



# Галогениды

- Типа  $\text{CHal}_4$  – для всех галогенов, неполярные соединения, тетраэдрические молекулы
- $\text{CCl}_4$  – не смешивается с водой и не реагирует с ней при обычных условиях – валентная и координационная ненасыщенность



- $\text{SiHal}_4$  – координационные ненасыщенные, поэтому гидролизуются (кроме  $\text{SiF}_4$ ) с выделением  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

# Галогениды

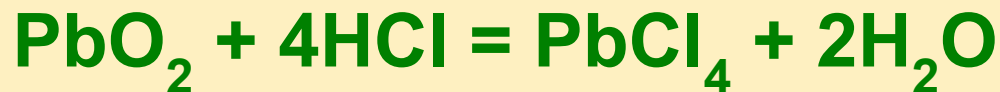


- Частично гидролизуется, а частично реагирует с выделением HF



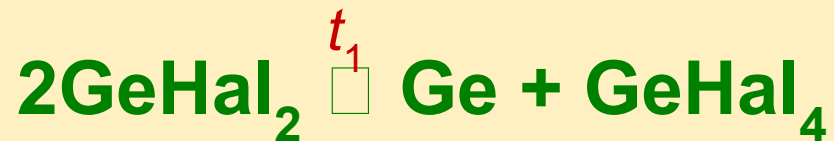
сил. восстановитель

- При взаимодействии с Hal –  $\text{GeHal}_4$ ,  $\text{SnHal}_4$ , но  $\text{PbHal}_2$
- $\text{ЭHal}_2$  – для Ge и Sn.  $\text{PbHal}_2$  (кроме  $\text{PbBr}_4$  и  $\text{PbI}_4$ )

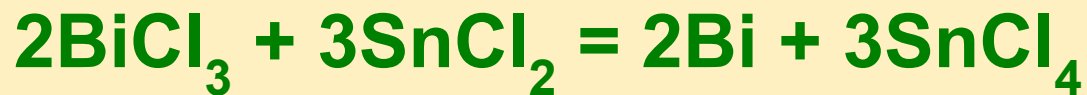


# Галогениды

- Дигалогениды диспропорционируют



- $\text{SnCl}_2$  – не диспропорционирует, но является сильным восстановителем



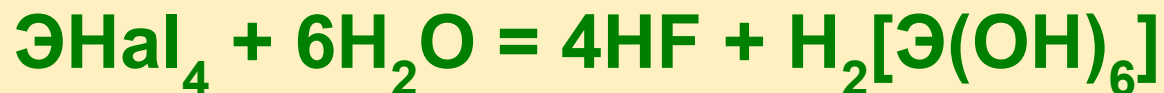
- Дигалогениды **Pb** – типичные соли

# Галогениды

- Изменение стабильности 2-х степеней окисления:
- **Si** – диспропорционируют и **SiO**, и **SiHal<sub>2</sub>**
- **Ge** – **GeO** не диспропорционирует, а **GeHal<sub>2</sub>** диспропорционирует
- **Sn** – **SnO** и **SnHal<sub>2</sub>** не диспропорционируют, но восстановители
- **Pb** – **PbO** и **PbHal<sub>2</sub>** устойчивы

# Галогениды

- $\text{Э}^{+4}$  – основные свойства выражены слабо,  $\text{ЭHal}_4$  склонны к глубокому гидролизу

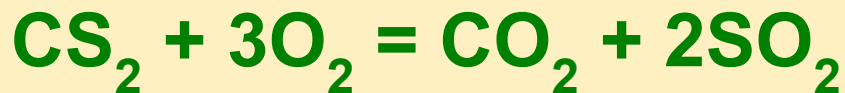


- Их только формально можно рассматривать как соли слабого основания и сильной кислоты, а вообще, они координационно ненасыщенны, льюисовы кислоты, склонны к комплексообразованию



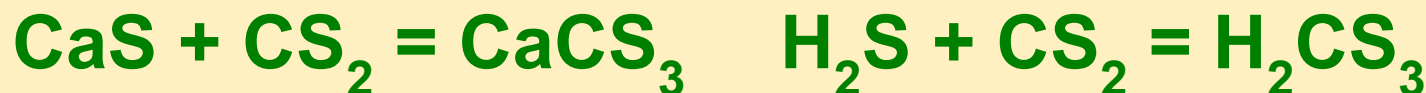
- Для **Ge** – фторокомплексы, **Sn** и **Pb** со всеми **Hal**, в том числе и  $\text{H}_2[\text{PbI}_6]$

# Соединения с другими неМе



sp-гибридизация

- Проявляет кислотные свойства:

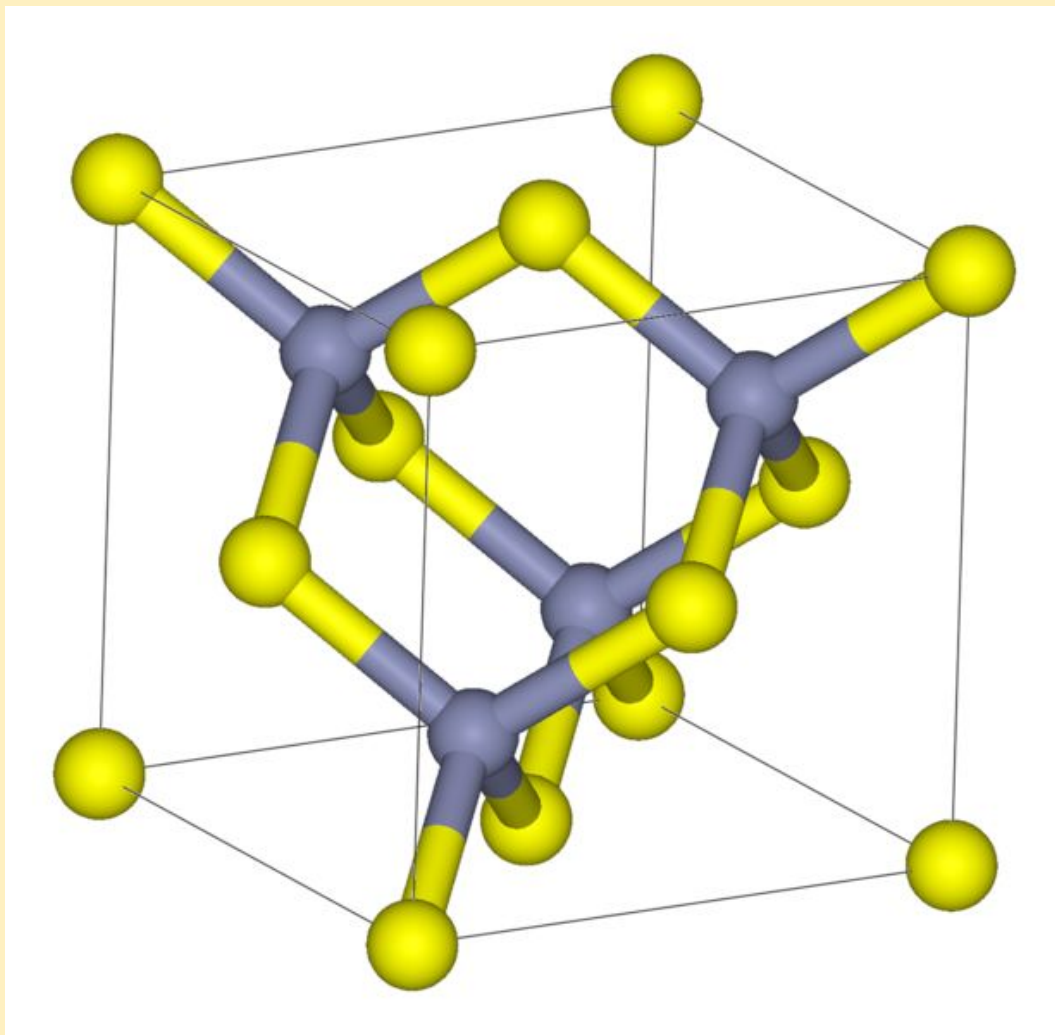


тиоугольная  
кислота



# Соединения с другими неМе

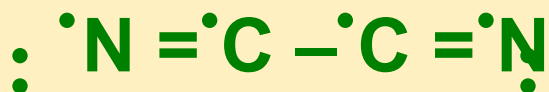
- SiC – карборунд



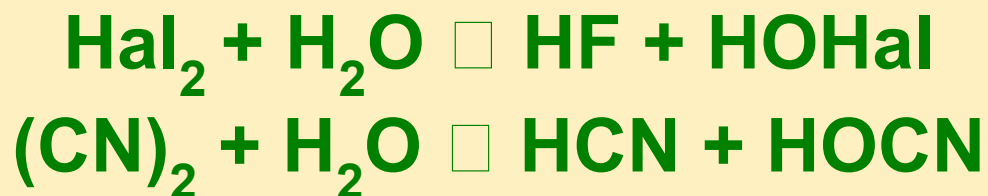


# Соединения с азотом

- электрическая дуга –  $(\text{CN})_2$
- Здесь нечетное число вал. электронов
  - $\cdot\text{C} \equiv \text{N}$  мономер       $(\text{CN})_2$  дициан
- Делокализованные  $\pi$ -связи между атомами в линейной молекуле



- По хим. свойствам напоминают  $\text{Hal}_2$

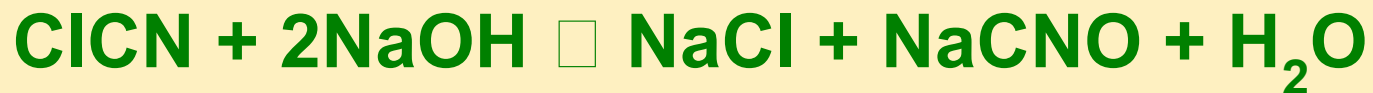


циановодородная

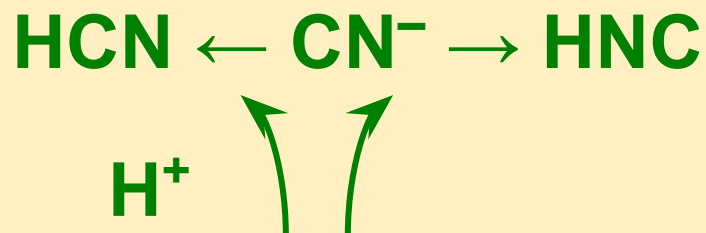
циановая

# Соединения с азотом

- Существуют смешанные галогенцианы

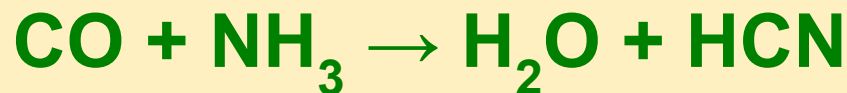
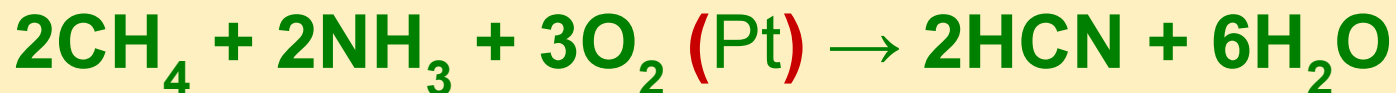


- Таутомерия (динамическое равновесие между всеми изомерами)

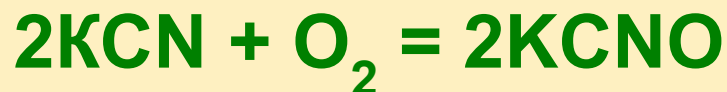


# Соединения с азотом

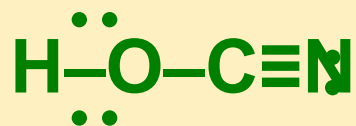
- $\text{CN}^-$  – изоэлектронен  $\text{N}_2$  (прочность, донорная активность)



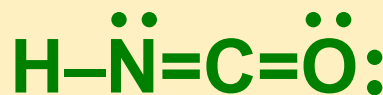
- Формальная степень окисления  $\text{C}^{+2}$ , легко окисляется:



# Соединения с азотом



циановая



изоциановая



гремучая



- 3-я форма содержит 4-х ковалентный азот и 3-х ковалентный углерод. Ни в одной из форм **H** не связан с **C**! Соли гремучей кислоты – фульминаты. Это вещества, взрывающиеся от удара (детонаторы)



