

Лекція за темою «Елементи IV А групи»

Загальна характеристика елементів IV А групи

До *p*-елементів IV групи належать Карбон С, Силіцій Si, Германій Ge, Станум Sn і Плюмбум Pb. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів цих елементів у незбудженому стані — ns^2np^2 .

Таблиця 1

Константи елементів IVA групи

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомна маса	12,01115	28,086	72,59	118,69	207,19
Валентні електрони	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Атомний радіус, нм:					
металічний	—	0,134	0,139	0,158	0,175
ковалентний	0,077	0,117	0,122	0,140	—
Радіус іона E^+ , нм	—	—	0,065	0,102	0,126
Радіус іона E^{2+} , нм	0,020	0,039	0,044	0,067	0,076
Енергія іонізації					
$E^0 \rightarrow E^+$, eV	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Відносна електронегативність	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Густина, г/см ³	3,52 (алмаз) 2,26 (графіт)	2,42 (кристал)	5,32	7,30 (біле) 5,85 (сіре)	11,34
Температура плавлення, °C	3750 (графіт)	1415	937	232	327
Стандартний електродний потенціал $E \rightarrow E^{2+} + 4e^-$, В	—	—	+0,05	-0,136	-0,126

Атомні радіуси елементів IV А групи при переході від Карбону до Плюмбуму закономірно збільшуються, енергія іонізації та відносна електронегативність зменшуються, неметалічні властивості послаблюються, а металічні підсилюються.

Карбон істотно відрізняється від інших елементів IV А групи високим показником енергії іонізації. Карбон — типовий неметалічний елемент. Германій має металічні ознаки, а Станум і особливо Плюмбум виявляють типові металічні властивості.

Карбон. Поширення в природі

Карбон знаходиться в природі у вільному стані та в сполуках. Більша його частина входить до складу карбонатів $CaCO_3$, $MgCO_3$, нафти, природного газу, кам'яного і бурого вугілля. В атмосфері Карбон знаходиться у вигляді карбон (IV) оксиду. У розчиненому стані карбон (IV) оксид міститься в усіх природних водах. Велика роль Карбону у живій природі. Тканини тварин і рослин складаються із сполук Карбону. Рослини поглинають карбон (IV) оксид і шляхом фотосинтезу

утворюють життєвоважливі складні органічні сполуки.

Алотропні видозміни і фізичні властивості Карбону

Карбон існує у вигляді декількох алотропних видозмін — це алмаз, графіт, карбін і полікумулен. Так званий аморфний вуглець (сажа, деревне і кістяне вугілля) не є окремою алотропною модифікацією вуглецю, а складається з дрібнодисперсних кристалів графіту.

Алмаз — прозора безбарвна кристалічна речовина. У кристалічній решітці алмазу (рис. 1, ліворуч) атомні орбіталі Карбону знаходяться у стані sp^3 -гібридизації. Кожний атом утворює чотири міцні ковалентні зв'язки. По відношенню до будь-якого атому Карбону чотири найближчих сусідніх атома розташовані у вершинах правильного тетраедра. Міцні тримірні зв'язки у кристалічній решітці алмаза визначають його найважливіші фізичні та хімічні властивості.

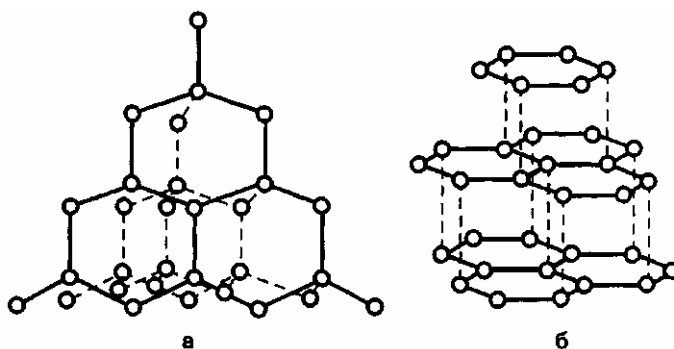


Рис. 1. Кристалічні решітки алмазу та графіту

Алмаз найтвердіший з усіх відомих у природі речовин. Він не проводить електричний струм, погано проводить теплоту, хімічно малоактивний. Кислоти і луги не діють на нього навіть при високій температурі. Алмаз горить лише у чистому кисні при 600-800 °С. Продуктом його горіння є карбон (IV) оксид.

Алмази можна одержати штучно з графіту при високому тиску і високих температурах у присутності металічних каталізаторів (Cr, Fe, Pt). Дуже висока міцність алмазу надає можливість використовувати його для обробки особливо твердих матеріалів, при бурових роботах. Добре відшліфовані прозорі кристали алмазу називають діамантами, з них виготовляють ювелірні прикраси.

Друга важлива модифікація Карбону — **графіт**. Це сіро-чорна кристалічна речовина з металічним блиском. На відміну від алмаза графіт дуже м'який, добре

проводить електричний струм. Графіту властиві тугоплавкість, жаростійкість і хімічна інертність.

Різниця у фізичних і хімічних властивостях алмаза і графіту обумовлена особливостями будови їх кристалів. Атоми Карбону в графіті розташовані у кутах правильних шестикутників, які знаходяться у паралельних площинах. Кожний атом Карбону на площині оточується трьома сусідами (sp^2 -гібридизація атомних орбіталей). В алмазі довжина зв'язку С—С досить мала (0,154нм), але ще менша (0,134 нм) відстань між атомами Карбону в шарах графіту. Відстань між паралельними шарами графіту дуже велика (0,335 нм). Це вказує на існування лише слабого зв'язку між шарами. Тому графіт має меншу за алмаз густину, легко розщеплюється на тонкі лусочки. Цим пояснюється здатність графіту залишати написи на папері.

У природі зустрічаються великі поклади графіту. Штучний графіт можна одержати шляхом сумісного нагрівання суміші коксу з піском і смолами у спеціальних печах при температурі близько 3000 °С з подальшою кристалізацією одержаного «аморфного вуглецю».

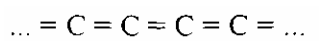
Графіт широко використовують у техніці. З нього виготовляють електроди в електролізерах, вогнестійкі тиглі, рухомі контакти в електричних двигунах, мастильні матеріали та олівці.

У зв'язку з тим, що графіт має здатність поглинати нейтрони, він є основним конструкційним матеріалом в ядерних реакторах.

Карбін — чорна дрібнокристалічна речовина. Одержують його дегідруванням ацетилену, з «*n*» молекул в умовах окиснювального процесу ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$) при прожарюванні до 1000 °С. При цьому одержують лінійний полімер, в якому атомні орбіталі вуглецю знаходяться у стані sp -гібридизації: ...— С \equiv С — С \equiv С — С \equiv С — ...

Довжина зв'язку С—С у карбіні ще менша, ніж у графіті (0,126 нм). При нагріванні до 800 °С карбін перетворюється на графіт.

Одержано інший лінійний полімер вуглецю — **полікумулен**, в якому атоми вуглецю з'єднані подвійними зв'язками:



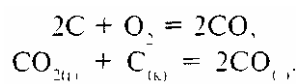
Активоване вугілля

У хіміко-фармацевтичній і медичній практиці застосовують такий важливий фізико-хімічний процес як адсорбція. Тіла, на поверхні яких відбувається поглинання газів, пари і розчинених речовин, називають **адсорбентами**. Найчастіше як адсорбент використовують активоване вугілля. Його одержують спалюванням деревини нехвойних порід, кісток, фруктових кісточок при температурі 170—400 °С без доступу повітря. При цьому відбувається випалювання органічних речовин і утворення об'ємного вуглецевого каркасу. Одержане вугілля-сирець активують, видаляючи з пор продукти сухої перегонки. Це досягається дією перегрітої водяної пари при температурі 800—900 °С. Після подрібнення одержують активоване вугілля з дуже розвиненою поверхнею. Питома поверхня деяких сортів такого вугілля досягає 100 м²/г.

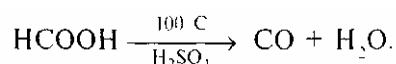
Активоване вугілля використовують у промисловості для розділення суміші газів і розчинених речовин, осушення та очистки газів (наприклад, повітря у протигазях), рідин (етиловий спирт очищають від сивушних масел). У медичній практиці активоване вугілля використовують у вигляді препарату «Карболен», який призначають при захворюваннях системи травлення, які супроводжуються підвищеною кислотністю, бродінням, метеоризмом. Великі дози активованого вугілля рекомендують для профілактики і лікування деяких алергічних захворювань.

Оксигеновмісні сполуки Карбону

Карбон (II) оксид CO — безбарвний, дуже отруйний газ, без запаху. Утворюється при спалюванні вуглецю або його сполук при недостатчі кисню, а також внаслідок взаємодії оксиду карбону (IV) з розжареним вугіллям:

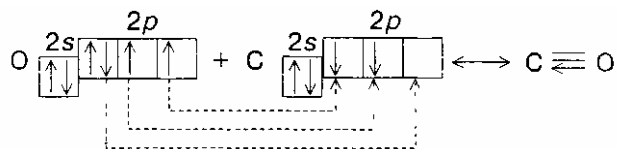


У лабораторії карбон (II) оксид одержують нагріванням до 100 °С мурашиної кислоти HCOOH у присутності сульфатної кислоти:

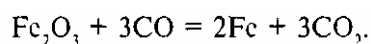


За хімічною будовою, деякими фізичними і хімічними властивостями оксид має велику схожість з молекулярним азотом. Енергія зв'язку в молекулі CO — 1075 кДж/моль — близька до енергії зв'язку в молекулі N₂ — 940 кДж/моль. Це

пояснюється тим, що, як і в молекулі N_2 , в карбон (II) оксиді існує потрійний зв'язок. Згідно з методом ВЗ у молекулі CO — два ковалентні зв'язки, утворені за обмінним механізмом, та один ковалентний, утворений за донорно-акцепторним механізмом. При цьому донором електронної пари є атом Оксигену — вільну орбіталь (акцептор) надає незбуджений атом Карбону:



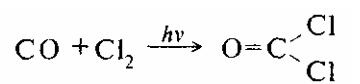
Наявність потрійного зв'язку в молекулі пояснює хімічну інертність карбон (II) оксиду за звичайних умов. При нагріванні він виявляє відновні властивості, що широко використовують у пірометалургії:



Деякі *d*-елементи приєднують карбон (II) оксид з утворенням карбонілів металів, наприклад: $[Fe(CO)_5]$, $[Cr(CO)_6]$, $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Ni(CO)_4]$. Вони леткі рідини або тверді речовини, хімічно стійкі. При нагріванні вище певної температури карбоніли розкладаються з утворенням дрібнодисперсного металу та оксиду карбону(II). Їх використовують для одержання високочистих металів. Будову карбонілів розглядають при вивченні *d*-елементів.

Карбон (II) оксид завжди вважали несолетворним оксидом. Однак пропусканням струму CO над розплавленим NaOH одержують сіль мурашиної кислоти — натрій форміат $HCOONa$. Таким чином, у жорстких умовах (200 °C, 15,2-105 Па) карбон (II) оксид виявляє властивості ангідриду.

Під дією світла карбон (II) оксид вступає в реакцію з хлором:



Внаслідок реакції утворюється $COCl_2$, який з хімічної точки зору є хлороангідридом карбонатної кислоти. Вперше $COCl_2$ одержав англійський хімік Гемфрі Деві. У зв'язку з тим, що реакція синтезу фосгену відбувається при освітленні, сполука $COCl_2$ дістала поетичну назву «фосген», що в перекладі з англійської — «народжений світлом». Але виявилось, що фосген — це сильна отрута, яка спричиняє параліч дихальних шляхів.

У наш час фосген одержують взаємодією CO і Cl_2 при 125-150 °C над

активованим вугіллям. Фосген використовують у хімічній промисловості для одержання барвників, ліків, пластмас і каучуків.

Карбон (IV) оксид — CO₂ (вуглекислий газ) безбарвний газ, у 1,5 раза важчий за повітря. Під дією високого тиску ($\approx 5,05 \cdot 10^6$ Па) перетворюється на безбарвну рідину. При її охолодженні внаслідок випарювання CO₂ перетворюється на тверду снігоподібну масу («сухий лід»). Близько 0,03 % карбон (IV) оксиду входить до складу повітря. Він утворюється при горінні вугілля, окисненні органічних речовин (процеси дихання, бродіння, гниття), міститься у багатьох мінеральних водах. У техніці його одержують випалюванням вапняку:

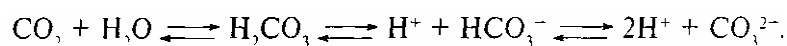


Такий вуглекислий газ може містити домішки. Тому у харчовій промисловості використовують вуглекислий газ, який збирають над чанами, в яких проходить бродіння при одержанні спирту. В лабораторіях CO₂ одержують в апараті Кіппа дією на мрамур хлороводневої кислоти:

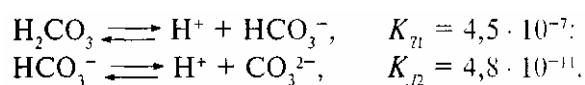


Молекула карбон (IV) оксиду має симетричну лінійну будову O=C=O, з довжиною зв'язку C—O 0,116 нм. Хоча зв'язки C=O мають полярний характер, внаслідок симетричності молекула CO₂ в цілому неполярна. Цим можна пояснити погану розчинність вуглекислого газу у воді. При 15 °C 1 об'єм H₂O розчиняє 1 об'єм CO₂.

За хімічною природою карбон (IV) оксиду є кислотоутворюючим оксидом. При розчиненні у воді утворює нестійку вугільну кислоту, у розчині якої встановлюється рівновага:

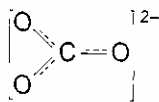


У зв'язку з тим, що вугільна кислота двохосновна і слабка, вона дисоціює ступінчасте:



Йон CO₃²⁻ має плоску трикутну будову. Атом Карбону за рахунок електронів, які знаходяться на sp²-гібридизованих орбіталях, утворює три σ-зв'язки, які лежать у площині під кутом 120°. Четвертий, не гібридизований електрон Карбону утворює π-зв'язок. Три атоми Оксигену мають шість неспарених електронів. В утворенні

делокалізованих π -зв'язків з атомом Карбону приймають участь чотири електрони. Останні два — обумовлюють заряд іона $2-$. Насправді усі три зв'язки між Карбоном і атомами Оксигену рівноцінні і негативний заряд рівномірно розподіляється між усіма атомами кисню



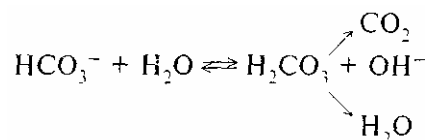
Внаслідок делокалізації π -електронної хмари порядок зв'язку між атомами Оксигену і Карбону складає $1\frac{1}{3}$.

Карбонатна кислота, як двохосновна, утворює середні та кислі солі. Перші називають карбонатами, другі — гідрогенкарбонатами: Na_2CO_3 і CaCO_3 — натрій і кальцій карбонати; NaHCO_3 і CaHCO_3 — натрій і кальцій гідрогенкарбонати. Усі гідрогенкарбонати та карбонати лужних металічних елементів і амонію добре розчинні у воді.

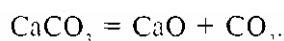
У розчині карбонат-іони гідролізуються з утворенням лужного середовища:



Водні розчини гідрогенкарбонатів лужних металічних елементів, внаслідок гідролізу гідрогенкарбонат-іонів мають слаболужне середовище з $\text{pH} = 8,4$:

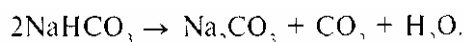


Солі вугільної кислоти термічно нестійкі. Стійкими є лише карбонати лужних металів. Вони, крім Li_2CO_3 , плавляться без розкладу. Розкладання карбонатів лужноземельних металів необхідно проводити при значному нагріванні, так CaCO_3 розкладається при $825\text{ }^\circ\text{C}$:



Що стосується карбонатів малоактивних металічних елементів (Купрум, Аргентум, Меркурію), то вони зовсім нестійкі. Для розкладання Ag_2CO_3 достатньо нагрівання до $100\text{ }^\circ\text{C}$.

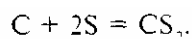
Гідрогенкарбонати як лужних, так і лужноземельних металічних елементів легко розкладаються при слабкому нагріванні:



Стабільність гідрогенкарбонатів і карбонатів зростає із збільшенням металічних властивостей солетворних елементів.

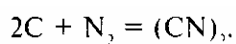
Сполуки Карбону з неметалами

При високій температурі вуглець взаємодіє з сіркою:

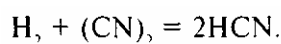


Сірковуглець CS_2 — це безбарвна рідина з низькою температурою кипіння $46,2\text{ }^\circ\text{C}$. Її пара дуже токсична і легко спалахує. Він є гарним розчинником для багатьох органічних речовин, наприклад жирів, смол, фарб тощо, а також деяких неорганічних речовин (сірки, бром, йоду).

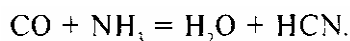
За високої температури в умовах електричного дугового розряду вуглець взаємодіє з азотом, утворюючи **диціан** — безбарвний отруйний газ:



Подібно до галогенів, диціан реагує з воднем, утворюючи гідроген ціанід — HCN:

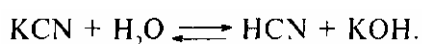


У промисловості HCN одержують при нагріванні CO і NH_3 за реакцією:

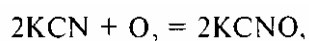


Гідроген ціанід HCN — безбарвна летка рідина із запахом гіркою мигдалю, надзвичайно отруйна, добре розчинна у воді. Водні розчини ціаніду водню називають **ціановодневою** або **синільною кислотою**. Це слабка кислота ($K_d = 6,2 \cdot 10^{-10}$). Ціаніди Калію і Натрію KCN і NaCN застосовують при добуванні золота. Розчинність ціанідів у воді залежить від активності металів, які їх утворюють. Солі активних металів добре розчинні у воді, а менш активних, як правило, малорозчинні.

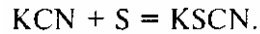
Розчинні ціаніди внаслідок гідролізу мають лужну реакцію і пахнуть HCN:



Гідроген ціанід і ціаніди містять Карбон у ступені окиснення +2, тому вони порівняно легко окиснюються. Так, при нагріванні розчини ціанідів поступово окиснюються киснем повітря, утворюючи ціанати:

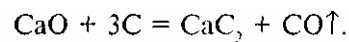


а при кип'ятінні розчинів ціанідів з сіркою утворюються тіоціанати (роданіди):

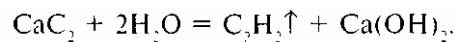


На відміну від ціанідів роданіди не отруйні. Тіоціанат-іони, як і ціанід-іони, відіграють роль лігандів у комплексних сполуках, їх використовують в аналітичній хімії. Тіоціанат Гідрогену у вільному стані дуже нестійкий і існує лише у вигляді розведених розчинів. Це досить сильна кислота, тому роданіди лужних металів не гідролізуються.

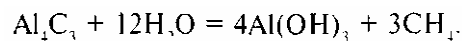
При взаємодії вуглецю з металами при високих температурах утворюються сполуки, які мають загальну назву карбіди. Наприклад, кальцій карбід CaC_2 , який має найбільше практичне значення, одержують сплавленням кальцій оксиду з вугіллям:



З хімічної точки зору кальцій карбід є ацетиленідом, тому він з водою утворює ацетилен і кальцій гідроксид:



Алюміній карбід Al_4C_3 є метанідом. Його взаємодією з водою у лабораторних умовах одержують метан:



Карбіди деяких металів відзначаються дуже великою твердістю і високими температурами плавлення, так температури плавлення карбідів танталу та гафнію (TaC і HfC) відповідно дорівнюють 3900 і 3890 °С.

Алмазоподібний ковалентний кремній карбід SiC має високу твердість, тугоплавкість і хімічну інертність. Під назвою карборунд його використовують для виготовлення ріжучого матеріалу, нагрівальних елементів і абразивів.

Силіцій

Поширення у природі

Силіцій — другий за розповсюдженням у природі після кисню елемент періодичної системи. У вільному стані у природі не зустрічається. Земна кора більше ніж наполовину складається з кремнезему SiO_2 , силікатних і алюмосилікатних порід.

Фізичні та хімічні властивості

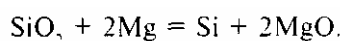
Силіцій — типовий неметал і найближчий електронний аналог Карбону. У сполуках з Оксигеном та іншими неметалами виявляє ступінь окиснення +4, рідше

+2, у сполуках з Гідрогеном -4.

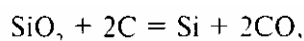
У атома Силіцію, як і у атома Карбону, в незбудженому стані на *s*-орбіталі знаходяться два спарених електрони, а *p*-орбіталі мають два неспарених електрони. У зв'язку із збільшенням числа електронних шарів у кремнію атомний радіус більший, ніж у вуглецю, а енергія іонізації і спорідненість до електрону — менші. Цим пояснюється зниження міцності міжатомних зв'язків, особливо у гомоатомних ланцюгах. Силіцій на відміну від Карбону менш схильний утворювати кратні зв'язки.

Оскільки у атома Силіцію зовнішній енергетичний рівень має *3d*-орбіталі. крім координаційного числа 4 у стані *sp*³-гібридизації, у нього зустрічаються сполуки, де Силіцій шестивалентний у *sp*³*d*²-гібридизованому стані.

Залежно від умов одержання кремній різниться за зовнішнім виглядом та властивостями. Аморфний кремній одержують прожарюванням суміші діоксиду кремнію з магнієм:

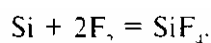


Це бурий реакційноздатний порошок. Якщо відновлювати силіцій (IV) оксид вугіллям в електропечах



утворюється кристалічний кремній у вигляді сірих твердих, але досить крихких кристалів з температурою плавлення 1415 °С. Як показали досліди, аморфний і кристалічний кремній не є алотропними модифікаціями кремнію, вони різняться лише ступенем дисперсності.

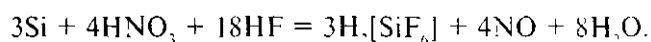
Хімічна активність кремнію дуже залежить від стану його поверхні. Аморфний кремній значно легше вступає у хімічну взаємодію, ніж кристалічні компактні зразки. Дрібнодисперсний кремній реагує з фтором за звичайних умов:



Хлором і киснем кремній окиснюється лише при підвищенні температурі з утворенням SiCl_4 і SiO_2 . Взаємодія з вуглецем, азотом, бором перебігає лише при дуже високій температурі.

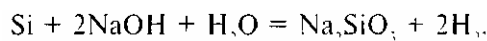
За звичайних умов кислоти на кремній не діють. Розчиняється він лише у суміші флуоридної та нітратної кислот. При цьому нітратна кислота окиснює кремній, а плавикова переводить нерозчинні продукти окиснення (SiO_2) у

комплексну сполуку — гідроген гексафлуоросилікат (IV):



У водному розчині $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ стійка сильна кислота, в молекулі якої атомні орбіталі Силіцію знаходяться у стані sp^3d^2 -гібридизації

У розчинах лугів кремній розчиняється навіть при зниженні температури:

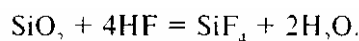


Кремній високої чистоти застосовують в електроніці і в електротехніці як напівпровідниковий матеріал.

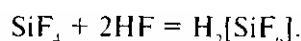
Сполуки Силіцію

Силіцій (IV) оксид SiO_2 — найбільш поширений оксид в земній корі. Він існує у вигляді декількох модифікацій. Звичайною формою SiO_2 є кварц. Забруднений домішками кварц — звичайний пісок.

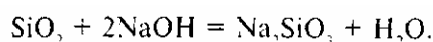
У воді SiO_2 практично нерозчинний. Не діють на нього і кислоти, за винятком HF:



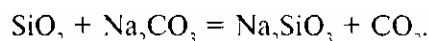
Причиною розчинності SiO_2 у HF є, по-перше, утворення газоподібного SiF_4 , а по-друге, у надлишку HF силіцій (IV) флуорид утворює добре розчинну у воді комплексну сполуку $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:



Із лугами SiO_2 реагує повільно, нагрівання прискорює цей процес:



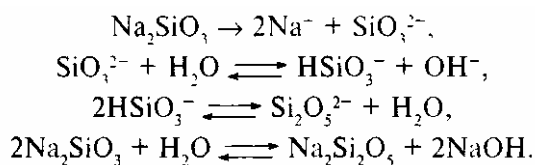
Формула утвореного внаслідок реакції натрій метасилікату умовна, оскільки в залежності від умов проведення реакції утворюються силікати різної будови. Натрій силікат одержують спіканням SiO_2 з натрій гідроксидом або натрій карбонатом:



Здатність силіцій (IV) оксиду взаємодіяти з лужними реагентами доводить його кислотну природу.

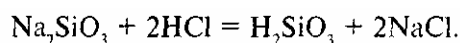
Утворений натрій силікат часто називають «розчинним склом», а його водні розчини «рідким склом», яке застосовують у будівництві для закріплення ґрунту.

Як сіль слабкої кислоти, натрій силікат у водному розчині сильно гідролізований:



Внаслідок гідролізу утворюється натрій диметасилікат, і реакція середовища стає лужною.

Оскільки SiO_2 нерозчинний у воді, метакремнієву кислоту одержують непрямим шляхом — дією мінеральних кислот на розчини метасилікатів:



Утворена кремнієва кислота виділяється з розчину у вигляді драглистого осаду — золю. Його склад відповідає формулі $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Залежно від умов проведення реакції утворюються різні **кремнієві кислоти**. Найпростішими кислотами є: H_2SiO_3 — метакремнієва і H_4SiO_4 — ортокремнієва кислоти. Усі кислоти, для яких $x > 1$, називають полікремнієвими.

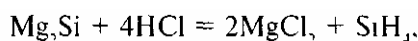
Утворений золь кремнієвих кислот має ланцюгову і шарувату структуру. Через деякий час утворюється об'ємна, тримірна сітка. Золі кремнієвої кислоти спонтанно переходять у гелі. Цей процес значно прискорюють нагріванням.

Висушений гелі кремнієвої кислоти (силікагель) має пористу будову із сильно розвинутою внутрішньою поверхнею. Його використовують як активний адсорбент газів, рідин і пароподібної води.

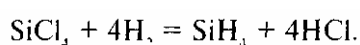
Водневі сполуки кремнію називають **силанами** або кремневоднями. За складом і структурою кремневодні аналогічні вуглеводням.

Формула сполук гомологічного ряду силанів має вигляд $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. У вільному стані виділені: SiH_4 — моносилан, Si_2H_6 — дисилан, Si_3H_8 — трисилан тощо до Si_6H_{14} включно.

Одержують силани дією кислот на силіциди активних металів

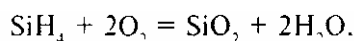


а також відновленням галогенідів кремнію воднем:

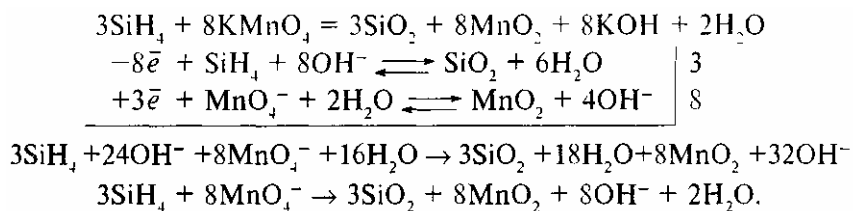


За будовою і фізичними властивостями силани схожі на насичені вуглеводні. За хімічними властивостями вони різко відрізняються від представників гомологічного ряду метану. Це пояснюють меншою міцністю зв'язків Si-Si та більшою іонністю зв'язку Si-H порівняно із зв'язками C-C та C-H.

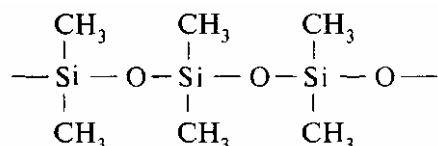
Силани виявляють значні відновні властивості, легко окиснюються киснем повітря:



відновлюють KMnO_4 до MnO_2

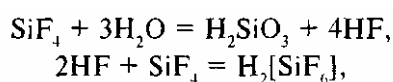


Силани застосовують для синтезу кремнійорганічних сполук. Гідролізом галогенозаміщених силанів одержують водневокисневі сполуки кремнію силікони. В них атоми кремнію зв'язані між собою через кисневий місток. Силікони з довгими ланцюгами

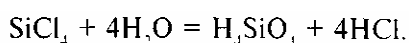


є маслянистими рідинами, або пастоподібними речовинами і навіть каучукоподібними матеріалами. Силікони використовують в естетичній хірургії. Силіконові пластмаси — конструкційний матеріал для виготовлення внутрішніх протезів.

Галогеніди кремнію SiF_4 можна одержати синтезом з відповідних елементів. За звичайних умов SiF_4 газоподібний, SiCl_4 і SiBr_4 — рідини, SiI_4 — тверда речовина. Усі вони взаємодіють з водою. Продуктами гідролізу SiF_4 є суміш двох кислот — слабкої H_2SiO_3 і сильної $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.



Гідроліз солеподібного SiCl_4 перебігає до кінця:



Молекули H_4SiO_4 з часом полімеризуються з відщепленням води:



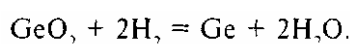
Внаслідок гідролізу SiCl_4 у вологому повітрі дуже димить. Тетрафторид кремнію, як і силани, застосовують для одержання кремнійорганічних сполук.

Германій, олово, свинець

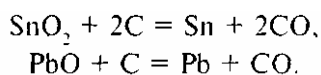
Поширення в природі та одержання

Вміст цих елементів в земній корі складає: $\text{Ge} = 10^{-4} \%$. $\text{Sn} = 4 \cdot 10^{-3} \%$, $\text{Pb} = 1,0 \cdot 10^{-4} \%$. Це малопоширені елементи. Сульфід германію зустрічається як домішка до сульфідів цинку міді та срібла. Основною формою природних покладів олова є мінерал каситерит SnO_2 , а свинцю — галеніт PbS .

Германій добувають відновленням германій (IV) оксиду воднем при 800-1000 °С:



Олово і свинець добувають, відновлюючи їх оксиди коксом:



Фізичні та хімічні властивості

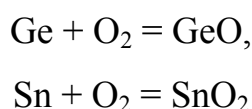
Германій — це крихка речовина сріблясто-сірого кольору, счужа на метал.

Олово — сріблясто-білий легкоплавкий метал. За звичайних умов існує у вигляді стабільної β -модифікації (біле олово), яка за низької температури поступово переходить у алмазоподібну α -модифікацію (сіре олово). Перехід $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ прискорюється у присутності деякої кількості $\alpha\text{-Sn}$, частинки якого діють як центри кристалізації. Протягом цього переходу метал перетворюється на сірий порошок із значним збільшенням питомого об'єму. Олов'яні вироби при цьому практично розсипаються. Це явище здобуло назву «олов'яної чуми».

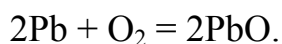
Третій представник цієї підгрупи елементів — **свинець** — є металом сірого кольору з синюватим відтінком, блискучий на поверхні свіжого зрізу, дуже м'який і пластичний.

У ряді Ge—Sn—Pb зростають металічні властивості простих речовин. 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.

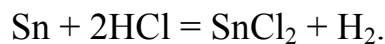
Германій і олово при підвищеній температурі окиснюються киснем до вищих оксидів:



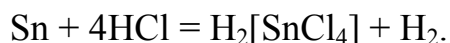
У цих умовах свинець окиснюється до оксиду свинцю(II):



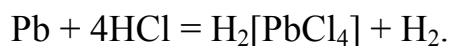
В електрохімічному ряді напруг германій розміщений за воднем, тому з кислотами-неокисниками не взаємодіє. Олово і свинець розміщені безпосередньо перед воднем, тому олово повільно розчиняється в розведений HCl:



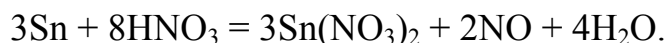
З концентрованою HCl воно реагує легко:



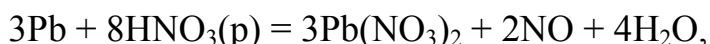
Свинець у розведених хлоридній і сульфатній кислотах практично не розчиняється внаслідок утворення на його поверхні малорозчинних PbCl_2 і PbSO_4 . Як і олово, свинець краще розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті, оскільки при цьому утворюється розчинна у воді комплексна сполука:



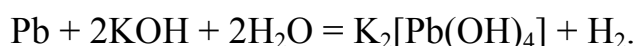
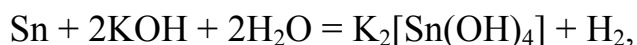
Розведена і концентрована нітратна кислота по-різному діє на германій, олово і свинець. У розведений HNO_3 олово, утворюючи станум (II)нітрат, виявляє металічні властивості:



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



Так як олово та свинець — амфотерні елементи (свинець у меншій мірі), при нагріванні вони взаємодіють з водними розчинами лугів, утворюючи відповідні гідроксокомплекси:

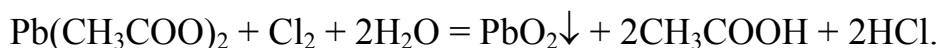
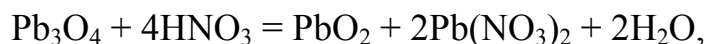


Оксиди і гідроксиди елементів підгрупи Германію

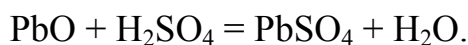
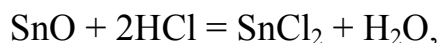
Для елементів підгрупи Германію відомі оксиди типу EO і EO_2 . При нагріванні простих речовин на повітрі утворюються германій (IV) і станум (IV) оксиди — GeO_2 і SnO_2 та плюмбум (II) оксид PbO . Оксиди GeO і SnO менш стабільні. Крім PbO Плюмбум утворює PbO_2 , Pb_2O_3 і Pb_3O_4 . Останні два оксиди слід розглядати як змішані оксиди Плюмбуму $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ і $2\text{Pb} \cdot \text{PbO}_2$. Оскільки для

Плюмбуму більш характерний двовалентний стан, то більш стійким оксидом є PbO.

Плюмбум (IV) оксид одержують розкладанням *сурику* (Pb₃O₄) у нітратній кислоті або окисненням солей Pb (II) сильними окисниками (Cl₂, CaOCl₂):



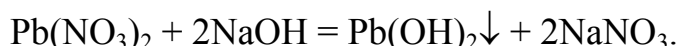
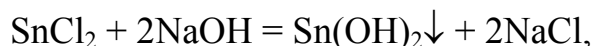
Усі оксиди елементів підгрупи Германію малорозчинні у воді, тому відповідні їм гідроксиди можна одержати непрямим шляхом. Оксиди у нижчому ступені окиснення амфотерні, хоча легше взаємодіють з кислотами, що свідчить про перевагу їх основного характеру:



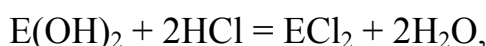
Ці оксиди також розчиняються у водних розчинах лугів:



Гідроксиди Германію, Стануму та Плюмбуму у ступені окиснення +2 одержують дією розведених лугів на відповідні водорозчинні солі:



Гідроксиди E(OH)₂ амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так і з лугами:



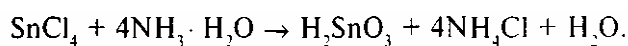
Плюмбуи (IV) оксид PbO₂ — темно-бурий порошок. Це амфотерний оксид з переважно кислотними властивостями. У розведених хлоридній, сульфатній і нітратній кислотах він не розчиняється.

Оксиди Стануму (IV) і Плюмбуму (IV) амфотерні з перевагою кислотних властивостей.

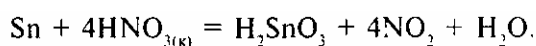
Оксидам EO₂ відповідають дуже слабкі кислоти — германієва, олов'яна і свинцева, їх формули більш правильно було б записати у вигляді гідратованих оксидів EO₂·xH₂O.

Для SnO₂·xH₂O відомі дві форми кислоти: α- і β-олов'яна кислота. α-Олов'яна кислота утворюється гідролізом SnCl₄ або випадає у вигляді об'ємного білого осаду

при дії амоній гідроксиду на розчини солей Sn^{+4} :



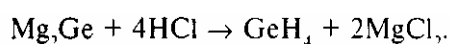
α -Олов'яна кислота легко розчиняється у кислотах і розчинах лугів. При зберіганні α -олов'яної кислоти відбувається її «старіння» і перехід у β -олов'яну. β -Олов'яна кислота не розчиняється у кислотах і лугах, її одержують окисненням металічного олова концентрованою нітратною кислотою:



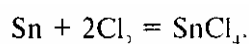
Різниця у хімічній активності α - і β -олов'яних кислот обумовлена різною будовою гідратованих форм їх оксидів.

Гідриди і галогеніди елементів підгрупи Германію

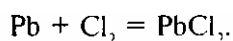
Елементи підгрупи Германію утворюють вищі гідриди загальної формули EH_4 . Крім PbH_4 вони добре вивчені. Стійкість гідридів у ряді GeH_4 (герман) — SnH_4 (станан) — PbH_4 (плюмбан) різко падає. У зв'язку з тим, що ці елементи з воднем не взаємодіють, їх гідриди одержують непрямим шляхом. Дією на деякі германіди і станіди соляної кислоти утворюються відповідні гідриди:



Елементи підгрупи Германію безпосередньо взаємодіють з галогенами. При взаємодії з хлором германій та олово утворюють GeCl_4 і SnCl_4 :

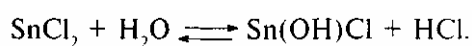


При дії хлору на металічний свинець утворюється PbCl_2 :



PbCl_4 одержують хлоруванням суспензії PbCl_2 у концентрованій HCl . Хлориди SnCl_2 і PbCl_2 одержують розчиненням металів у концентрованій HCl .

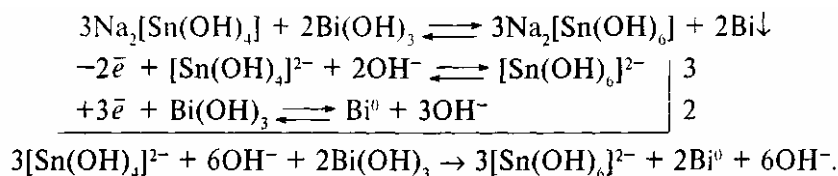
Станум (II) хлорид SnCl_2 — біла кристалічна речовина, яка легко розчиняється у воді, спирті, ацетоні. У водному розчині SnCl_2 гідролізується:



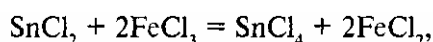
Для запобігання гідролізу SnCl_2 його розчин звичайно підкислюють невеликою кількістю HCl . Це зміщує рівновагу реакції ліворуч і запобігає випадінню осаду основної солі.

SnCl_2 — використовують у неорганічній та органічній хімії як відновник. Із розчинів солей він відновлює до металів золото, срібло, ртуть, вісмут.

Солі Бісмуту (III) краще відновлюються станум (II) хлоридом у лужному середовищі. Дією на SnCl_2 надлишку лугу одержують тетрагідроксостанат (IV)-іон. У лужному середовищі він відновлює $\text{Bi}(\text{OH})_3$, який утворився з розчинних солей $\text{Bi}(\text{III})$, до металічного вісмуту:



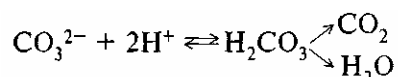
Хлорид олова(II) відновлює солі Fe^{3+} до Fe^{2+} :



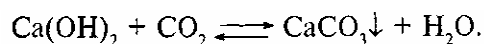
хромати до Cr^{3+} , перманганати до Mn^{2+} , нітрогрупу в органічних сполуках до аміногрупи, сульфат-іон до вільної сірки.

Реакція якісного виявлення карбонат-іонів

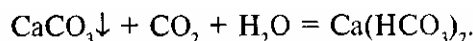
У пробірку з газовідвідною трубкою поміщають суху випробовувану речовину і додають декілька крапель розведеної сульфатної кислоти:



Газовідвідну трубку опускають в іншу пробірку з вапняною $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або баритовою $\text{Ba}(\text{OH})_2$ водою:

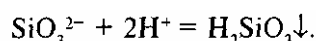


Карбон (IV) оксид, що виділяється, утворює малорозчинні осад CaCO_3 або BaCO_3 , які при дії надлишку CO_2 переходять у розчинні гідрогенкарбонати Кальцію чи Барію:



Реакція якісного виявлення силікат-іонів

До розчину, який містить силікат-іони, додають розведену хлоридну або сульфатну кислоту:



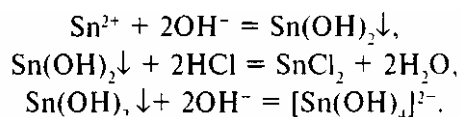
У присутності силікат-іонів кремнієва кислота виділяється у вигляді білого драглистого осаду.

Реакція якісного виявлення сполук Стануму (II) та Плюмбуму (II)

Утворення малорозчинного станум (II) гідроксиду

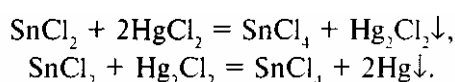
Розчини лугів осаджують білий осад станум (II) гідроксиду, який розчиняється

в кислотах і в надлишку лугів:



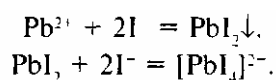
Реакції відновлення йонами Стануму (II)

Йони Стануму (II) виявляють відновні властивості у кислому середовищі ($E^\circ = 0,15 \text{ В}$) і є сильними відновниками у лужному середовищі ($E^{\circ\circ} = -0,93 \text{ В}$). При взаємодії SnCl_2 з солями Меркурію (II) утворюється білий осад Hg_2Cl_2 , який чорніє внаслідок відновлення до металічної ртуті:



Утворення малорозчинного плюмбум (II) йодиду

При взаємодії йонів Pb^{2+} з розчином KI утворюється жовтий осад, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням тетраіодоплюмбат (II)-іона:



Для повного осадження PbI_2 слід уникати великого надлишку KI . Йодид свинцю розчиняється при кип'ятінні у розведеній оцтовій кислоті та після повільного охолодження розчину виділяється з нього у вигляді дуже красивих блискучих золотисто-жовтих кристалів.

Біологічна роль і застосування у медицині сполук елементів IV А групи

Загальна масова частка Карбону в організмі людини складає 21,15 %. Карбон — основа усіх органічних сполук. Він входить до складу всіх тканин і клітин у вигляді біологічно важливих сполук білків, жирів, вітамінів, гормонів, ферментів.

З неорганічних сполук Карбону в медицині застосовують вуглекислий газ (5 %) у суміші з киснем. Він виявляє пряму і рефлекторну дію на центр дихання, стимулюючи акт вдиху. Цю суміш використовують для інгаляцій при ослабленні дихання внаслідок шоку, пригніченні центру дихання, асфіксії новонароджених.

Якщо у малих дозах (до 3 %) CO_2 шкідливого впливу на організм людини не спричиняє, то вдихання CO_2 у більш високих концентраціях призводить до серйозних розладів у роботі організму. У зв'язку з тим, що вуглекислий газ у 1,4 рази важчий за повітря, він накопичується на дні колодязів, у погрібах, які не

вентилюються, і внаслідок гниття овочів може збільшитися концентрація CO_2 від 10 % до 20 %. Вдихання такого повітря призводить до паралічу за декілька секунд.

Газована мінеральна вода і напої, які містять вуглекислий газ, підвищують секреторну і всмоктувальну функції травного каналу.

Дуже токсичним для організму людини є карбон (II) оксид — чадний газ. Він утворюється при згорянні палива (вугілля, дров) при нестачі кисню, а також міститься в автомобільних вихлопних газах. CO — ліганд сильного поля, тому з гемоглобіном крові він утворює міцний комплекс — карбоксигемоглобін. З цієї причини оксигемоглобін не утворюється, і перенесення кисню кров'ю не здійснюється. Навіть невеликі домішки CO викликають важкі отруєння. Вдихання повітря, яке містить понад 1 % CO, викликає смерть через декілька хвилин.

Одним з життєвоважливих елементів в організмі людини є Силіцій. Його масова частка в організмі складає $1 \cdot 10^{-3}$ %. Найбільше Силіцію міститься в печінці, волоссі, кришталику ока. Силіцій та його сполуки впливають на формування і нормальне функціонування епітеліальних і сполучних тканин, надаючи їм міцності та еластичності. В організм людини Силіцій надходить з їжею. Добовий раціон дорослої людини повинен становити близько 1 г кремнію.

Силіцій і його сполуки застосовуються в медичній практиці. Вони входять до складу мазей і кремів, які використовують для лікування деяких захворювань шкіри. Станум і Плюмбум знаходяться в організмі людини у малих кількостях. Станум приймає участь в регулюванні синтезу нуклеїнових кислот. Плюмбум та його сполуки дуже токсичні і призводять до хронічного отруєння.