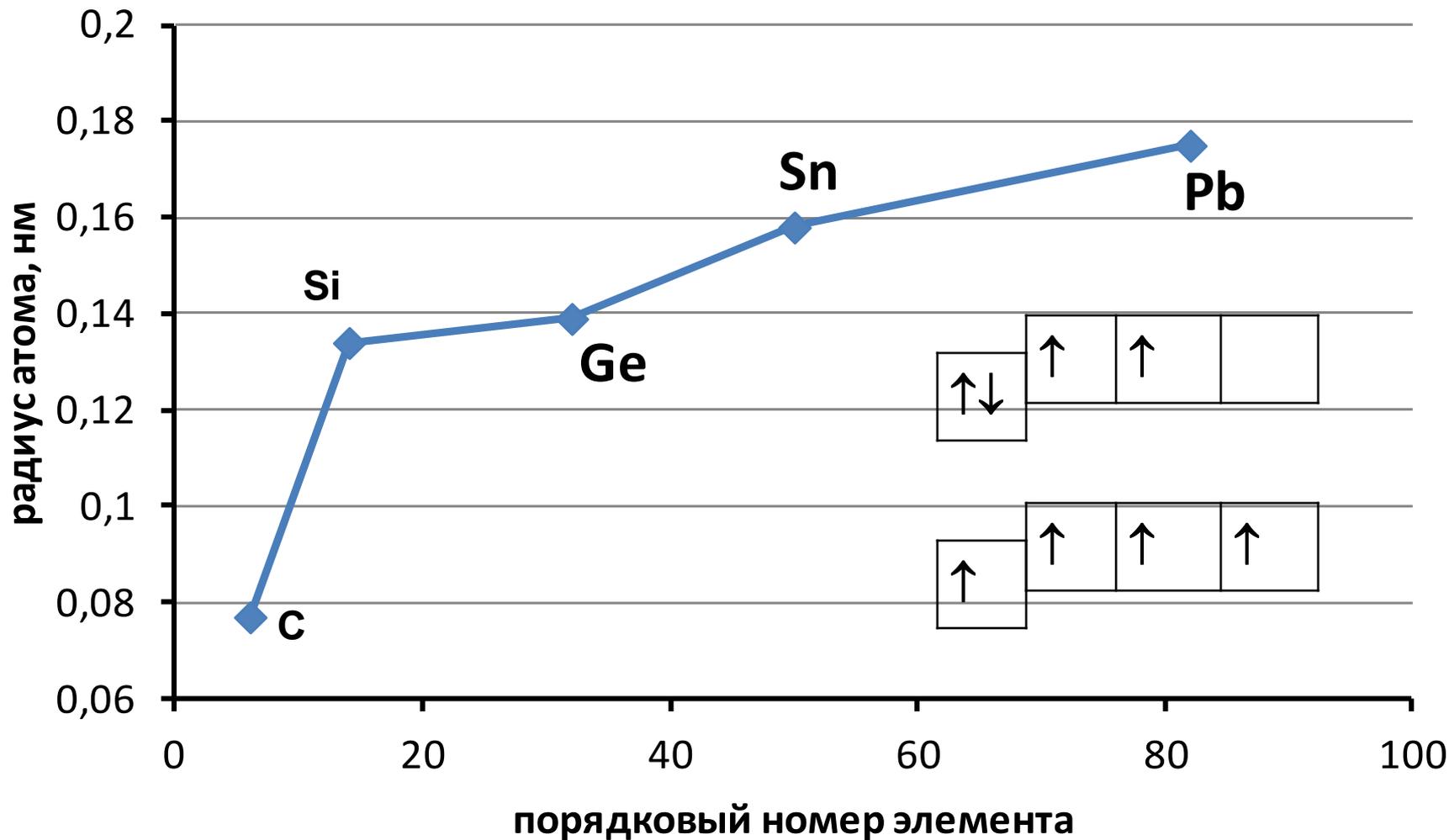


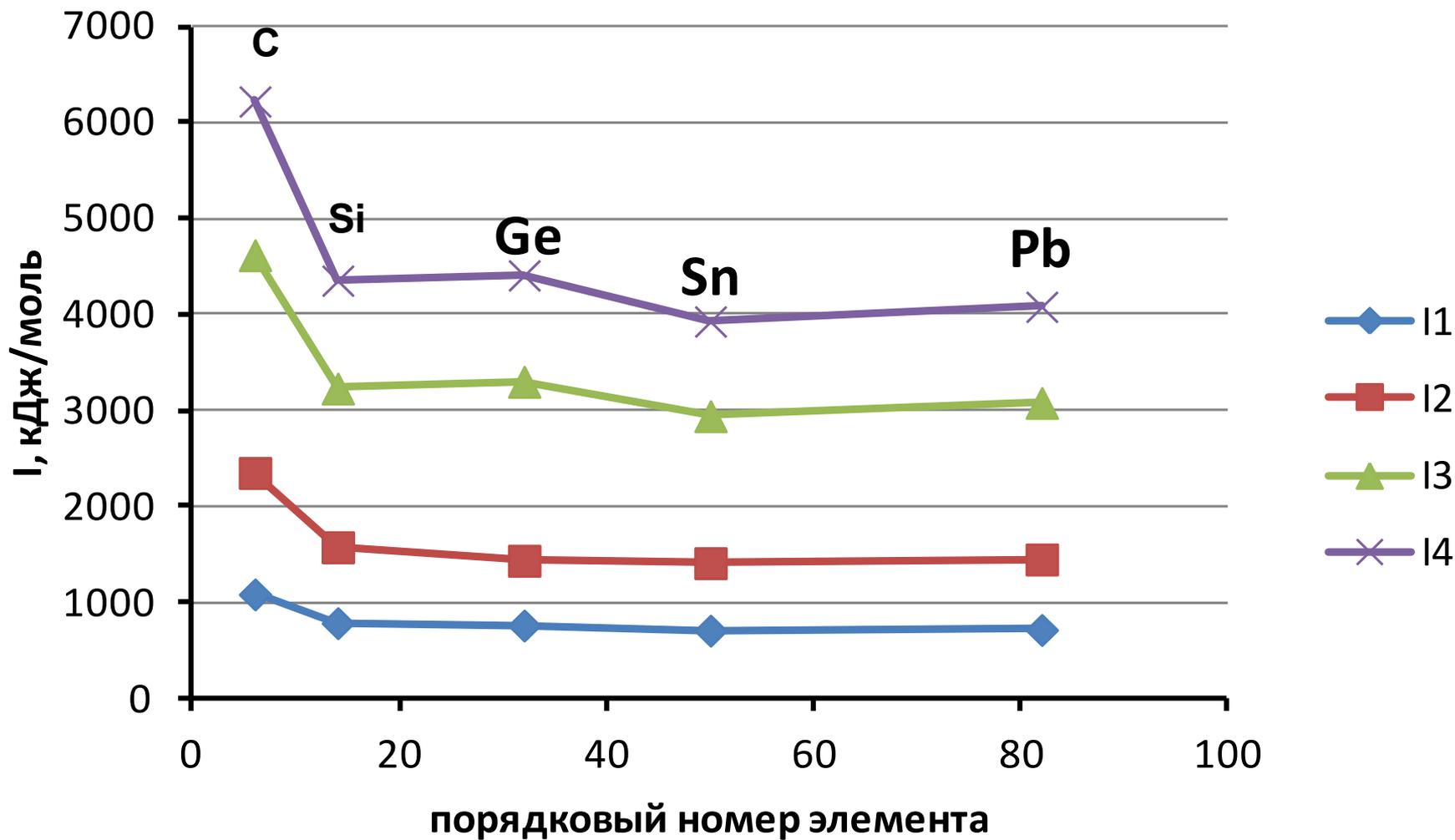


**Элементы подгруппы  
углерода**

# Изменение радиуса атома в IV группе



# Потенциалы ионизации



# Ширина запрещенной зоны



C 5,47 эВ



Si 1,12 эВ

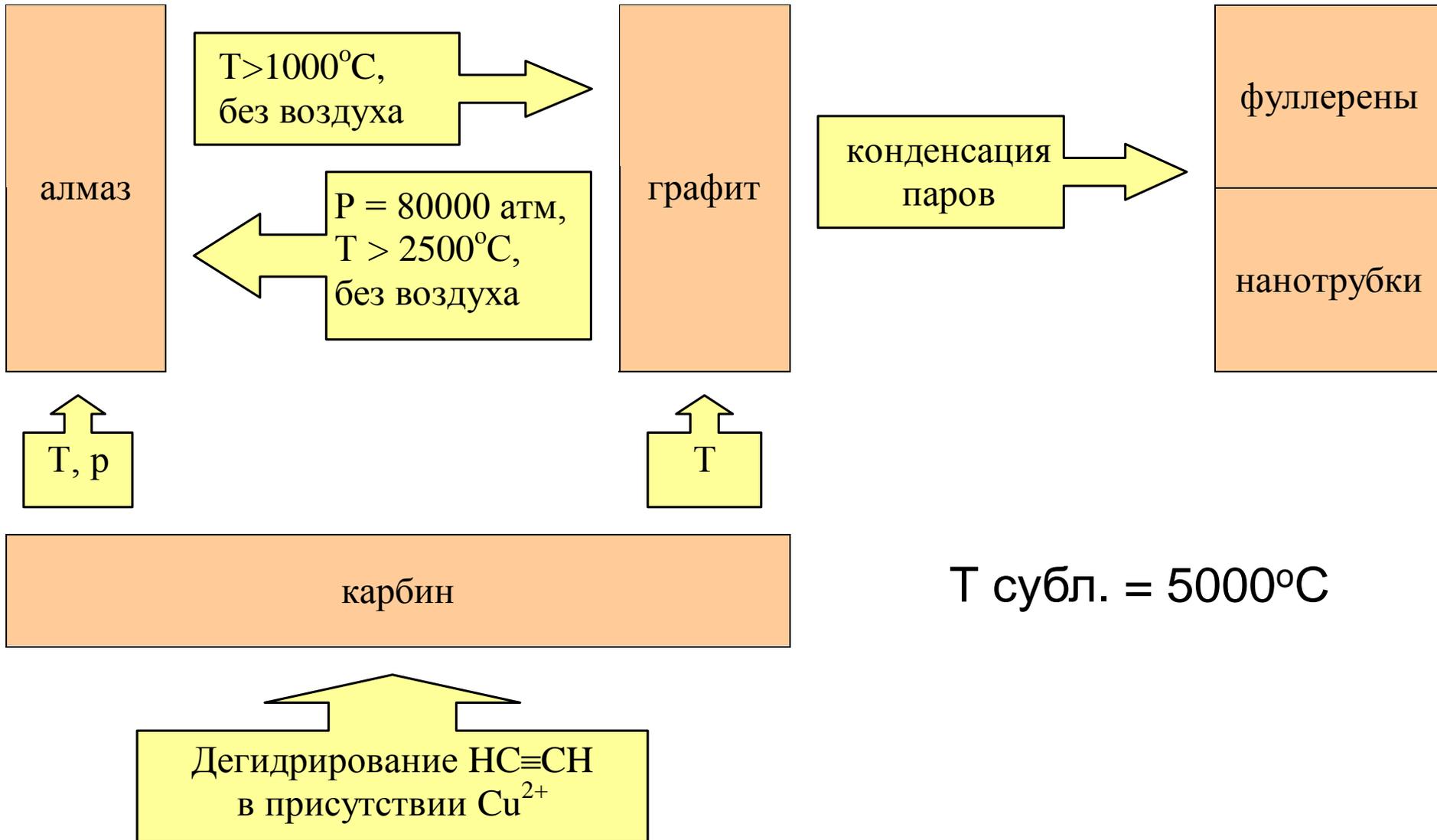


Ge 0,66 эВ



Sn 0,08 эВ

# Всякий углерод



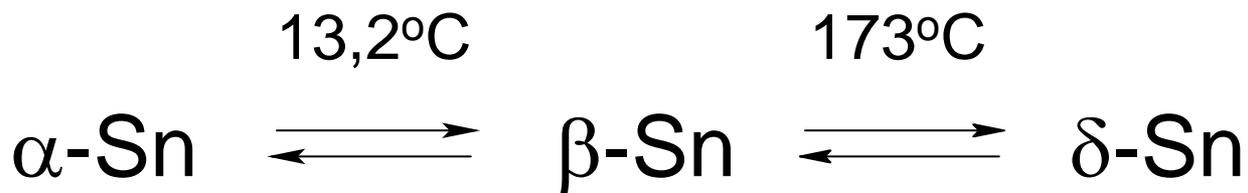
# Кремний и германий

- Si – Й.Берцелиус, 1824 г.
- $T_{\text{пл.}} = 1420^{\circ}\text{C}$



- Ge – К.Винклер, 1886 г.
- $T_{\text{пл.}} = 945^{\circ}\text{C}$

# Олово



Серое олово	Белое олово	
полупроводник (алмазоподобн.)	металл	металл
$d = 5,846 \text{ г/см}^3$	$d = 7,295 \text{ г/см}^3$	$d = 6,54 \text{ г/см}^3$



# Свинец



- $T_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$



<http://www.periodictable.ru/082Pb/slides/Pb3.jpg>

# Углерод - окислитель

- В реакциях с типичными металлами:

- Истинные карбиды с анионами  $C^{4-}$ .



- Ацетилениды (содержат анион  $C \equiv C^{2-}$ ).



- В реакции с водородом:



# Карбиды

<http://pro-kamni.com/wp-content/uploads/2017/04/karborund-kamen-istoriya-otkritiya.jpg>

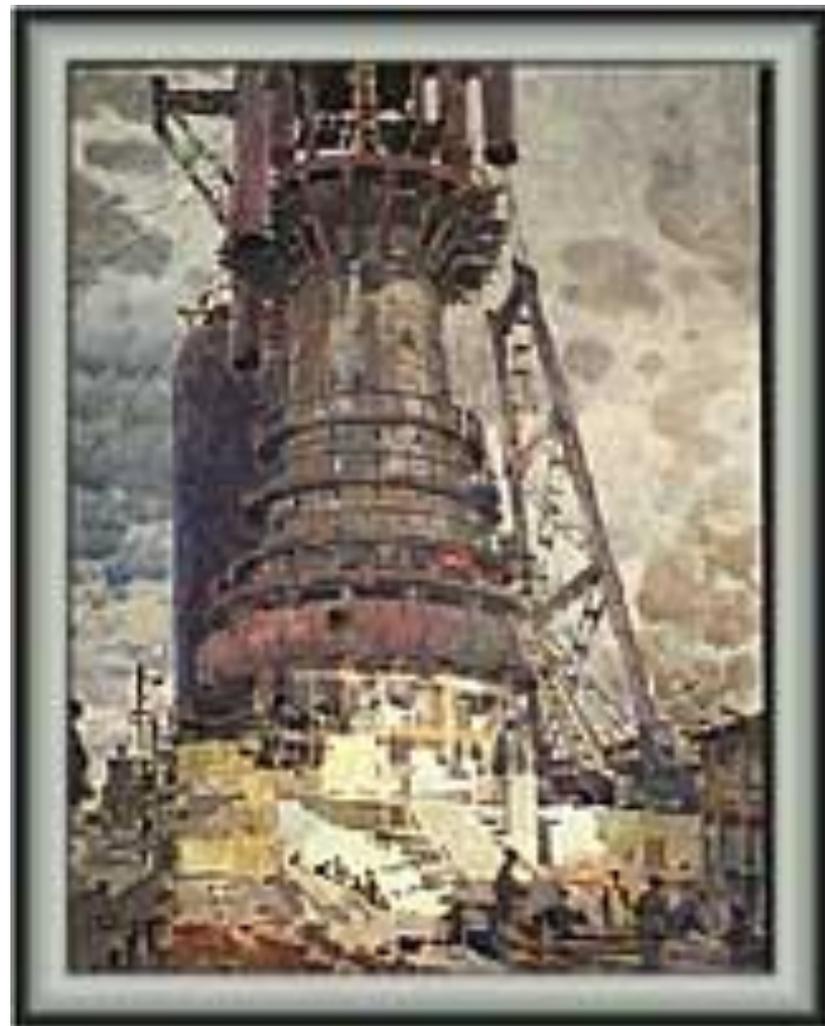


Карборунд – 3-й по  
твердости

- $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  – атомная решетка  
Абразивы, огнеупоры  
 $20\% \text{HfC} + 80\% \text{TaC}$ :  $T_{\text{пл}} = 4400^\circ\text{C}$
- $\text{TiC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  – металлическая решетка  
Металлическая проводимость

# Углерод - восстановитель

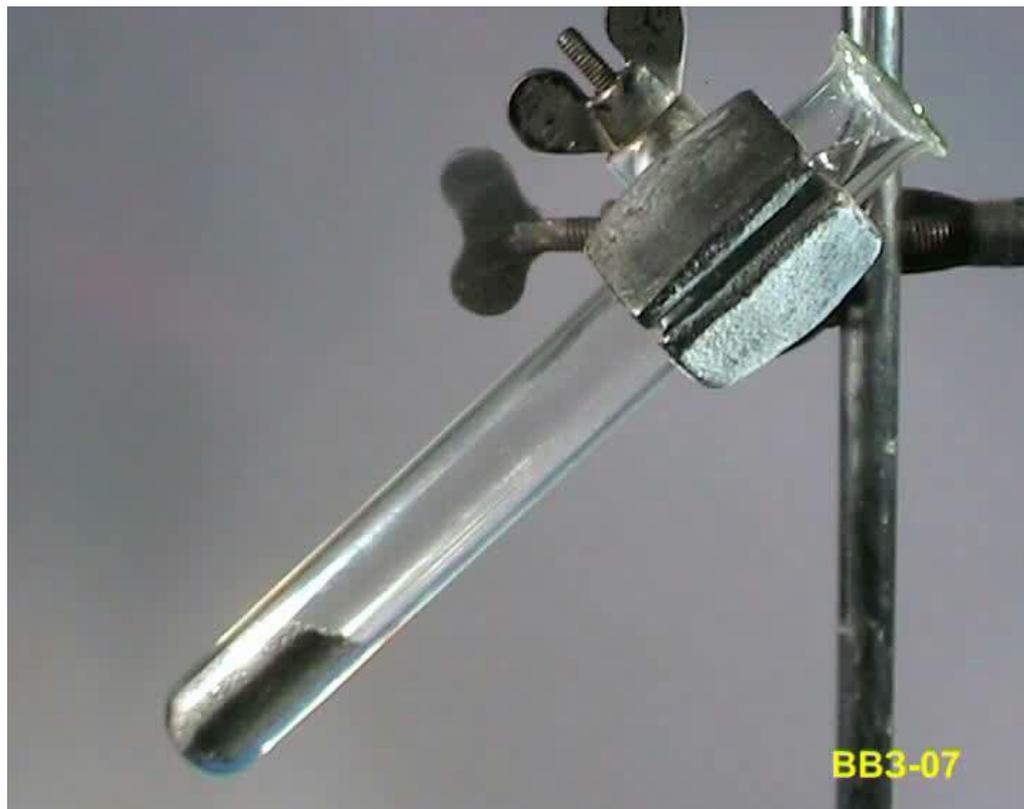
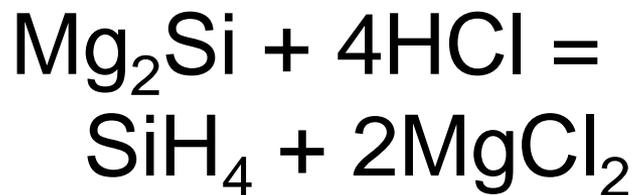
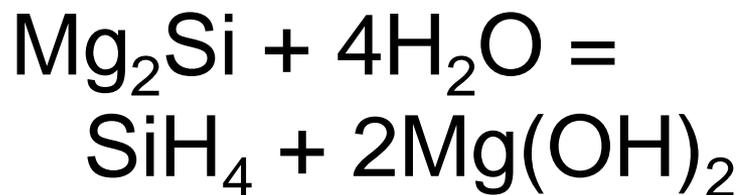
- $+ F_2 \rightarrow CF_4$
- $+ O_2 \rightarrow CO, CO_2$
- $+ N_2 \rightarrow (CN)_2$
- $+ S \rightarrow CS_2$
- $2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$
- $CaO + 3C = CaC_2 + CO$
- $C + H_2O = CO + H_2$



Котов П.И. 1931. Кузнецкстрой. Домна №1

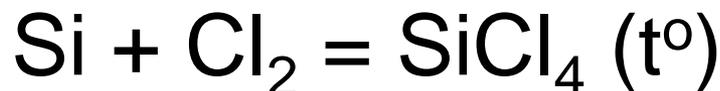
# Кремний – окислитель?

- С активными металлами:



# Кремний – восстановитель

- С неметаллами:



(При нагревании также + Br<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, S)

- С другими окислителями:



- Со щелочами:



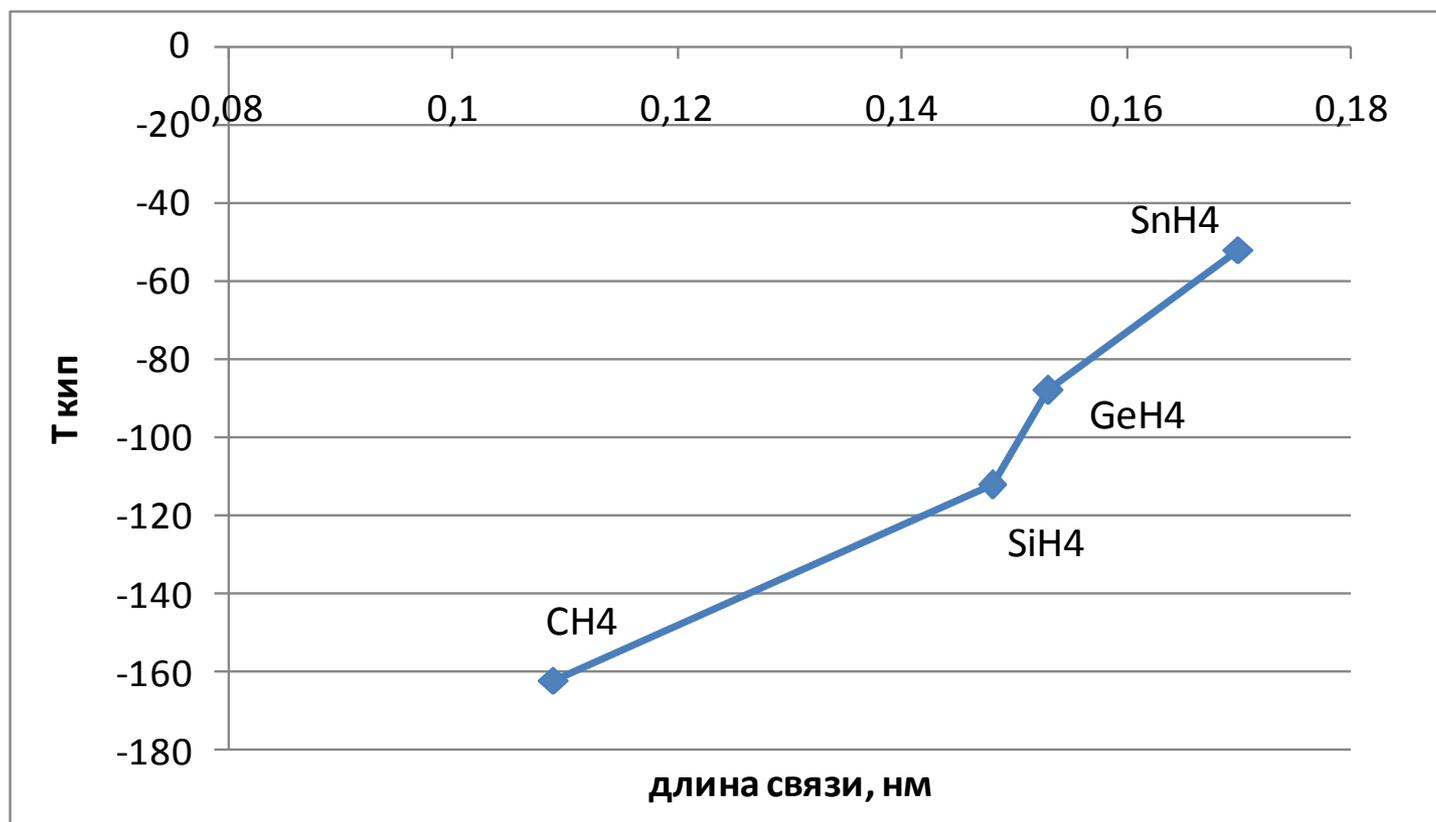
# Германий, олово, свинец

- Ge  $E = 0,255 \text{ В}$
- Sn  $E = -0,104 \text{ В}$
- Pb  $E = -0,125 \text{ В}$
- Ge, Sn + Hal<sub>2</sub> (t) → ЭHal<sub>2</sub>, ЭHal<sub>4</sub>
- Pb + Hal<sub>2</sub> (t) → PbHal<sub>2</sub>
- Ge + HNO<sub>3</sub> конц → GeO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O
- Sn + HNO<sub>3</sub> конц → SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O
- Sn + HNO<sub>3</sub> разб → Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Pb + HNO<sub>3</sub> → Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Sn + 2NaOH + 2H<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>4</sub>] + H<sub>2</sub>
- Pb + 2NaOH + 2H<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>4</sub>] + H<sub>2</sub>



# Водородные соединения

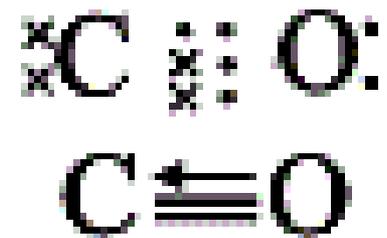
C	Si	Ge	Sn	Pb
$C_nH_m$	$Si_nH_{2n+2}$	$Ge_nH_{2n+2}$ (до $Ge_9H_{20}$ )	$SnH_4$ , $Sn_2H_6$	$PbH_4$
?	силаны	германы	станнаны	плюмбан



# Оксид углерода (II) CO

Получение:

- $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$
- $CH_4 + O_2 = CO + H_2 (t)$
- $HCOOH = CO + H_2O$  (в прис.  $H_2SO_4$ )



Свойства:

- $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + Q$   $\longrightarrow$
- $NiO + CO = Ni + CO_2 (t)$
- $CO + Cl_2 = COCl_2 (h\nu)$
- $Fe + 5CO = Fe(CO)_5$



# Оксид углерода (IV) CO<sub>2</sub>

- T субл = -78,5°C

Получение:

- $C + O_2 = CO_2 + Q$
- $C_8H_{18} + 12,5 O_2 = 8CO_2 + 9H_2O + Q$
- $CaCO_3 = CaO + CO_2 (t)$
- $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$

Свойства:

- $2Mg + CO_2 = 2MgO + C (t)$  
- $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$
- $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$
- $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2 (раств.)$



# Карбонаты

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сода (кальцинированная)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  кристаллическая сода
- $\text{NaHCO}_3$  питьевая сода



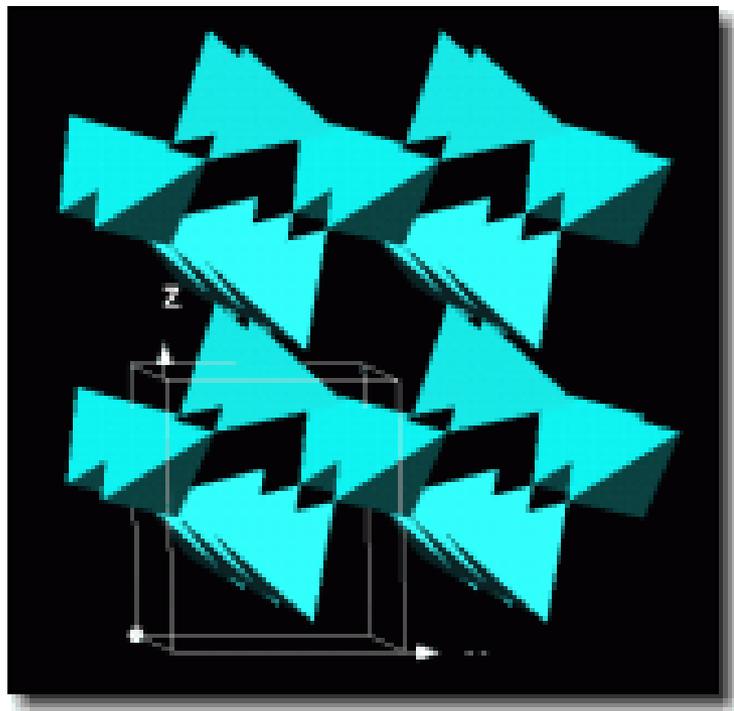
- $\text{K}_2\text{CO}_3$  поташ
- $\text{CaCO}_3$  мрамор, мел, известняк



- $\text{MgCO}_3$  магнезит
- $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  доломит
- $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  малахит



# Оксид кремния



Окислитель ☹ : (t)

- $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2 (\text{CO})$
- $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + \text{MgO}$

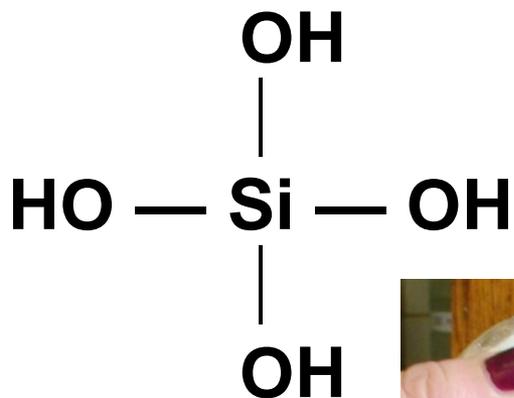
Кислотные свойства:

- $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} =$   
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow (\text{t})$

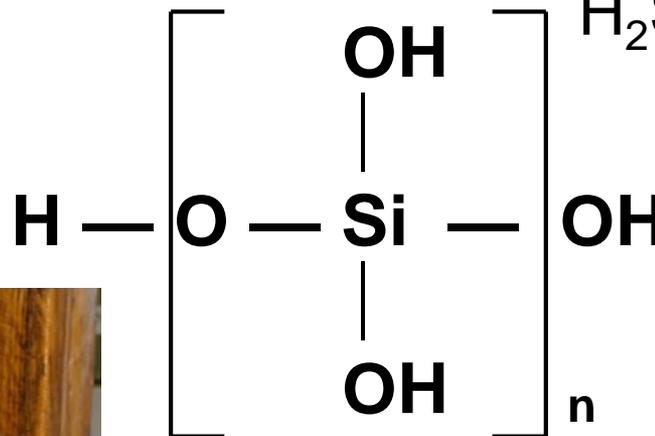
- $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}_{\text{p-p}} = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + 4\text{HF}_{\text{газ}} = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

# Кремниевые кислоты

ортокремниевая –



метакремниевая –



Силикагель  $\text{SiO}_2$

[silikagel.ru](http://silikagel.ru)

# Оксиды олова

- $\text{SnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SnO} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$



[http://shp-shop.ru/image/cache/data/goods\\_1354-500x500.jpg](http://shp-shop.ru/image/cache/data/goods_1354-500x500.jpg)

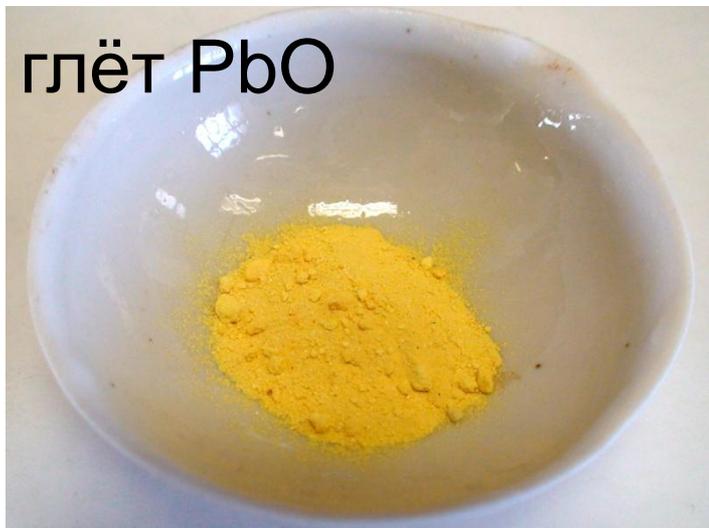


<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/54/SnO2powder.jpg>

- $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SnO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow (t)$
- $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + (n+2)\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + (n-2)\text{H}_2\text{O}$

# Оксиды свинца

глёт  $PbO$



массикот  $PbO$



сурик  $Pb_3O_4$



$PbO_2$



# Еще краски



- Свинцовые белила  
 $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$



- Хромовая желтая  
 $\text{PbCrO}_4$

# Галогениды Э(IV)

- $C + 2F_2 = CF_4$
- $CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$

ТВ	$CF_4$	$SiF_4$	$GeF_4$	$SnF_4$	$PbF_4$
Ж	$CCl_4$	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$PbCl_4$
газ	$CBr_4$	$SiBr_4$	$GeBr_4$	$SnBr_4$	
	$CI_4$	$SiI_4$	$GeI_4$	$SnI_4$	

- $\text{Э}Cl_4 + 2H_2O = \text{Э}O_2 + 4HCl$  (C – нет)
- $\text{Э}Cl_4 + 2HCl = H_2[\text{Э}Cl_6]$
- $PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$  (медленно)



# Галогениды Э(II)

- $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$
- $\text{Sn}_{\text{изб.}} + \text{I}_2 = \text{SnI}_2$
- $\text{Pb} + \text{Br}_2 = \text{PbBr}_2$
- $\text{PbO} + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{PbI}_2 + 2\text{KNO}_3$

$\text{SnF}_2$	$\text{SnCl}_2$	$\text{SnBr}_2$	$\text{SnI}_2 \downarrow ?$
$\text{PbF}_2$	$\text{PbCl}_2 \downarrow ?$	$\text{PbBr}_2 \downarrow$	$\text{PbI}_2 \downarrow$

# Циан и родан

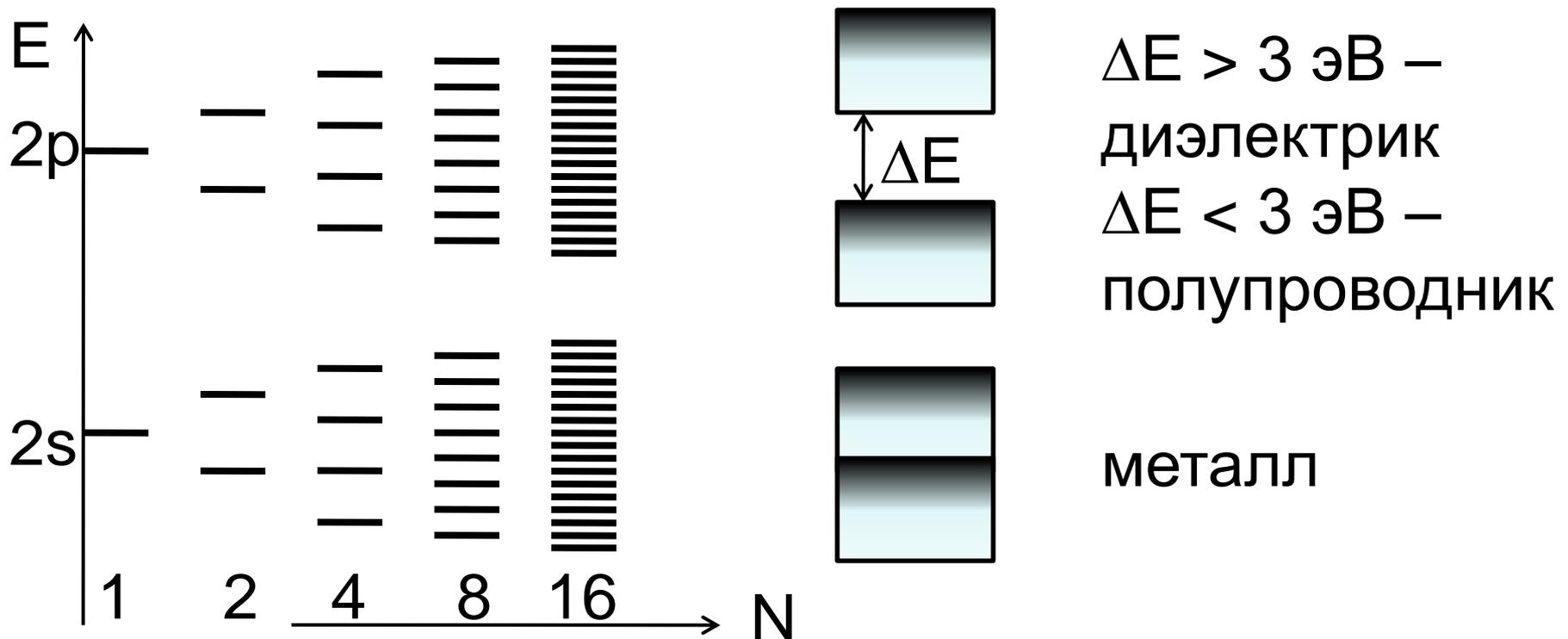
- $(\text{CN})_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCN}$  (эл.дуга)
- $\text{HCN}$ :  $T_{\text{кип}} = 26,5^\circ\text{C}$ ,  $K = 5 \cdot 10^{-10}$
- $\text{AgCN}$  – белый творожистый осадок
- $\text{KCN} + \text{S} = \text{KSCN}$
  
- $(\text{SCN})_2$ :  $T_{\text{пл.}}$  около  $-2^\circ\text{C}$
- $\text{HSCN}$ : сильная
- $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$  – кровавый комплекс
- $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  – синий комплекс



# Зоны в кристаллах



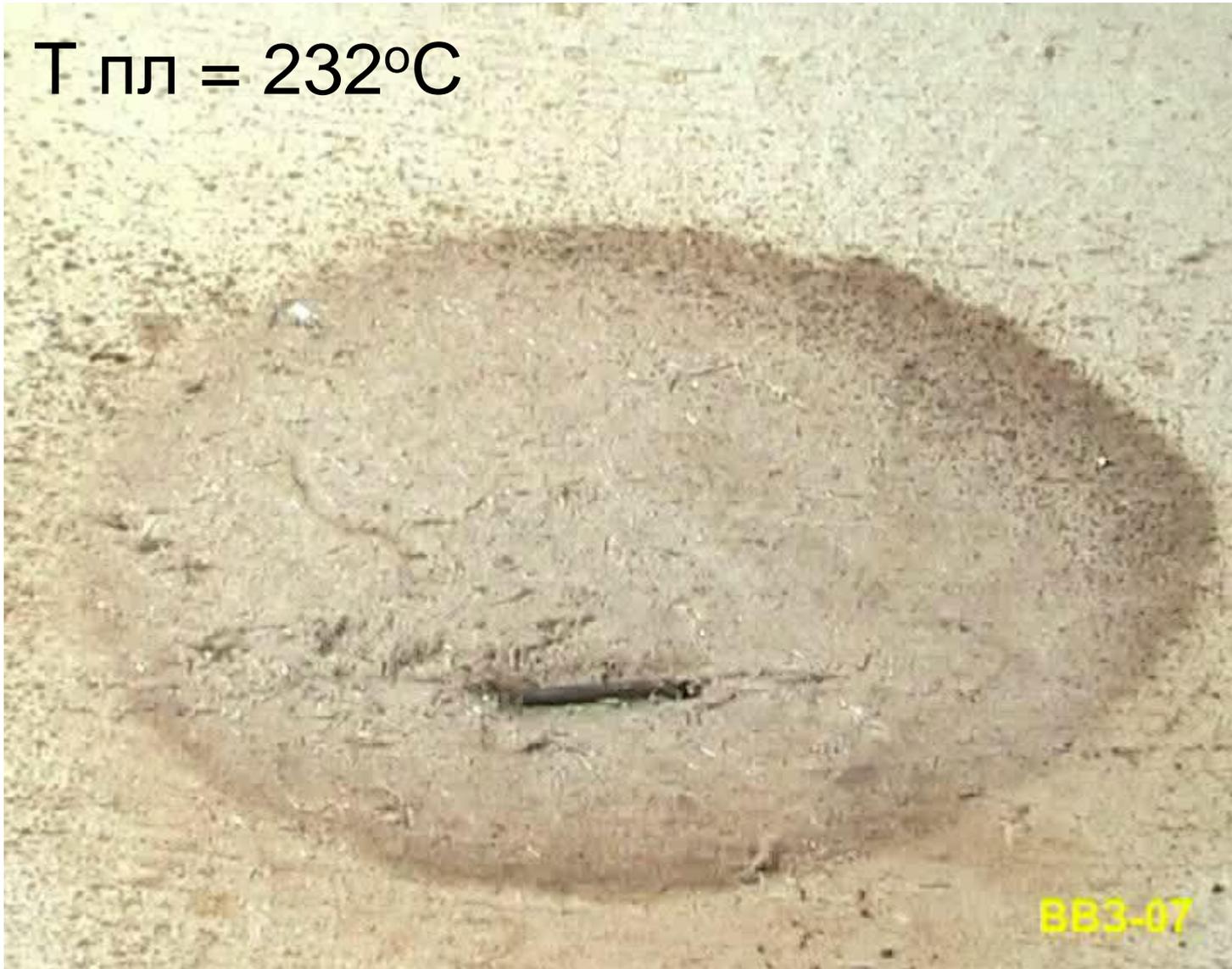
- В 1 см<sup>3</sup> металла  $10^{22}$ - $10^{23}$  атомов
- Энергетическая разница между состояниями  $\sim 10^{-22}$  эВ



# Кристаллизация олова



$T_{пл} = 232^{\circ}\text{C}$



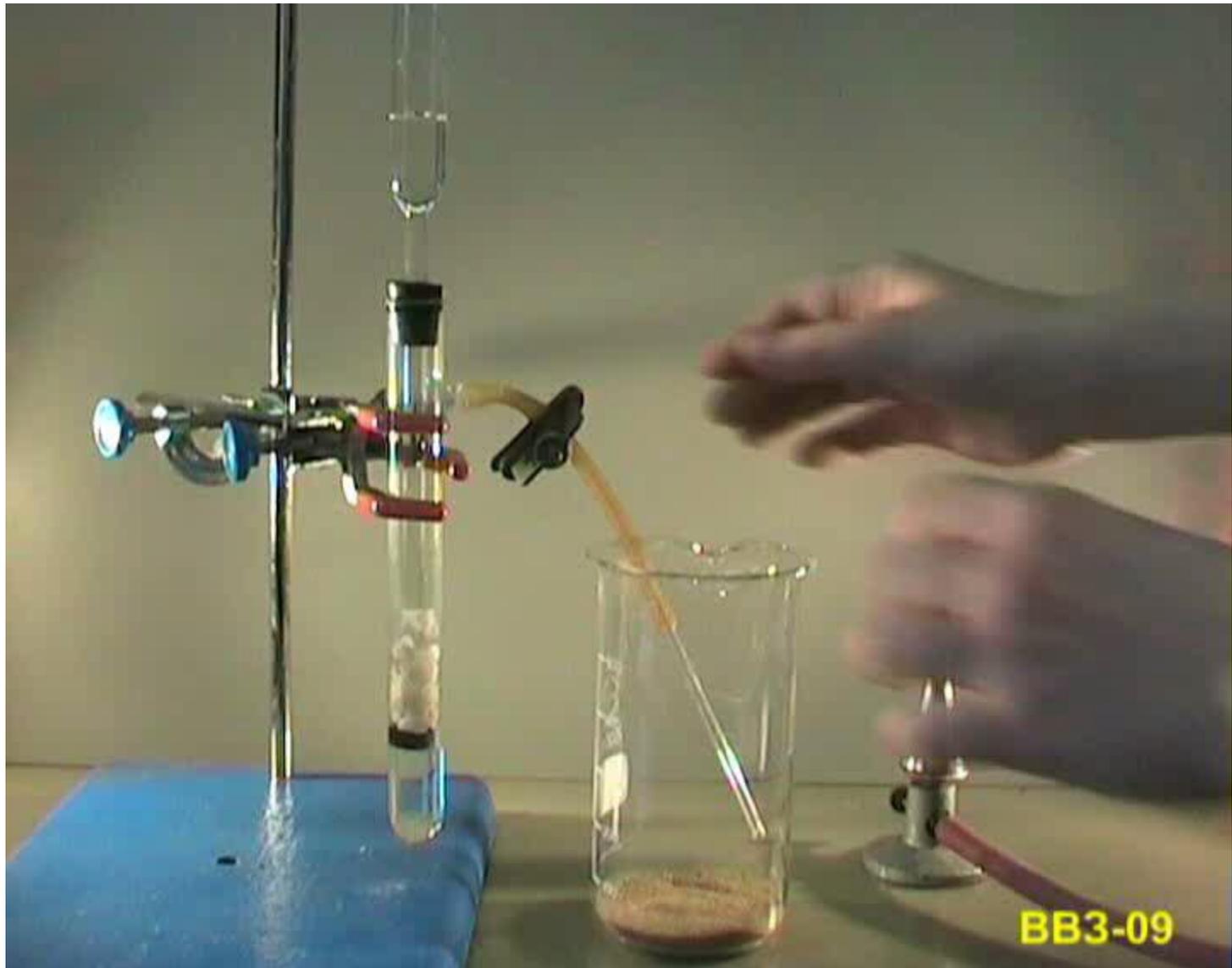
# Кристаллизация свинца



# $\text{CCl}_4 + \text{Mg}$



# CO<sub>2</sub> + Mg



# Реставрация



BB3-08

