

Элементы IV A группы

лекция 9

Основные вопросы лекции

1. Общая характеристика элементов IV A группы.
2. Углерод: природные ресурсы, химические свойства, основные соединения.
3. Кремний: природные ресурсы, химические свойства, основные соединения.
4. Металлы IVA подгруппы: природные ресурсы, химические свойства, основные соединения.
5. Применение в медицине элементов IVA подгруппы.

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		IA	IIA	d-block										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1		1 1.0079 H HYDROGEN																	2 4.0026 He HELIUM
2		3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM											5 10.81 B BORON	6 12.011 C CARBON	7 14.007 N NITROGEN	8 15.999 O OXYGEN	9 18.998 F FLUORINE	10 20.180 Ne NEON
3		11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM											13 26.98 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICON	15 30.974 P PHOSPHORUS	16 32.065 S SULPHUR	17 35.453 Cl CHLORINE	18 39.948 Ar ARGON
4		19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANIUM	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROMIUM	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe IRON	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu COPPER	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SELENIUM	35 79.904 Br BROMINE	36 83.80 Kr KRYPTON
5		37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDENUM	43 (98) Tc TECHNETIUM	44 101.07 Ru RUTHENIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag SILVER	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	52 127.60 Te TELLURIUM	53 126.90 I IODINE	54 131.29 Xe XENON
6		55 132.91 Cs CAESIUM	56 137.33 Ba BARIUM	57-71 La-Lu Lanthanide	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALUM	74 183.84 W TUNGSTEN	75 186.21 Re RHENIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINUM	79 196.97 Au GOLD	80 200.59 Hg MERCURY	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATINE	86 (222) Rn RADON
7		87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinide	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNUNIUM	112 (285) Uub UNUNBIUM	113 (284) Uuq UNUNQUADIUM	114 (289) Uuq UNUNQUADIUM	115 (288) Uuq UNUNQUADIUM	116 (289) Uuq UNUNQUADIUM	117 (289) Uuq UNUNQUADIUM	118 (289) Uuq UNUNQUADIUM

RELATIVE ATOMIC MASS (1)
GROUP IUPAC
GROUP CAS
ATOMIC NUMBER
SYMBOL
ELEMENT NAME

■ Metal
■ Semimetal
■ Nonmetal
1 Alkali metal
2 Alkaline earth metal
3-10 Transition metals
11-17 Lanthanide
18 Actinide
16 Chalcogens element
17 Halogens element
18 Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)
■ Ne - gas
■ Fe - solid
■ Ga - liquid
■ Tc - synthetic

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
 Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.
 However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Vardhan (advir@netlinx.com)

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

Copyright © 1998-2003 EniG (eni@ktf-split.hr)

Общая характеристика элементов IV A группы.

	Сод-ие в земной коре, масс. %	Металлические свойства	Тип к. р.	Строение внешнего эл. слоя	Радиус, нм	ОЭО	Хар. СО
C	0,48	неметалл	Атомная	...2s ² 2p ²	0,077	2,50	+4, +2, -4
Si	27,6	неметалл	Атомная	...3s ² 3p ² 3d ⁰	0,134	1,74	+4, +2, -4
Ge	7,0·10 ⁻⁴	металлоид	Атомная	...3d ¹⁰ <u>4s²4p²4d⁰</u>	0,139	2,02	+4, +2, -4
Sn	8,0·10 ⁻³	металл	металлическая; атомная	...4d ¹⁰ <u>5s²5p²5d⁰</u>	0,158	1,72	+4, +2
Pb	1,6·10 ⁻³	металл	металлическая	...4f ¹⁴ 5d ¹⁰ <u>6s²6p²6d⁰</u>	0,175	1,55	+4, +2

Природные ресурсы углерода

В составе CO_2 ;

В составе живых организмов;

В составе нефти, газа и угля;

В составе минералов
(карбонатов):

известняк – CaCO_3 ,

доломит – $(\text{CaMg})(\text{CO}_3)_2$;

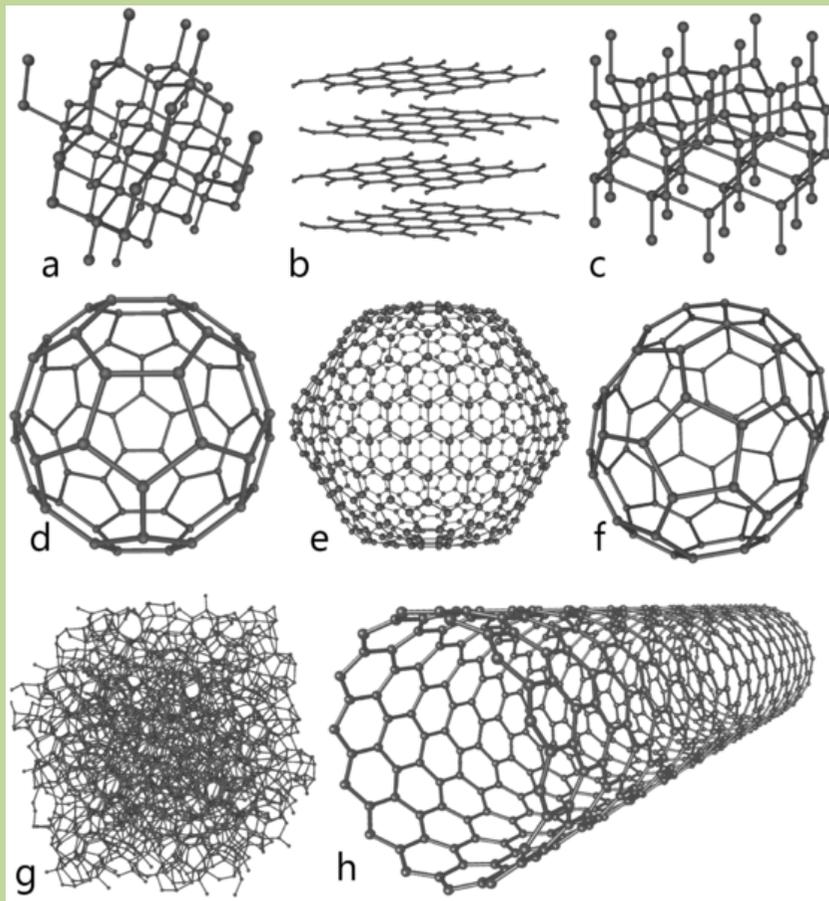
В виде простых веществ:

алмаз;

графит.



Кристаллические решетки аллотропных модификаций углерода

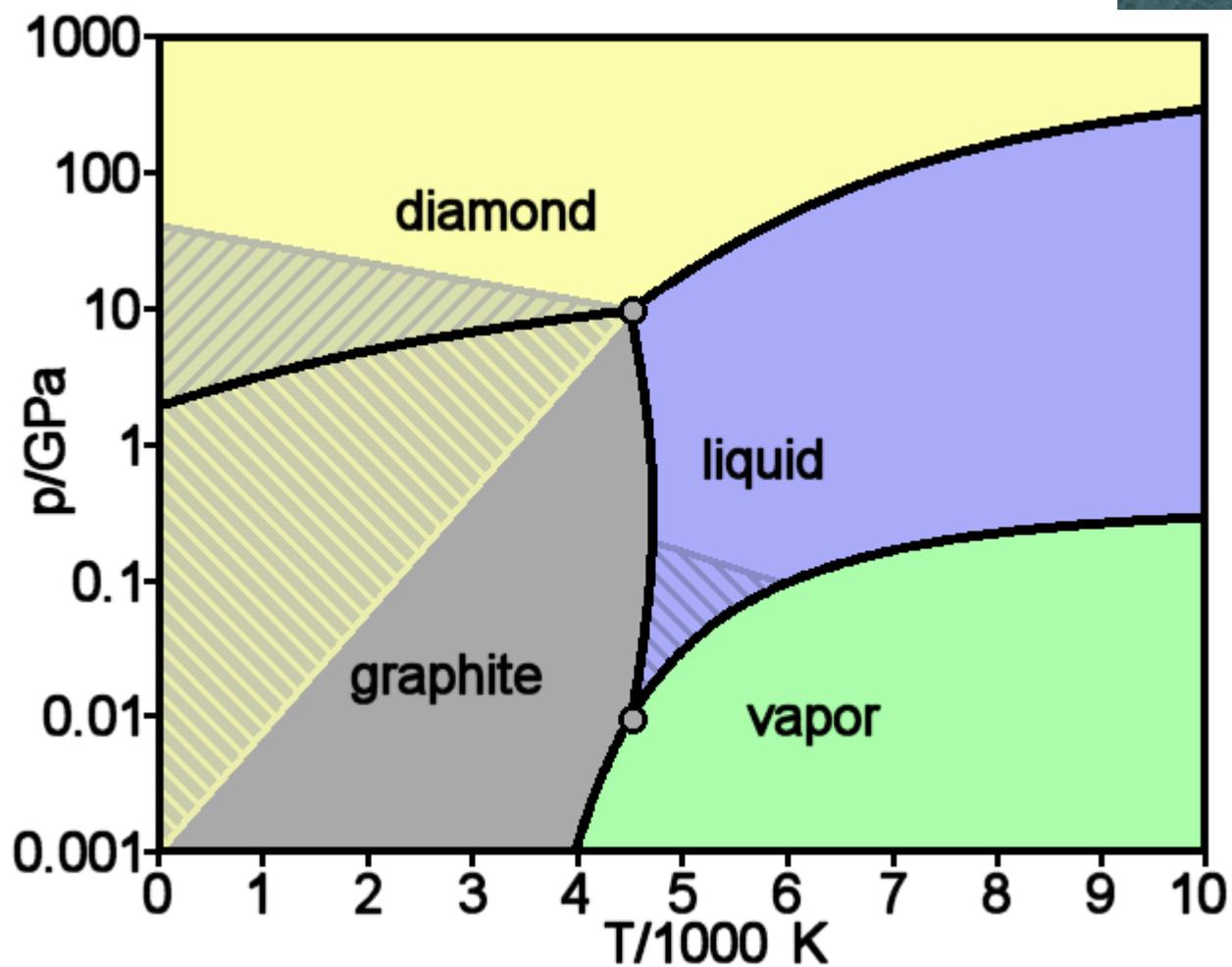
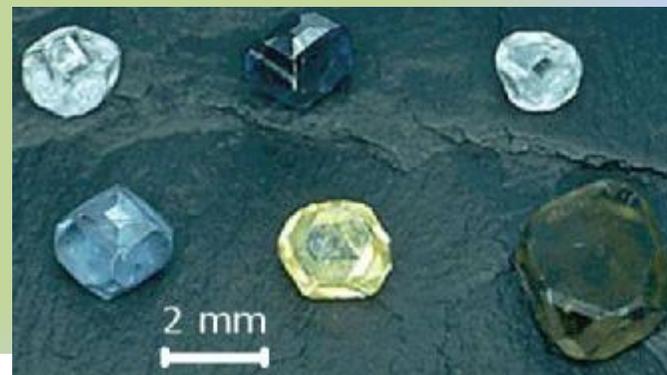


- a. Алмаз
- b. Графит
- c. Лонсдейлит
- d, e, f. Фуллерены
- g. Аморфный углерод
- h. Нанотрубка

Аморфные формы углерода:

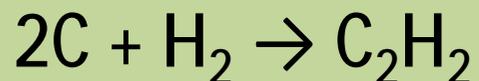
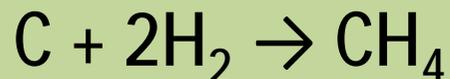
сажа, кокс, древесный уголь, животный уголь.

Фазовая диаграмма углерода

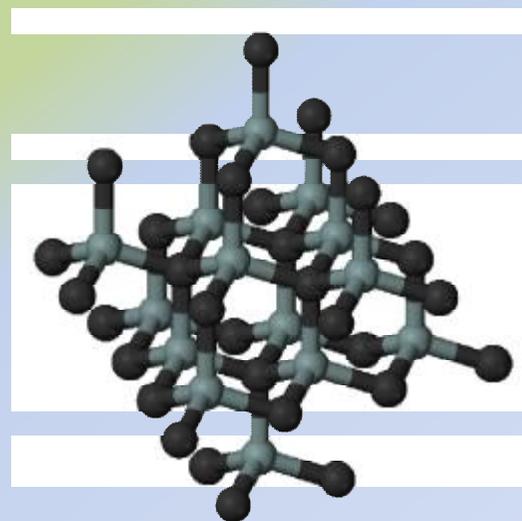
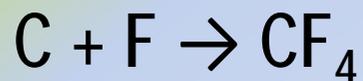
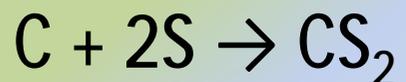
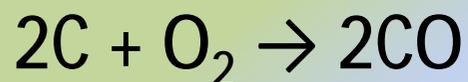
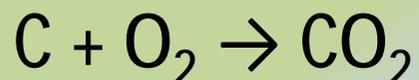
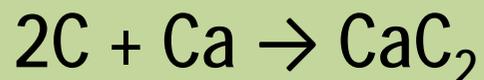
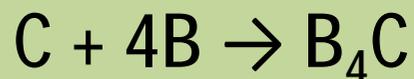


Химические свойства углерода

При **обычных** условиях все аллотропные модификации углерода инертны.
При нагревании наиболее реакционно способен аморфный углерод

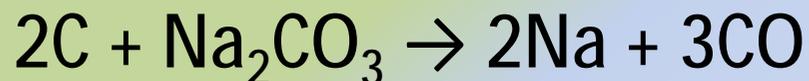
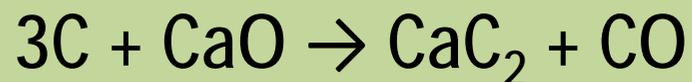


карборунд



Химические свойства углерода

При **обычных** условиях все аллотропные модификации углерода инертны.
При нагревании наиболее реакционно способен аморфный углерод

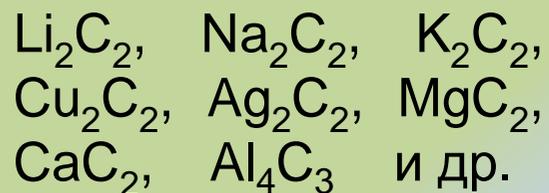


бинарные соединения углерода с более электроположительными элементами

Карбиды

(по типу хим. связи)

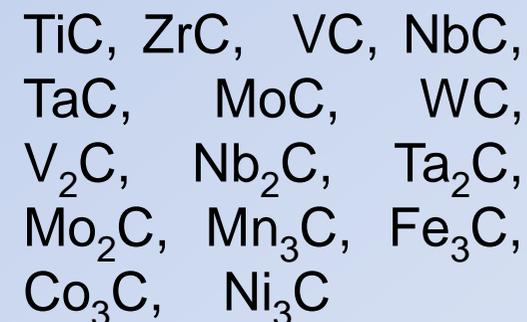
Ионные
(солеобразные)



Ковалентные



Металлоподобные

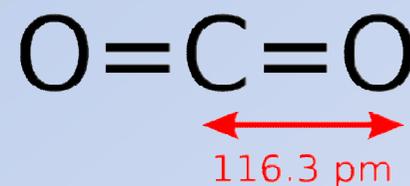


Метаниды $(\text{C})^{4-}$

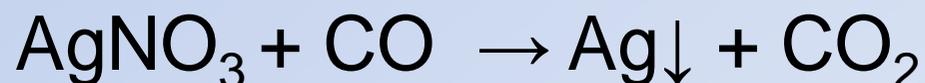
Ацетилениды $(\text{C}_2)^{2-}$

Не имеют определенного
стехиометрического состава

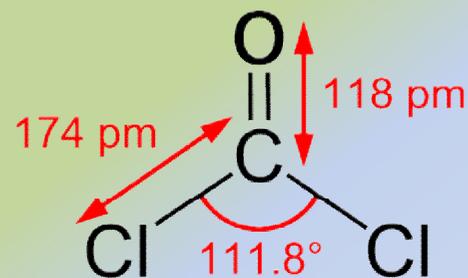
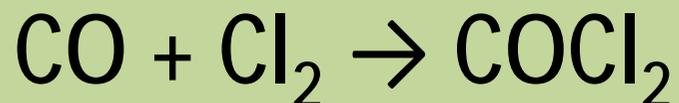
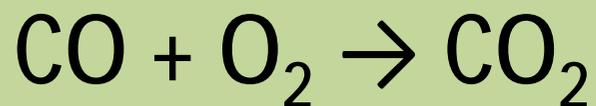
Оксид углерода (II)



- **прочная молекула**, по хим. активности сходна с N_2 (при t активность возрастает)
- **лиганд** (образование комплексных соединений – карбонилы)
- **несолеобразующий оксид** (не реагирует с водой, со щелочами, кислотами в обычных условиях)
- **восстановитель**

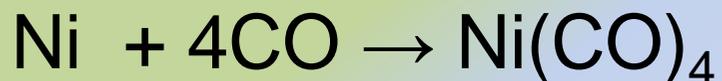


CO – восстановитель:

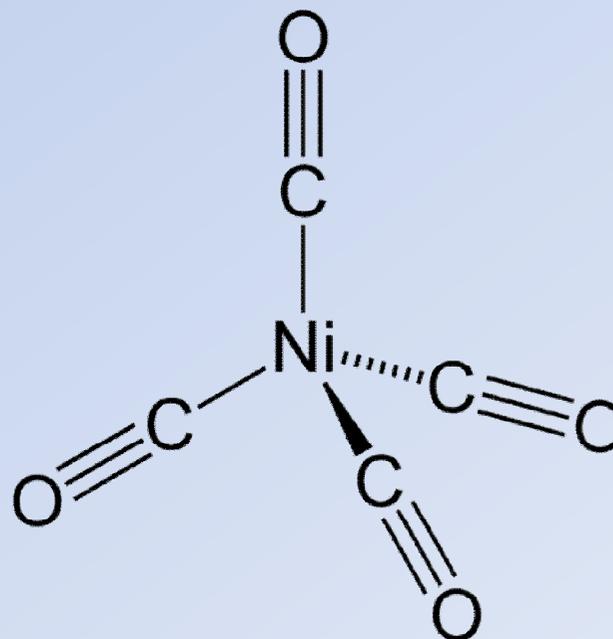
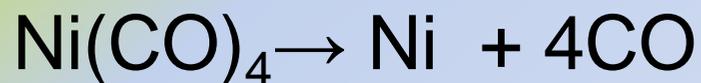


фосген

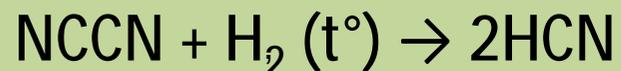
Со многими металлами CO образует **летучие** комплексные соединения – карбонилы.



Карбонилы легко разлагаются:

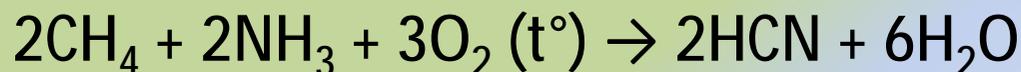


Цианистоводородная кислота



бесцветная легколетучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 26,5 \text{ }^\circ\text{C}$) с запахом миндаля. Это один из сильнейших ядов. Смертельна доза – 50 мг.

В промышленности получают следующим образом:



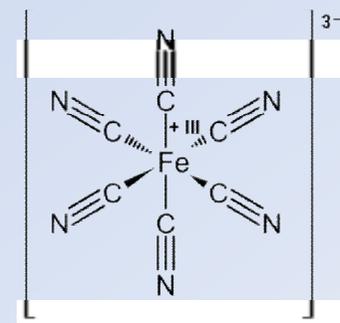
Высокую токсичность циановодорода связывают с изоформой, которая соединяется с цитохромом С оксидазой через атом углерода с неподеленной парой электронов и прерывает окислительное фосфорилирование в митохондриях.

Водный раствор HCN имеет слабокислую среду и называется циановодородной кислотой (синильной кислотой):

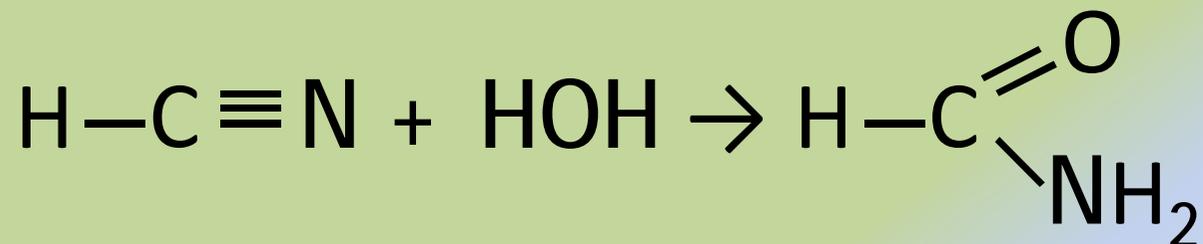


$$K_a \approx 10^{-10}$$

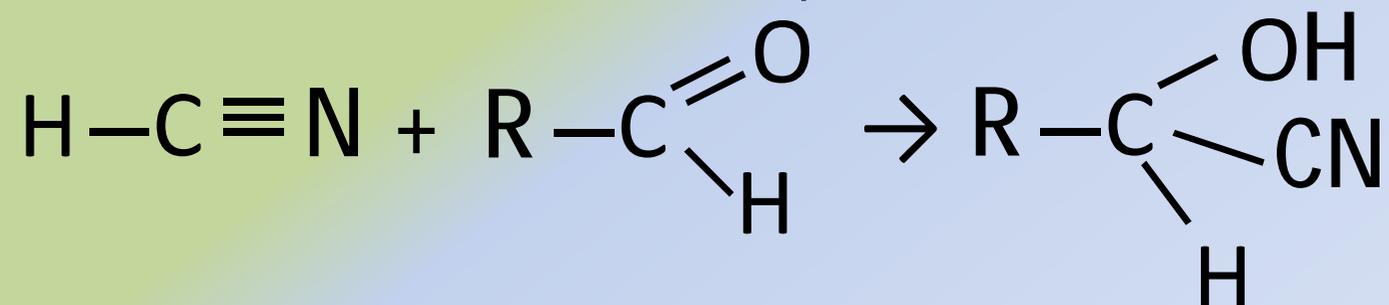
Соли этой кислоты в водных растворах сильно подвержены гидролизу:



В водном растворе синильной кислоты медленно протекает реакция электрофильного присоединения воды по тройной связи с образованием амида муравьиной кислоты:

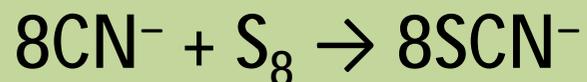


Синильная кислота легко взаимодействует с альдегидами и кетонами с образованием малотоксичных циангидратов:



Этим фактом можно объяснить снижение токсичности синильной кислоты в присутствии глюкозы.

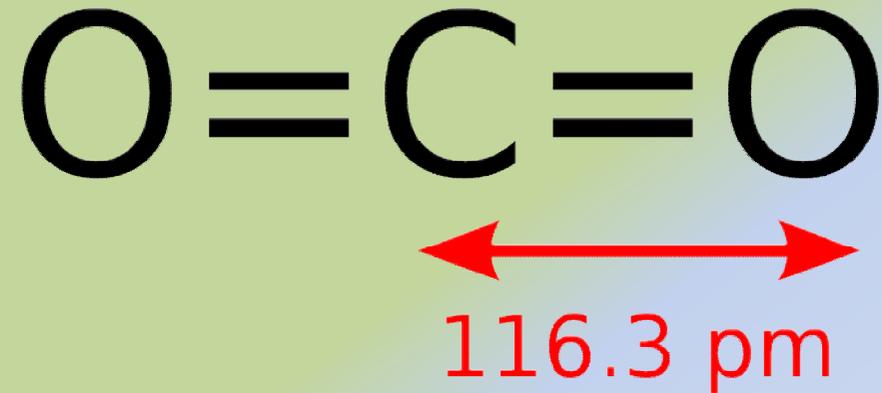
Тиоцианаты (роданиты)



При отравлениях цианидами может быть использован $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиосульфат натрия) :



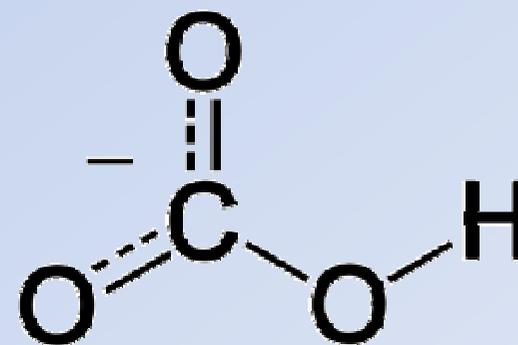
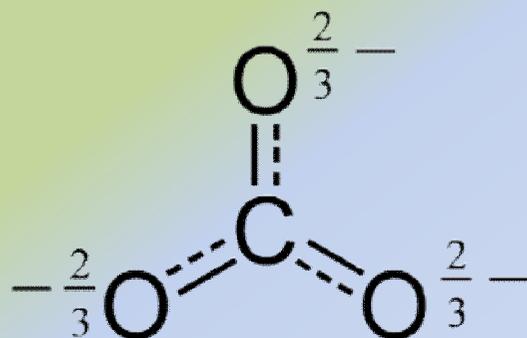
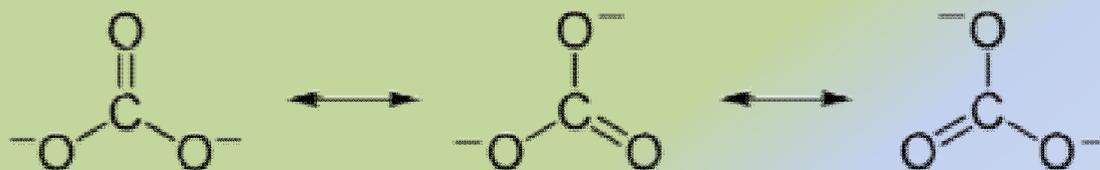
Диоксид углерода CO₂



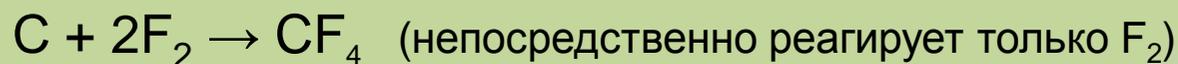
Молекулы CO₂ – неполярны, поэтому плохо растворяются в воде, при 25 °С его растворимость составляет 0,03 моль/л. Процесс растворения можно представить следующим образом:



Карбонаты. Гидрокарбонаты.



Соединения углерода с галогенами



CF_4 – инертный газ ($t_{\text{кип}} = -128 \text{ }^\circ\text{C}$). Он не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами. Поэтому его, как и другие фторсодержащие соединения, в частности, CF_2Cl_2 ($t_{\text{пл}} = -155^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -30^\circ\text{C}$) используют в качестве фреонов – рабочих веществ в холодильных машинах.

Практическое значение имеют продукты неполного галогенирования метана – хлороформ CHCl_3 (растворитель и средство для анестезии) и иодоформ CHI_3 (антисептик).

Кремний

Известно более 400 минералов кремния – это разнообразные силикатные породы, основу которых составляет SiO_2 .

Кварц



Песок

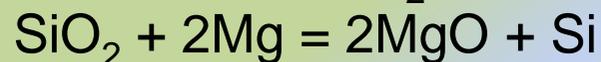


Кремень (с
примесями
оксидов железа и
марганца)

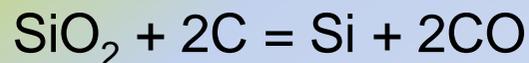


Получение кремния:

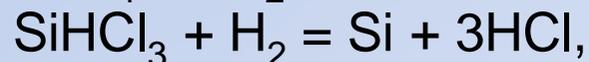
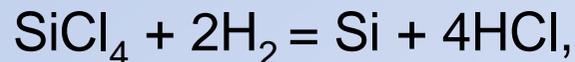
1. В лаборатории кремний получают восстановлением диоксида кремния SiO_2 магнием:



2. В промышленности для получения кремния, его диоксид восстанавливают углеродом в электрической печи:

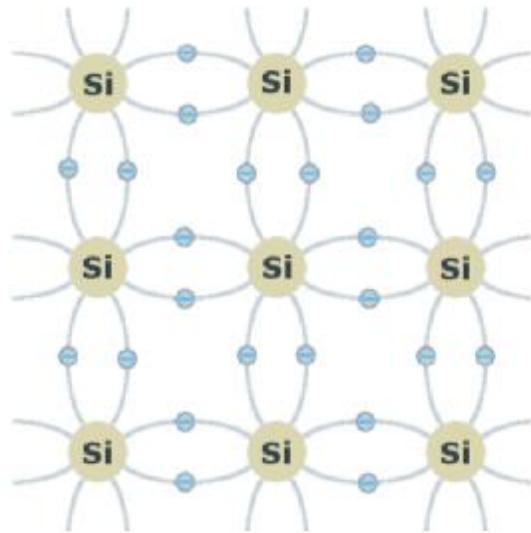


3. Кремний высокой чистоты (полупроводниковый) получают восстановлением водородом соединений SiCl_4 , SiHCl_3 :



а также термическим разложением силана:

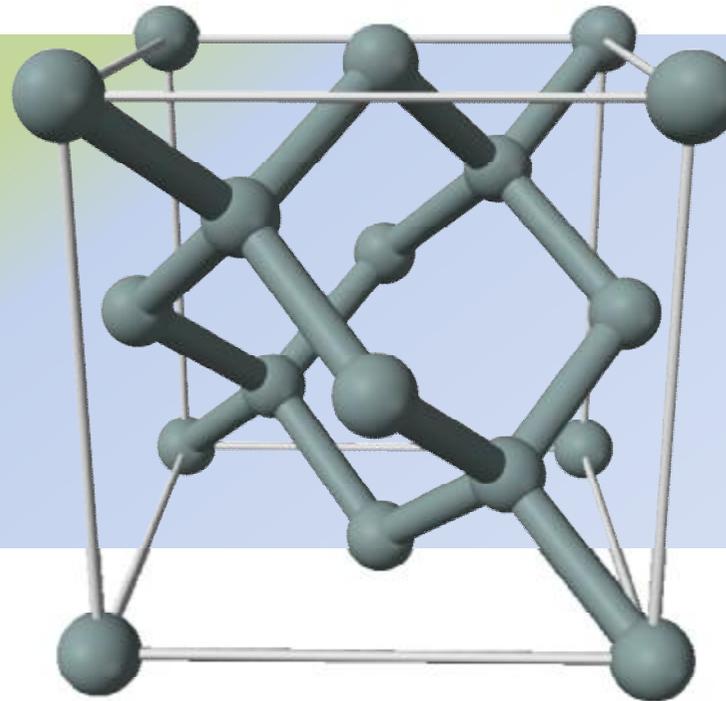




кристаллическая
решетка кремния

(алмазоподобная)

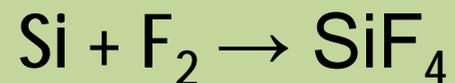
- тугоплавок, $t_{\text{пл.}} = 1415^{\circ}\text{C}$
- твердый
- хрупкий
- проводит эл. ток



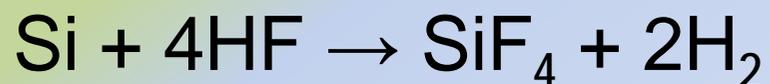
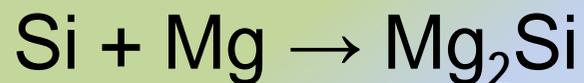
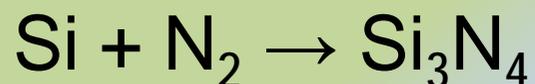
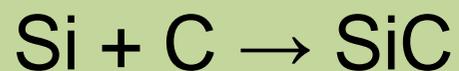
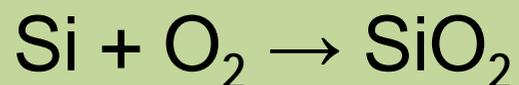
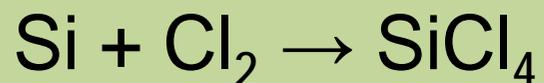
Графитоподобная аллотропная модификация неустойчива

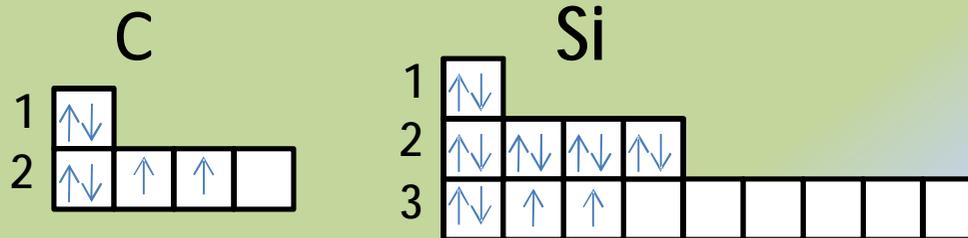
Химические свойства кремния

При комнатной температуре только:



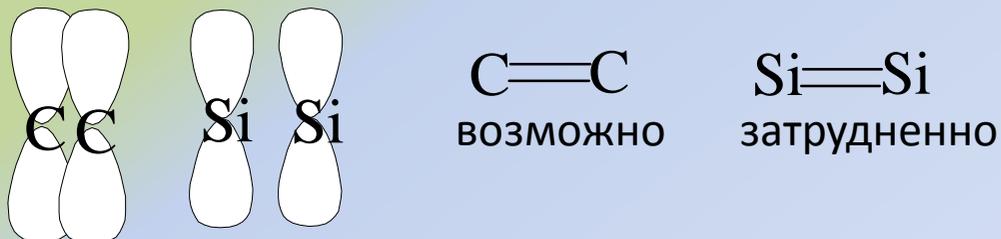
При высоких температурах:





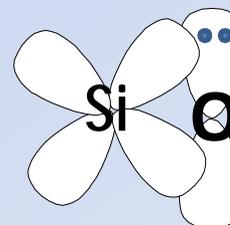
Основные отличия Si от C:

1. $r(\text{Si}) > r(\text{C})$, следовательно образование π -связи за счет перекрывания $3p$ орбиталей у Si затруднено:



2. Возможно вовлечение вакантных d -орбиталей в образование связей у Si.

Возможно образование π -связи за счет перекрывания $3d$ орбиталей Si и p -орбиталей с неподделенной парой электронов p -орбиталей атомов O, N, Cl.



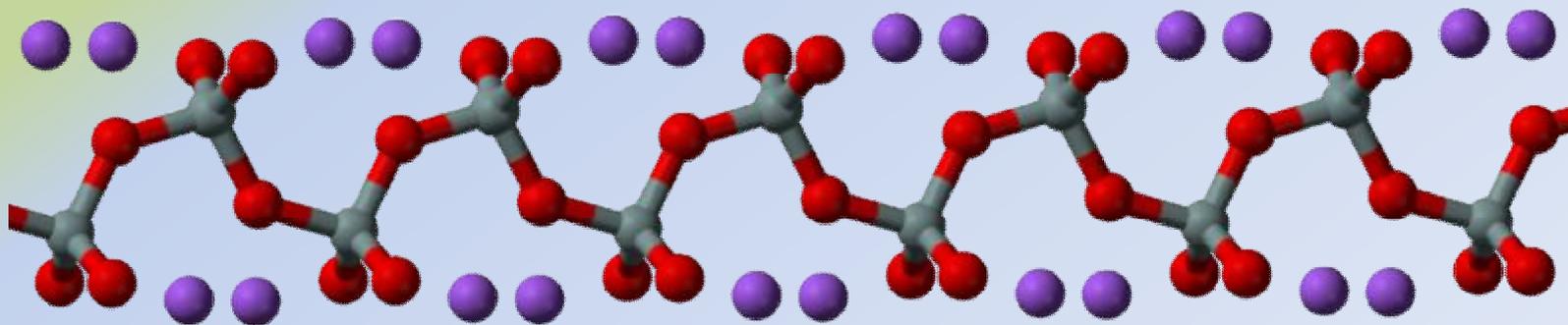
Кислородные соединения кремния

- SiO;

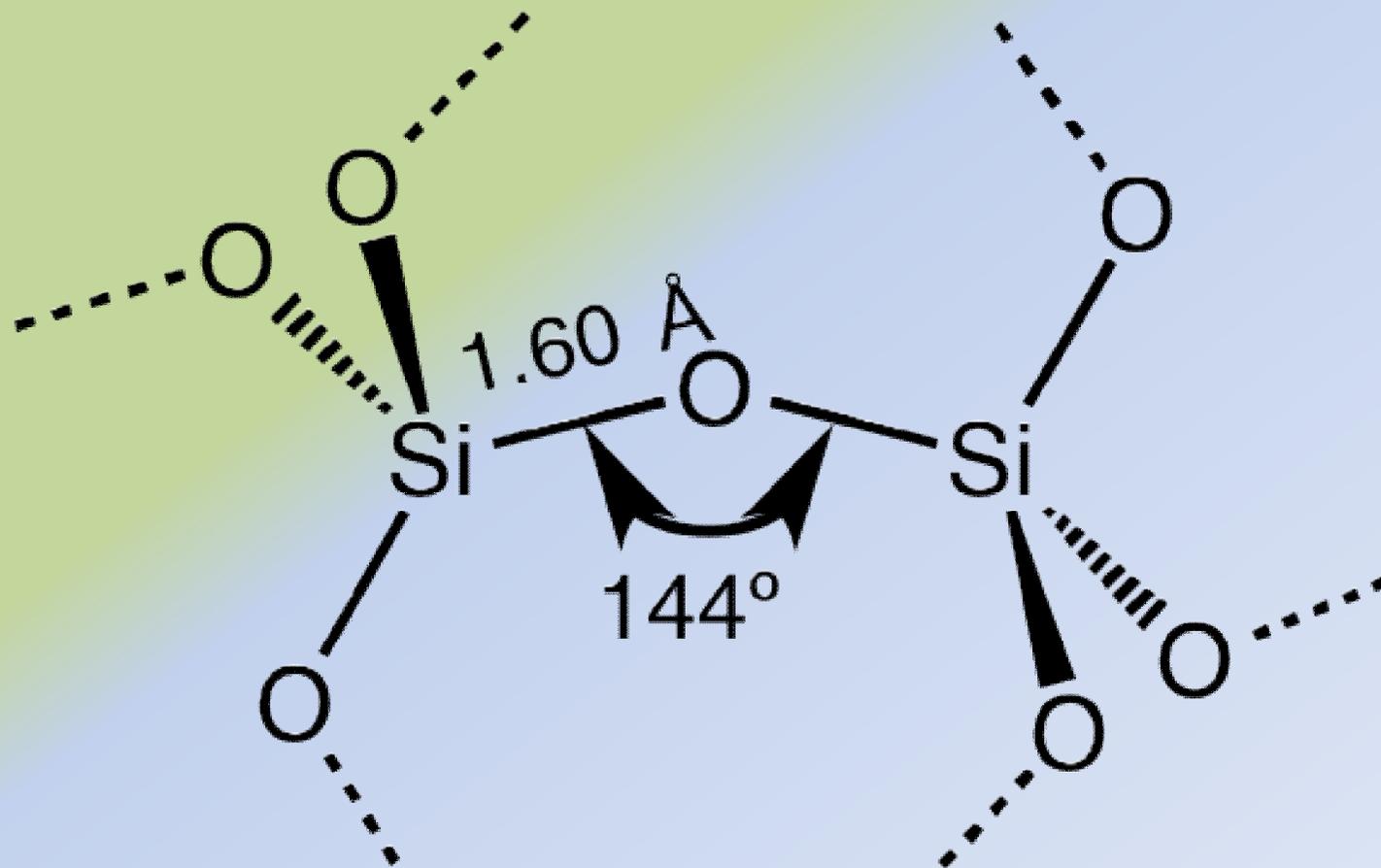
- SiO₂ – это вещество с атомной кристаллической решёткой (SiO₂)_n;

- H₂SiO₃ - это mSiO₂·nH₂O;

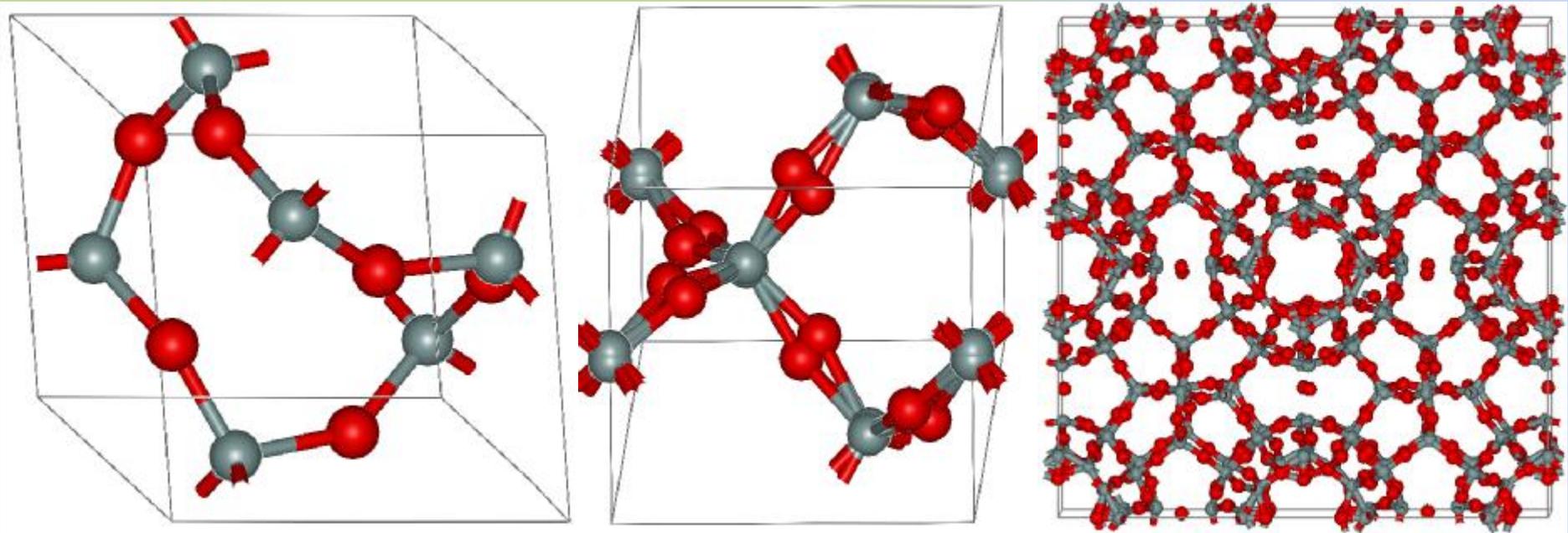
- Силикаты – соли кремниевой кислоты



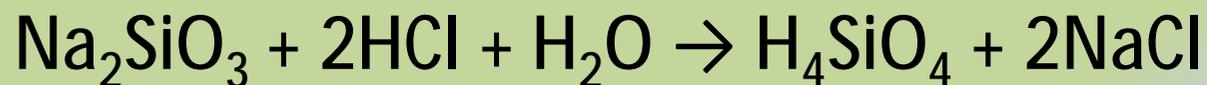
Взаимодействие между электронными парами кислорода и вакантными d-орбиталями кремния приводит к упрочнению связей Si - O



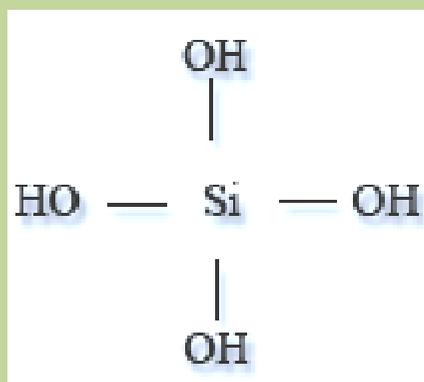
SiO_2 существует в виде разнообразных
полиморфных вариантов



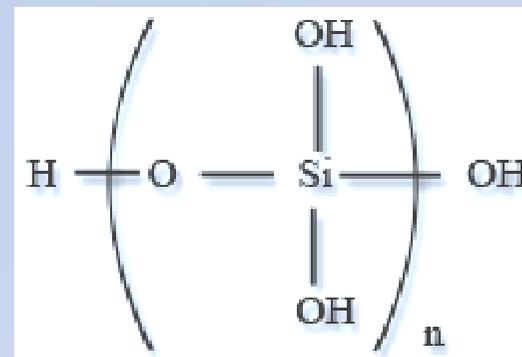
Кремниевые кислоты - $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



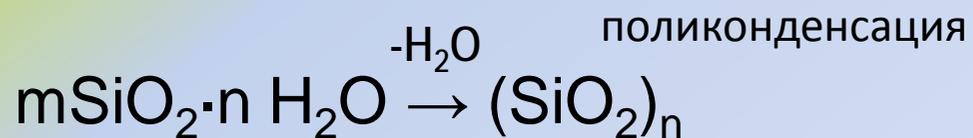
Структуры с
пространственной
сеткой (гель)



поликонденсация

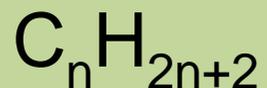


Кремниевая кислота (силанол) существует в растворе над осадком, но в свободном виде не выделена, т.к. при концентрировании идет ее

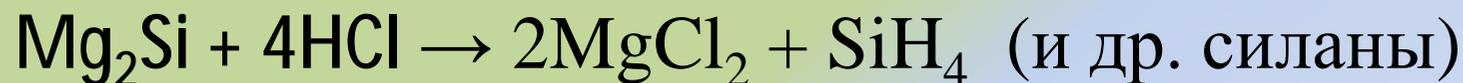


пористый продукт – силикагель (адсорбент)

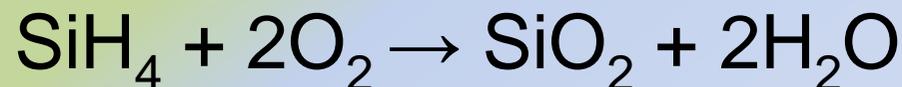
Силаны



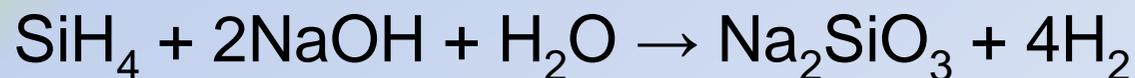
Гидриды кремния образуют ограниченный ряд от SiH_4 до Si_8H_{18} .
Высшие силаны менее устойчивы, чем SiH_4 и Si_2H_6 .



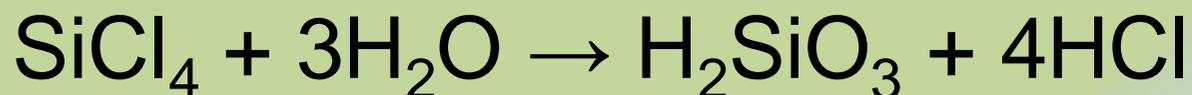
Все силаны являются сильными восстановителями и самопроизвольно воспламеняются на воздухе:



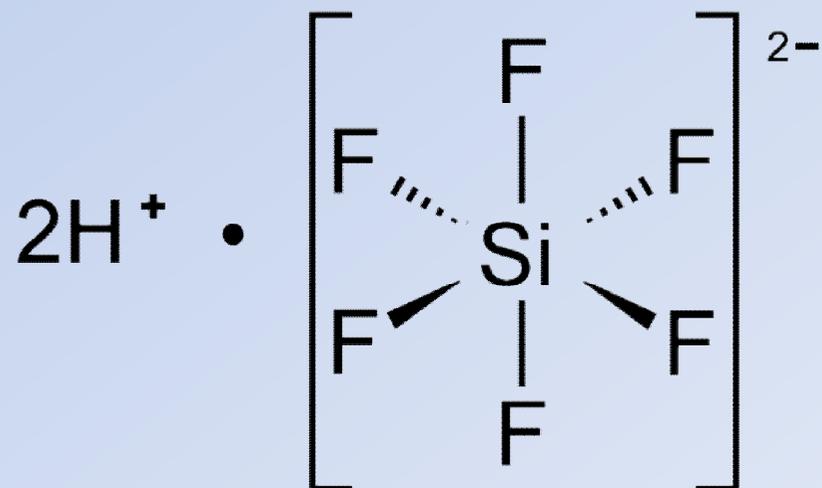
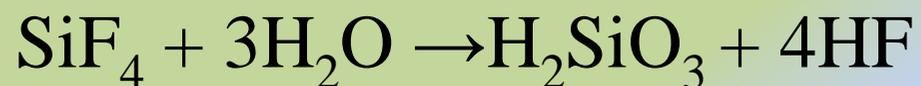
Силаны устойчивы в нейтральной и кислой средах. В присутствии оснований очень легко гидролизуются по схеме:



Галогениды кремния



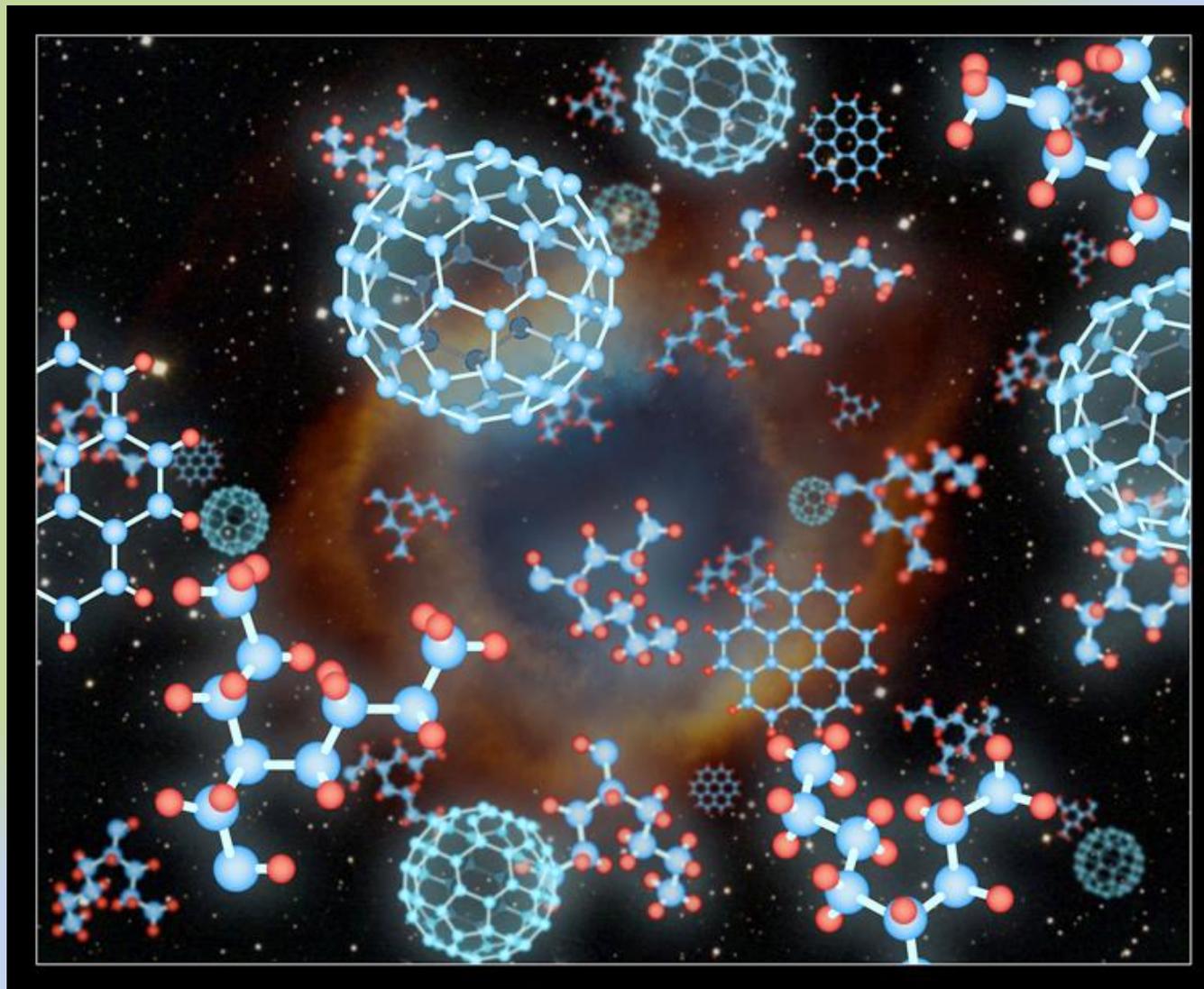
Гидролиз SiF_4 можно представить уравнениями:



Почему Углерод ???

- Число валентных электронов углерода равно числу валентных орбиталей (нет пустых орбиталей и неподелённых пар электронов)
- Углерод способен образовывать одинарные, двойные, тройные и ароматические связи
- Частичный отрицательный заряд возникает на углероде, а не на водороде (электроны «экранированы» атомами водорода)
- Водородные соединения углерода не обладают выраженными кислотными или основными свойствами

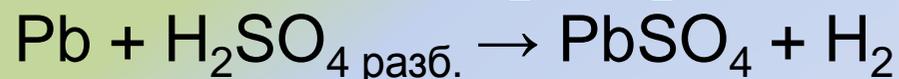
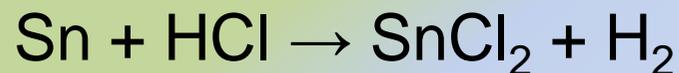
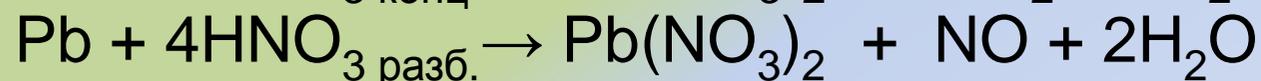
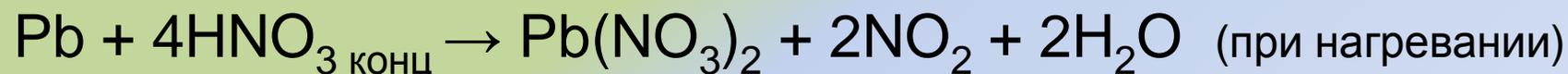
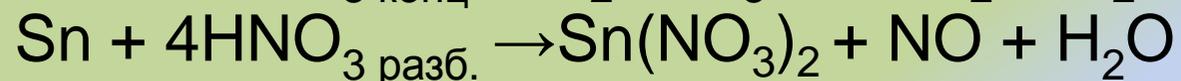
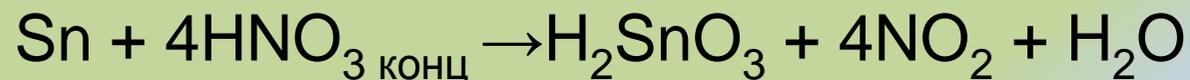
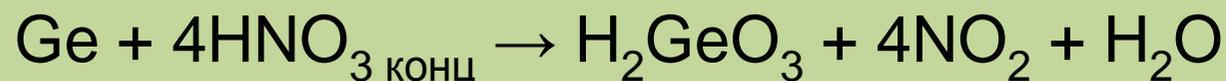
Фуллерены обнаружены в космосе



Элементы подгруппы германия

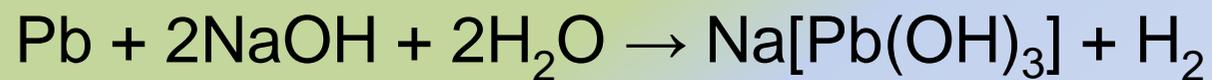
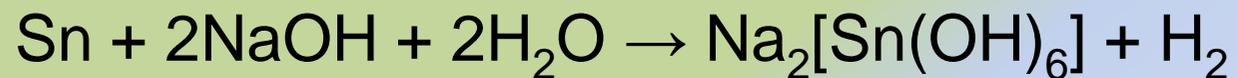
1. При комнатной температуре все три металла устойчивы к воздействию кислорода (свинец покрывается тонкой оксидной плёнкой и теряет блеск).
2. При нагревании они окисляются кислородом образуя GeO_2 , SnO_2 и PbO .
3. Галогенами - GeX_4 , SnX_4 , PbX_2
4. Серой - GeS или GeS_2 , SnS или SnS_2 и PbS .
5. Водород, углерод и азот на германий, олово и свинец не действуют.

Отношение к кислотам



Отношение к щелочам

Ge со щелочами не взаимодействует, только в присутствии окислителя



Соединения с галогенами типа ЭГ₄

Несолеобразный характер

GeF₄ - газ

GeCl₄ - жидкость

SnCl₄ - жидкость

PbCl₄ - жидкость

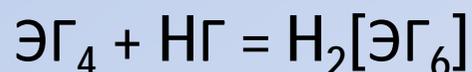
SnBr₄ - твердый

GeI₄ - твердый

1. Гидролизуются



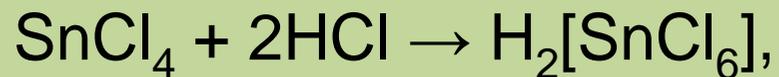
2. Вступают в реакции
комплексобразования



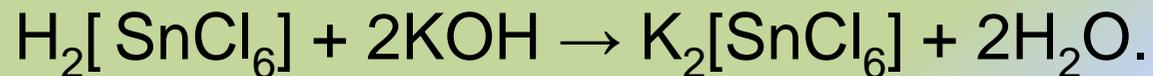
Оба свойства обусловлены координационной ненасыщенностью Э

PbCl₄ чрезвычайно неустойчив и в присутствии воды претерпевает внутримолекулярное окисление-восстановление:



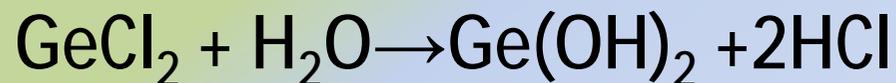
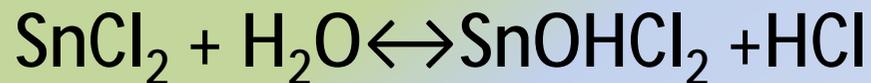


Оловохлористоводородная кислота.

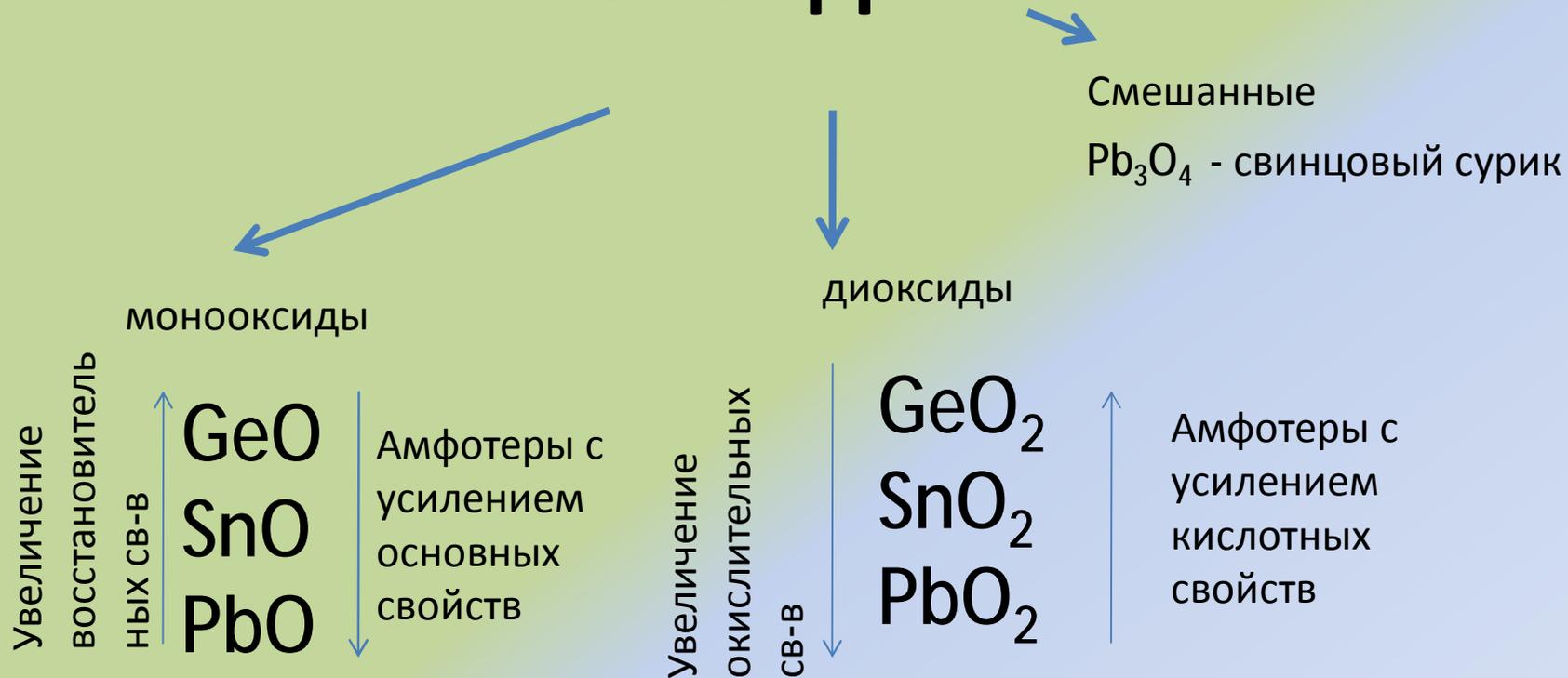


Соединения с галогенами типа ЭГ₂ –типичные соли.

В водных растворах гидролизуются, причем GeГ₂ – полностью:



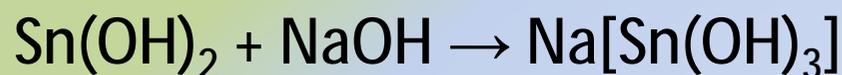
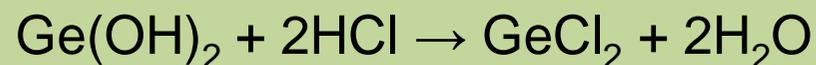
Оксиды



Оксиды GeO и SnO , в отличие от PbO , при сильном нагревании подвергаются реакции диспропорционирования:



Амфотерность гидроксидов (II) - $x\text{MeO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$.



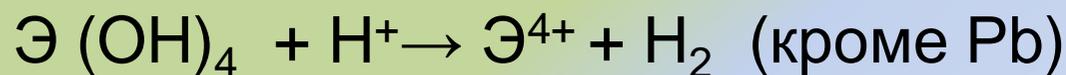
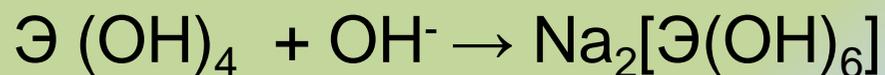
В горячем растворе:



Амфотерность гидроксидов (IV) $x\text{MeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

($x\text{PbO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ неизвестны.)

В общем виде:



Все соединения Pb^{+4} – сильные окислители!



Использование соединений углерода, кремния, свинца в медицине

Активированный уголь

Na_2CO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3

Фуллерены

Изотопы углерода

Силиконовые имплантаты и силикон-гидрогелевые линзы.

Сиэласт – силиконовая слепочная масса в стоматологии

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – Свинцовая примочка. Компонент «дефрутума».

PbO - Входит в состав «Диахильной мази».

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!