

Лекція. 18.

Тема. Елементи IVA групи Періодичної системи.

Мета. Розглянути електронну будову атомів хімічних елементів IVA групи, способи отримання простих речовин, типові фізичні та хімічні властивості хімічних елементів, їх оксидів, гідроксидів та солей, а також основні області використання простих речовин та їх сполук.

Вступ.

Елементи IVA-групи Карбон, Силіцій є неметалами, а Германій вважається напівметалом. Важливість знань про ці елементи для хіміка зумовлена практичною значущістю матеріалів, що виготовляються з їх сполук. Наведемо лише декілька прикладів щодо алотропних модифікацій Карбону: графіт використовується як матеріал для електродів, алмаз – як абразивний матеріал. Останніми роками продовжується інтенсивний пошук шляхів застосування фулеренів у різних галузях людської діяльності, вчені розглядають можливість їх використання як наноструктурних матеріалів. На основі інших елементів IVA-групи – Силіцію та Германію – виготовляються напівпровідникові матеріали.

План.

1. Карбон.
 - 1.1. Розповсюдження в природі.
 - 1.2. Алотропні модифікації Карбону.
 - 1.3. Хімічні властивості.
 - 1.4. Біологічна роль Карбону.
2. Силіцій.
 - 2.1. Розповсюдженість у природі.
 - 2.2. Фізичні властивості.
 - 2.3. Хімічні властивості.
 - 2.4. Методи отримання.
 - 2.5. Застосування.
 - 2.6. Силіцій(IV) оксид.
 - 2.7. Сполуки силіцію з воднем і галогенами.
 - 2.8. Силікатні кислоти та їхні солі.
 - 2.9. Біологічна роль.
3. Підгрупа Германію: Германій, Станум, Плюмбум.
 - 3.1. Поширення в природі та способи добування.
 - 3.2. Фізичні властивості та застосування.
 - 3.3. Хімічні властивості.
 - 3.4. Оксигеновмісні сполуки Германію, Стануму і Плюмбуму.

Зміст лекції.

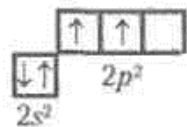
1. Карбон

Карбон (лат. *Carboneum*, C) — хімічний елемент IV групи періодичної системи Менделєєва. Відомі два стабільні ізотопи ^{12}C (98,892 %) і ^{13}C (1,108 %).

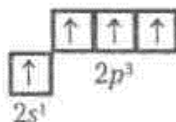
Вуглець відомий із глибокої давнини. Деревне вугілля служило для відновлення металів із руд, алмаз — як дорогоцінний камінь. Значно пізніше почав застосовуватися графіт для виготовлення тиглів та олівців.

У 1778 р. К. Шеєле, нагріваючи графіт із селітрою, виявив, що при цьому, як і при нагріванні вугілля із селітрою, виділяється вуглекислий газ. Хімічний склад алмаза був встановлений у результаті дослідів А. Лавуазьє (1772) із вивчення горіння алмаза на повітрі й у результаті досліджень С. Теннанта (1797), який довів, що однакові кількості алмаза й вугілля дають при окисненні рівні кількості вуглекислого газу. Карбон як хімічний елемент був визнаний тільки в 1789 р. А. Лавуазьє. Латинську назву *carboneim* Карбон отримав від *carbo* — вугілля.

Електронна конфігурація зовнішньої оболонки атому Карбону $2s^2 2p^2$



Для Карбону характерним є утворення чотирьох ковалентних зв'язків, обумовлене збудженням зовнішньої оболонки до стану $2s^1 2p^3$:



Тому Карбон здатний однаковою мірою як притягати, так і віддавати електрони. Хімічний зв'язок може здійснюватися за рахунок утворення sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридних орбіталей, яким відповідають координаційні числа 4, 3 і 2. Кількість валентних електронів Карбону й кількість валентних орбіталей однакові — це одна з причин стійкості зв'язку між атомами Карбону.

Унікальна здатність атомів Карбону з'єднуватися між собою з утворенням міцних і довгих ланцюгів і циклів призвела до виникнення величезного числа різноманітних сполук Карбону, досліджуваних органічною хімією.

1.1. Розповсюдженість у природі.

Середній вміст Карбону в земній корі складає $2,3 \cdot 10^{-2}$ % за масою. Карбон накопичується у верхній частині земної кори (біосфері): у живій речовині 18 % Карбону, у деревині — 50 %, у кам'яному вугіллі — 80 %, у нафті — 85 % в антрациті — 96 %. Значна частина Карбону літосфери зосереджена у вапняках і доломітах.

Число власних мінералів Карбону — 112, винятково велике число органічних сполук Карбону — вуглеводні й їхні похідні.

З накопиченням Карбону в земній корі пов'язані нагромадження і багатьох інших елементів, що сорбуються органічною речовиною й осаджуються у вигляді нерозчинних карбонатів і т. ін.

У порівнянні із середнім умістом Карбону в земній корі, людство у винятково великих кількостях видобуває Карбон із надр (вугілля, нафта, природний газ), тому що ці копалини — основні сучасні джерела енергії.

Карбон широко розповсюджений також у космосі; на Сонці він займає четверте місце після Гідрогену, Гелію й Кисню.

1.2. Алотропні модифікації Карбону.

Відомі чотири кристалічні модифікації вуглецю: графіт, алмаз, карбін і лонсдейліт.

Графіт — сіро-чорна, непрозора, жирна на дотик, дуже м'яка маса з металевим блиском.

Алмаз — дуже тверда кристалічна речовина. Кристали мають кубічну гра-
нецентровану решітку ($A = 3,560E$). Помітне перетворення алмаза на графіт

спостерігається при температурах понад 1 400 °С у вакуумі або в інертній атмосфері. При атмосферному тиску й температурі близько 3 700 °С графіт випаровується.

Рідкий вуглець можна отримати при тиску вищому за 103 МПа, і температурах вищих за 3 700 °С. Для твердого вуглецю (кокс, сажа, деревне вугілля) характерним є також стан із неупорядкованою структурою — «аморфний» вуглець, який не являє собою самостійної модифікації; в основі його будови лежить структура дрібнокристалічного графіту. Нагрівання деяких різновидів «аморфного» вуглецю вище за 1 500—1 600 °С без доступу повітря викликає їхнє перетворення на графіт. Фізичні властивості «аморфного» вуглецю дуже сильно залежать від дисперсності частинок і наявності домішок. Густина, теплоємність, теплопровідність і електропровідність «аморфного» вуглецю завжди вища, ніж графіту.

Карбін отриманий штучно. Він являє собою дрібнокристалічний порошок чорного кольору (густина р (4 °С) = 1,9—2 г/см³). Побудований з довгих ланцюжків атомів Карбону, покладених паралельно один до одного.

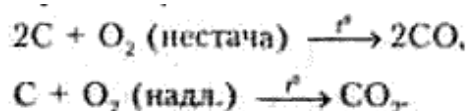
Лонсдейліт знайдений у метеоритах і отриманий штучно; його структура й властивості остаточно не встановлені.

Народногосподарське значення вуглецю визначається тим, що понад 90 % усіх первинних джерел споживаної у світі енергії припадає на органічне паливо, незважаючи на інтенсивний розвиток ядерної енергетики. Тільки 10 % видобутого палива використовується як сировина для основного органічного синтезу й нафтохімічного синтезу, для отримання пластичних мас та ін.

1.3. Хімічні властивості.

У сполуках Карбон виявляє ступені окиснення – 4; +2; +4. При звичайних умовах Карбон хімічно інертний, при високих температурах він з'єднується з багатьма елементами, виявляючи сильні відновні властивості.

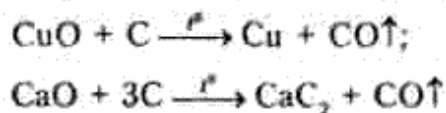
Усі форми вуглецю стійкі до лугів і кислот і повільно окиснюються тільки дуже сильними окиснювачами, наприклад, хромовою сумішшю (суміш концентрованих HNO₃ і KClO₃) або киснем:



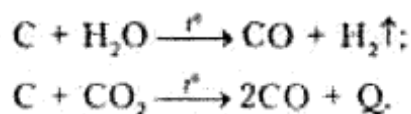
«Аморфний» вуглець реагує із фтором при кімнатній температурі, графіт і алмаз — при нагріванні. Безпосереднє з'єднання вуглецю з хлором відбувається в електричній дузі; із бромом і йодом вуглець не реагує, тому численні галогеніди Карбону синтезують непрямим шляхом. З оксигалогенідів загальної формули COX₂ (де X — галоген) найбільш відомий хлорокис СОСl₂ (фосген).

При температурах вищих за 1000 °С вуглець взаємодіє з металами, утворюючи карбіди.

Усі форми вуглецю при нагріванні відновлюють оксиди металів з утворенням вільних металів (Zn, Cd, Cu, Pb та ін.) або карбідів (Ca₂, Mo₂C, WC, Ta та ін.):



Вуглець реагує при температурах вищих за 600—800 °С з водяною парою і вуглекислим газом:



Усі форми вуглецю нерозчинні у звичайних неорганічних і органічних розчинниках, але розчиняються в деяких розплавлених металах (наприклад, Fe, Ni, Co).

1.4. Біологічна роль Карбону.

Карбон - найважливіший біогенний елемент, що складає основу життя на Землі, структурна одиниця величезного числа органічних сполук, що беруть участь у побудові організмів і в забезпеченні їхньої життєдіяльності (біополімери, а також численні низькомолекулярні біологічно активні речовини - вітаміни, гормони, медіатори та) Значна частина необхідної організмам енергії утворюється в клітинах за рахунок окиснювання вуглецю. Виникнення життя на Землі розглядається в сучасній науці як складний процес еволюції карбонових сполук.

Унікальна роль Карбону в живій природі обумовлена його властивостями, яких у сукупності не має жоден інший елемент періодичної системи Між атомами Карбону, а також між Карбоном й іншими елементами утворюються міцні хімічні зв'язки, які, однак, можуть бути розірвані в фізіологічних умовах (ці зв'язки можуть бути одинарними, подвійними і потрійними)

Здатність Карбону утворювати 4 рівнозначні валентні зв'язки з іншими атомами створює можливість для побудови карбонових кістяків різних типів лінійних, розгалужених, циклічних.

Показово, що тільки всього три елементи (С, О, Н) складають 98 % загальної маси живих організмів. Цим досягається певна економічність у живій природі при практично безмежній структурній розмаїтості карбонових сполук невелика кількість типів хімічних зв'язків дозволяє набагато скоротити кількість ферментів, необхідних для розщеплення й синтезу органічних речовин

Особливості будови атома Карбону лежать в основі різних видів ізомерії органічних сполук (здатність до оптичної ізомерії виявилася вирішальною в біохімічній еволюції амінокислот, вуглеводів і деяких алкалоїдів).

Згідно з теорією О. І. Опаріна, перші органічні сполуки на Землі мали абюгенне походження. Джерелами вуглецю служили метан (CH_4) і шанистий водень (H_2), що містилися в первинній атмосфері Землі З виникненням життя єдиним джерелом неорганічного вуглецю, за рахунок якого утворюється вся органічна речовина біосфери, є карбон (IV) оксид (CO_2), що знаходиться в атмосфері, а також у природних водах у розчиненому вигляді. Найпотужніший механізм засвоєння (асиміляція) вуглецю (у формі CO_2) — фотосинтез — здійснюється повсюдно зеленими рослинами. На Землі існує й еволюційно більш давній спосіб засвоєння CO_2 шляхом хемосинтезу; у цьому випадку мікроорганізми хемосинтетики використовують не променисту енергію Сонця, а енергію окиснювання неорганічних сполук.

Більшість тварин споживають вуглець із їжею у вигляді вже готових органічних сполук. У залежності від способу засвоєння органічних сполук прийнято розрізняти автотрофні й гетеротрофні організми

Застосування для біосинтезу білка й інших поживних речовин мікроорганізмів, що використовують як єдине джерело вуглецю вуглеводні нафти, — одна з важливих сучасних науково-технічних проблем.

Крім стабільних ізотопів Карбону, у природі розповсюджений радіоактивний ^{14}C (в організмі людини його міститься 0,1 мкг). З використанням ізотопів Карбону в біологічних і медичних дослідженнях пов'язано чимало великих досягнень у вивченні обміну речовин і кругообігу вуглецю в природі. Так, за допомогою радіокарбонної мітки була доведена можливість фіксації вуглецю рослинами й тканинами тварин, встановлена послідовність реакції фотосинтезу, вивчено обмін амінокислот, простежені шляхи біосинтезу багатьох біологічно активних сполук і т. ін. Застосування ^{14}C сприяло успіхам молекулярної біології у вивченні механізмів біосинтезу білка й передачі спадкової інформації. Визначення питомої активності ^{14}C у вуглецевмісних органічних залишках дозволяє судити про їхній вік, що використовується в палеонтології й археології.

2. Силіцій (Si).

Кремній або силіцій (рос. кремний, англ. silicium, silicon; нім. Silizium n) – хімічний елемент. Символ Si, ат.н. 14, ат.м. 28,086. К. утворює темно-сірі зі смолистим блиском крихкі кристали, гратка гранецентрована кубічна типу алмазу. Густина 2,328, тплав 1415оС, ткип 3250оС. Твердість за Брінеллем 2,4 ГПа, за Моосом 7. Модуль пружності 109 ГПа. К. - напівпровідник, електричні властивості якого сильно залежать від домішок. При низькій температурі хімічно інертний. З багатьма металами утворює силіциди. Вміст у земній корі 27,6% за масою. Солі кремнієвих кислот поширені в природі - мінерали класу силікатів природних. При ізоморфному заміщенні в їх структурі частини К. алюмінієм утворюються алюмосилікати. Відомо понад 400 мінералів, що містять К. Найважливіші мінерали К. - силікати, кремнезем.

У чистому вигляді кремній був виділений в 1811 році французькими ученими Жозефом Луї Гей-Люссаком і Луї Жаком Тенаром. У 1825 шведський хімік Йєнс Якоб Берцеліус дією металевого калію на фтористий кремній SiF₄ отримав чистий елементарний кремній. Новому елементу було дано назву «силіцій» (від лат. silex — кремій). Назва «кремній» введена в 1834 році російським хіміком Германом Івановичем Гессом.

2.1. Розповсюдженість в природі.

За поширеністю в природі силіцій займає друге місце серед хімічних елементів (27,6% маси земної кори). У вільному стані в природі силіцій не зустрічається. Найбільш поширеними його сполуками є діоксид силіцію SiO₂ (силікатний ангідрид або кремнезем) і солі силікатної кислоти — силікати, які являють собою основу всіх гірських порід. У невеликих кількостях сполуки силіцію входять також до складу організмів рослин.

Бл. 12% літосфери складає кварц SiO₂ і його різновиди, а 75% складають різні силікати і алюмосилікати (польові шпати, слюди, амфіболи). Сер. вміст К. (в масових %): в кам. метеоритах 18, ультраосновних гірських породах 19, основних 24, середніх 26, кислих 32,3, глинах 7,3, пісковиках 36,8, карбонатних г.п. 2,4; у воді океанів 3·10⁻⁴%.

У природі силіцій трапляється лише в сполуках: у вигляді *діоксиду силіцію* SiO₂, що також називається *ангідридом силіцію, або кремнеземом*, і у вигляді солей силікатних кислот (*силікатів*). У природі найбільше поширені алюмосилікати, тобто силікати, до складу яких входить алюміній. До них належать *польові шпати, слюди, каолін* та ін.

2.2. Фізичні властивості

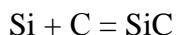
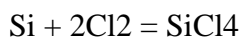
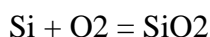
Вільний силіцій може бути в аморфному і кристалічному стані. Аморфний силіцій — бурий порошок, а кристалічний має сірий колір і металічний блиск. Густина — 2,33 г/см³; температура плавлення 1423°С, температура кипіння 1600°С. Електричного струму чистий силіцій майже зовсім не проводить.

2.3. Хімічні властивості

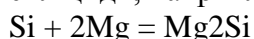
Силіцій, як і вуглець, належить до головної підгрупи четвертої групи періодичної системи Менделєєва. У його зовнішньому електронному шарі чотири електрони, тому атоми силіцію при хімічних реакціях можуть прилучати недостаючі їм до завершення шару чотири електрони або віддавати іншим елементам свої чотири валентні електрони. Тому силіцій проявляє валентність або -4, або +4. Більш типовою для нього є позитивна валентність.

При звичайній температурі силіцій досить пасивний і взаємодіє лише з фтором:
$$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$$

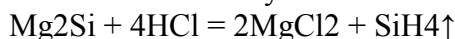
Але при нагріванні він стає активнішим і безпосередньо сполучається з киснем, галогенами і навіть з вуглецем. При цьому аморфний силіцій виявляє значно більшу активність, ніж кристалічний



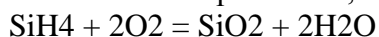
При нагріванні він сполучається також з багатьма металами, утворюючи так звані силіциди, наприклад:



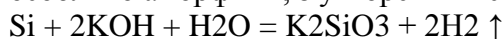
З воднем силіцій безпосередньо не реагує, але його водневі сполуки можна одержати посередньо. Найпростішою з водневих сполук силіцію є силан SiH_4 , аналогічний метану. Силан можна одержати при дії хлоридної кислоти на силіцид магнію:



Силан — безбарвний газ, який на повітрі самозаймається:



З кислотами силіцій не взаємодіє, але з їдкими лугами реагує досить енергійно, особливо аморфний, з утворенням солі силікатної кислоти з виділенням водню:



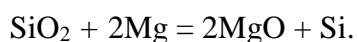
2.4. *Методи отримання.*

Аморфний силіцій можна одержати нагріванням діоксиду силіцію з магнієм

$$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$$

При обробці продуктів реакції хлоридною кислотою оксид магнію розчиняється, а порошок силіцію залишається у чистому вигляді. Аморфний силіцій добре розчиняється в розплавленому цинку і алюмінію, а при їх охолодженні виділяється в кристалічному стані. Кристали силіцію можна легко відділити від цинку або алюмінію розчиненням останніх в хлоридній кислоті, з якою силіцій не реагує.

Вільний силіцій можна добути, прожарюючи з магнієм дрібний білий пісок, що є діоксидом силіцію:



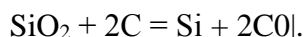
При цьому утворюється бурий порошок *аморфного силіцію*.

Силіцій розчиняється у розплавлених металах. При повільному охолодженні розчину силіцію в цинку або в алюмінії силіцій виділяється у вигляді добре утворених кристалів октаедричної форми. *Кристалічний* силіцій має стальний блиск.

Кристали силіцію високої чистоти, що мають мінімальне число дефектів структури, характеризуються дуже низькою електропровідністю; домішки і порушення правильності будови різко збільшують її.

Силіцій застосовують в основному в металургії і напівпровідниковій техніці. У металургії його використовують для видалення кисню з розплавлених металів; він є також складовою частиною багатьох сплавів, найважливіші з яких — сплави на основі феруму, купруму та алюмінію. В напівпровідниковій техніці силіцій використовують для виготовлення фотоелементів, підсилювачів, випрямлячів. Напівпровідникові прилади на основі силіцію витримують нагрівання до 250°C , що розширює галузь їх застосування.

У промисловості силіцій добувають відновленням діоксиду силіцію коксом в електричних печах:



Добутий цим способом силіцій містить 2—5% домішок. Силіцій високої чистоти, потрібний для виготовлення напівпровідникових приладів, добувають складнішим способом. Природний кремнезем переводять у таку сполуку силіцію, яка піддається глибокому очищенню. Потім силіцій виділяють з добутої чистої речовини термічним розкладанням або дією відновника. Один з таких способів полягає в перетворенні кремнезем у хлорид силіцію SiCl_4 , очищенні цього продукту і відновленні з нього силіцію високочистим цинком. Дуже чистий силіцій можна добути також термічним розкладанням йодиду силіцію SiI_4 або силану SiH_4 . Добутий цим способом силіцій містить дуже мало домішок і придатний для виготовлення деяких напівпровідникових приладів. Щоб добути

ще чистіший продукт, його додатково очищають, наприклад зонною плавкою

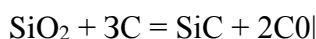
У хімічному відношенні силіцій, особливо кристалічний, малоактивний; при кімнатній температурі він безпосередньо сполучається лише з фтором. Якщо аморфний силіцій нагрівати, то він легше сполучається з киснем, галогенами і сульфуром.

Кислоти, крім суміші фтористоводневої і нітратної, не діють на силіцій, але луги енергійно з ним реагують, виділяючи водень і утворюючи солі силікатної кислоти H_2SiO_3 :



При наявності слідів лугу, що відіграє роль каталізатора, силіцій витісняє водень також з води.

Якщо в електричній печі розжарювати суміш піску і коксу, взятих у певному співвідношенні, то утворюється сполука силіцію з карбоном — *карбід силіцію* SiC , що називається *карборундом*:

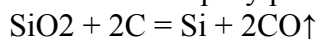


Чистий карборунд — безбарвні дуже тверді кристали (густина $3,2 \text{ г/см}^3$). Технічний продукт звичайно забарвлений домішками в темно-сірий колір.

За внутрішньою будовою карборунд є ніби алмазом, у якому половина атомів карбону рівномірно замінена атомами силіцію. Кожний атом карбону міститься в центрі тетраедра, у вершинах якого розміщено атоми силіцію; в свою чергу, кожний атом силіцію оточений подібним чином чотирма атомами карбону. Ковалентні зв'язки, що сполучають усі атоми в цій структурі, як і в алмазі, дуже міцні, чим пояснюється велика твердість карборунду.

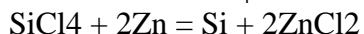
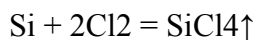
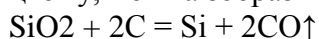
Карборунд добувають у великій кількості; завдяки високій твердості і вогнетривкості він набув широкого застосування. З порошку карборунду виготовляють шліфувальні круги, бруски, шліфувальний папір. На його основі виробляють плити для підлог, платформ, переходів у метро і на вокзалах. З нього виробляють муфелі і футеровку для різних печей. Суміш порошків карборунду і силіцію — матеріал для виготовлення силіконових стержнів для електричних печей.

У техніці силіцій одержують відновленням діоксиду силіцію вугіллям при дуже високій температурі в електропечах:



Для потреб чорної металургії силіцій одержують звичайно у вигляді його сплаву з залізом під назвою феросиліцію прожарюванням в електропечах суміші залізної руди з діоксидом силіцію і коксом.

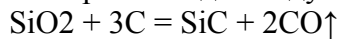
Чистий силіцій добувають звичайно так: суміш діоксиду силіцію і коксу при дуже високій температурі обробляють хлором і одержують тетрахлорид силіцію SiCl_4 (рідина з температурою кипіння $57,6^\circ\text{C}$). Останній старанно очищають перегонкою, а потім відновлюють парами дуже чистого цинку при 950°C . Хімічні реакції, що відбуваються при цьому, можна зобразити такими рівняннями:



2.5. Застосування.

Силіцій застосовується головним чином для виробництва різних сплавів. Так, залізо з добавкою 4% силіцію має здатність швидко намагнічуватись і розмагнічуватись. З нього виготовляють електричні трансформатори. Сталь з вмістом 15—20% силіцію є кислотостійкою і йде на виготовлення хімічної апаратури. Сплав міді з 4—5% силіцію застосовується у машинобудуванні. Силіцій широко застосовують як напівпровідниковий матеріал в електронній та радіотехнічній промисловості. Але для цього він повинен бути найвищої чистоти.

Серед штучно одержуваних сполук силіцію, які застосовуються в практиці, слід відмітити карбід силіцію, або карборунд SiC, який одержують прожарюванням в електропечах діоксиду силіцію з надлишком коксу:



Карборунд за своєю твердістю мало в чому поступається перед алмазом, його використовують як абразивний матеріал для виготовлення точильних та шліфувальних кругів, брусків тощо.

Технічний К. застосовують як легуючу добавку при виробництві сталей і сплавів кольорових металів, напівпровідниковий К. - в електротехніці й електроніці.

2.6. Силіцій(IV) оксид.

Силіцій(IV) оксид (кремнезем, SiO₂) — мінерал, що має вигляд безбарвних кристалів, тпл 1713—17 Кристалічний діоксид силіцію трапляється головним чином у вигляді мінералу *кварцу*. Прозорі, безбарвні кристали кварцу, що мають форму шестигранних призм з шестигранними пірамідами на кінцях, називаються *гірським кришталем* Гірський криштал, забарвлений домішками в ліловий колір, називається *аметистом*, а в буруватий — *димчастим топазом*. Але частіше кварц трапляється у вигляді суцільних напівпрозорих мас, безбарвних або забарвлених у різні кольори. Однією з різновидностей кварцу є *кремій*.

До дрібнокристалічних різновидностей кварцу належать *агат* і *яшма*. Кварц входить також до складу багатьох складних гірських порід, наприклад граніту і гнейсу.

З дрібних зерен кварцу складається звичайний пісок. Чистий пісок має білий колір, але частіше він буває забарвлений сполуками заліза в жовтий або червонуватий колір.

Кристалічний діоксид силіцію дуже твердий, не розчиняється у воді, плавиться близько 1610° С, перетворюючись у безбарвну рідину. Після охолодження цієї рідини утворюється прозора скловидна маса аморфного діоксиду силіцію, на вигляд схожа на скло.

Аморфний діоксид силіцію поширений у природі значно менше, ніж кристалічний. На дні морів є відклади тонкого пористого аморфного кремнезему, що називається *трепелом*, або *кізельгуром*. Ці відклади утворилися з SiO₂, що входив до складу організмів діатомових водоростей і деяких інфузорій.

Кислоти, за винятком плавикової, не діють на діоксид силіцію. Плавикова кислота легко вступає з ним у реакцію, утворюючи фторид силіцію і воду. Кремнезем у вигляді піску широко застосовують і в будівництві, для виготовлення скла, кераміки, цементу, абразивів. Особлива галузь застосування кварцу пов'язана з тим, що він здатний деформуватися під дією електричного поля.

Цю властивість кристалів кварцу використовують у звукозаписуючій і звуковідтворюючій апаратурі і для генерації ультразвукових коливань.

28 °С, мають високу твердість і міцність.

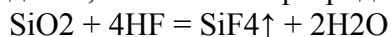
Кремнезем – один з найважливіших і найпоширеніших мінералів кремнію. Формула: SiO₂. У природі буває у вигляді кварцу, гірського кришталю тощо.

Діоксид силіцію зустрічається в природі головним чином у вигляді мінералу кварцу. Це дуже тверда речовина з температурою плавлення 1728°С. Великі прозорі і безбарвні кристали природного кварцу називають гірським кришталем. Кварц входить до складу багатьох гірських порід, наприклад граніту, гнейсу тощо. Звичайний пісок складається з дрібненьких кристаликів кварцу. У чистому вигляді пісок має білий колір, але здебільшого він буває забарвлений домішками сполук заліза в жовтуватий колір.

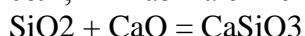
Інколи діоксид силіцію зустрічається в природі в аморфному стані. Таку речовину називають трепелом, або інфузорною землею. Місцями трепел утворює значні поклади, які виникли з залишків деяких водоростей, до складу яких входить діоксид силіцію.

У хімічному відношенні діоксид силіцію є кислотним оксидом — ангідридом силікатної кислоти H₂SiO₃. Однак з водою SiO₂ безпосередньо не взаємодіє, тому

силікатну кислоту можна одержати лише посереднім шляхом. Кислоти на SiO_2 теж не діють, за винятком фторидної кислоти, яка дуже енергійно реагує з ним :



З основними оксидами і твердими лугами при високій температурі SiO_2 утворює солі, які називають силікатами, наприклад:

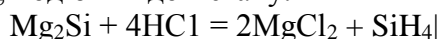


Використання

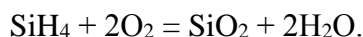
Діоксид кремнію є природним ізолятором у кремнієвій мікроелектроніці. Тонка плівка діоксиду кремнію утворюється на поверхні напівпровідника при контакті з повітрям і створює необхідні для транзисторів діелектричні шари.

2.7. *Сполуки силіцію з воднем і галогенами.*

Якщо хлоридною кислотою подіяти на силіцид магнію Mg_2Si , то утвориться силіцієводень (силан) SiH_4 , подібний до метану:

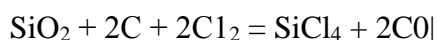


Силан SiH_4 — безбарвний газ, який самозаймається на повітрі і згоряє з утворенням діоксиду силіцію та води:



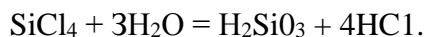
Крім SiH_4 , відомо кілька інших силіцієводнів, які мають загальну назву силанів, наприклад *дисилан* Si_2H_6 , *трисилан* Si_3H_8 . Силани аналогічні вуглеводням, але відрізняються від них малою стійкістю. Очевидно, зв'язок між атомами силіцію значно менш міцний, ніж зв'язок між атомами карбону, внаслідок чого ланцюги —Si—Si—Si— легко руйнуються. Неміцний також зв'язок силіцію з воднем, що свідчить про значне ослаблення неметалічних властивостей силіцію.

Хлорид силіцію SiCl_4 добувають нагріванням суміші діоксиду силіцію з карбоном в струмені хлору:



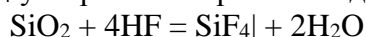
або хлоруванням технічного силіцію. Хлорид силіцію — це рідина, що кипить при 57°C .

При дії води хлорид силіцію повністю гідролізується з утворенням силікатної і хлоридної кислот:



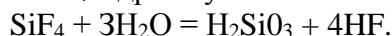
Внаслідок цієї реакції при випаровуванні SiCl_4 у вологому повітрі утворюється густий дим. Хлорид силіцію застосовують для синтезу силіційорганічних сполук.

Фторид силіцію SiF_4 утворюється при взаємодії фтороводню з діоксидом силіцію:



Це — безбарвний газ з різким запахом.

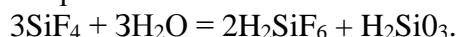
Як і SiCl_4 у водних розчинах SiF_4 гідролізується:



Фтороводень, що при цьому утворюється, взаємодіє з SiF_4 . При цьому утворюється *гексафторосилікатна* (або *силіцієфтористоводнева*) *кислота* H_2SiF_6



Сумарний процес виражається рівнянням:



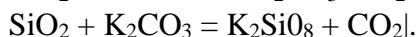
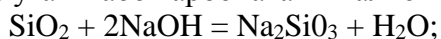
За силою гексафторосилікатна кислота наближається до сульфатної. Солі її — силіцієфториди, або фторосилікати, здебільшого розчиняються у воді; малорозчинними є солі натрію, калію, рубідію, цезію, практично нерозчинна сіль барію. *Сама кислота і всі фторосилікати отруйні.*

Фторосилікат натрію Na_2SiF_6 застосовують як інсектицид; він також входить до складу сумішей для виробництва цементів та емалей. Розчинні фторосилікати магнію, цинку, алюмінію застосовують у будівництві. Ці речовини роблять поверхню будівельного каменя — вапняку, мармуру — водонепроникною. Така їх дія пояснюється утворенням малорозчинних фторидів і кремнезему.

2.8. Силікатні кислоти та їхні солі.

Діоксид силіцію — кислотний оксид. Йому відповідають слабкі малорозчинні у воді силікатних кислоти. Їх можна подати загальною формулою $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. У вільному стані виділено *ортосилікатну* H_4SiO_4 , *метасилікатна* (або силікатну) H_2SiO_3 і кілька інших кислот. Метасилікатна кислота досить легко утворює перенасичені розчини, у яких вона поступово полімеризується і переходить у колоїдний стан. За допомогою стабілізаторів можна добути стійкі золі силікатної кислоти високої концентрації. Ці розчини застосовують у деяких виробництвах, наприклад для виготовлення паперу, обробки води. Якщо немає стабілізаторів, то золь силікатної кислоти переходить у гель. Коли висушити його, то утворюється пористий продукт (силікагель), що застосовується як осушувач та адсорбент.

Солі силікатних кислот — силікати — здебільшого у воді не розчиняються; розчиняються лише силікати натрію і калію. Вони утворюються у процесі сплавлення діоксиду силіцію з їдкими лугами або карбонатами калію і натрію, наприклад:



Завдяки зовнішній подібності до скла і розчинності у воді силікати натрію і калію дістали назву *розчинного скла*.

Розчинне скло у вигляді водних розчинів, що називаються *рідким склом*, застосовують для виготовлення кислототривкого цементу і бетону, газонепроникних штукатурок по бетону, для просочування тканин, виготовлення вогнезахисних фарб по дереву, для хімічного зміцнення слабких ґрунтів.

У розчинах Na_2SiO_3 та K_2SiO_3 сильно гідролізовані: ці розчини мають лужну реакцію.

Наприклад, CaCO_3 можна розглядати як сполуку CaO і CO_2 . $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — як сполуку Al_2O_3 і 3SO_3 і т. д. На цій підставі при зображенні складу силікатів звичайно пишуть окремо формули діоксиду силіцію і всіх оксидів, що утворюють силікат, сполучаючи їх крапками.

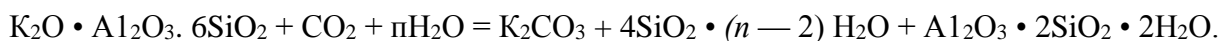
Як уже зазначалося, силікати, що містять алюміній, називаються алюмосилікатами. Найважливішими з них є польові шпати.

До складу польових шпатів, крім оксидів силіцію й алюмінію, входять оксиди калію, натрію або кальцію. Звичайний польовий шпат, або *ортоклаз*, містить оксид калію; його склад виражається формулою $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Колір польових шпатів здебільшого буває білий або червоний. Польові шпати трапляються в природі у вигляді суцільних покладів і в складі гірських порід.

До алюмосилікатів належать також слюди, які можна розколювати на тонкі, гнучкі листочки. Слюди мають складну будову і поряд з силіцієм та алюмінієм містять водень, калій або натрій; до складу деяких слюд входять також кальцій, магній і ферум. Звичайна біла слюда, великі прозорі пластинки якої внаслідок їхньої тугоплавкості часто застосовують для закривання отворів у різних печах, є силікатом калію та алюмінію. Слюди, що містять велику кількість феруму і магнію, мають чорний колір. Окремо слюди зустрічаються не часто, але вони входять до складу багатьох гірських порід. З кристалів кварцу, польового шпату і слюди складаються найпоширеніші складні гірські породи — граніти і гнейси.

На поверхні Землі мінерали і гірські породи, що стикаються з атмосферою, зазнаючи механічних і хімічних дій води і повітря, поступово змінюються і руйнуються. Це руйнування, зумовлене одноразовою діяльністю води і повітря, називається вивітрюванням. Наприклад, вода, що містить діоксид карбону, діє на ортоклаз так, що K_2O відщеплюється і, сполучаючись з CO_2 , дає поташ K_2CO_3 ; відщеплюється також частина SiO_2 , а залишок сполучається з водою і утворює новий силікат — *каолін*, який є основою різних глин.

Розкладання ортоклазу можна виразити рівнянням:



2.9. Біологічна роль.

Так само як карбон, входячи до складу всіх органічних речовин, є дуже важливим елементом рослинного і тваринного світу, силіцій — основний елемент у світі мінералів і гірських порід. У більшості організмів вміст силіцію дуже невеликий. Проте деякі морські організми нагромаджують великі кількості силіцію. До багатих на нього морських рослин належать діатомові водорості, з тварин багато силіцію містять радіолярії, силіцієві губки.

3. Підгрупа Германію: Германій, Станум, Плюмбум.

3.1. Поширення в природі та способи добування.

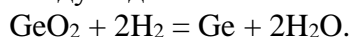
Германій, Станум і Плюмбум – повні електронні аналоги, вони належать до малопоширених елементів. Вміст Германію у земній корі становить $7 \cdot 10^{-4}$, Стануму – $4 \cdot 10^{-2}$, Плюмбуму – $16 \cdot 10^{-4}$ %.

Германій належить до розсіяних елементів, трапляється у вигляді GeS_2 , як домішка до сульфідів цинку, купруму, аргентуму. Джерелом добування германію є побічні продукти переробки руд кольорових металів та зола деяких сортів кам'яного вугілля.

Найважливішими мінералами Стануму і Плюмбуму є SnO_2 – олов'яний камінь (каситерит) та PbS – свинцевий блиск (галеніт).

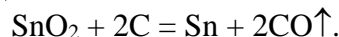
Для добування германію, олова і свинцю з їхніх руд попередньо отримують оксиди, які потім відновлюють.

Германій відновлюють з оксиду воднем:

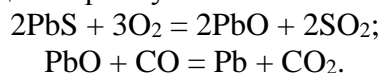


Германій високого ступеня чистоти, який потім використовують у техніці напівпровідників та радіоелектроніці, очищають зонною плавкою.

Олово добувають за реакцією:



Під час добування свинцю спочатку випалюють його сульфід, а потім відновлюють оксид плюмбуму (II) монооксидом карбону:



3.2. Фізичні властивості та застосування.

Германій має сріблясто-білий металічний блиск, твердий, крихкий. Германій кристалізується у кристалічній ґратці типу алмазу, проте міцність зв'язку Ge–Ge у кристалі германію менша, ніж у кристалах алмазу і силіцію. Тому температура плавлення і твердість германію нижчі, ніж алмазу та силіцію. Германій – напівпровідник, що визначає його широке застосування у електронній техніці.

Олово – сріблясто-білий метал, дуже м'який, може існувати у двох алотропних видозмінах: *біле олово* (або β -олово) і *сіре олово* (або α -олово). Біле олово плавиться при температурі 232 °С, а кипить при 2270 °С. При охолодженні до температури 13 °С і нижче біле олово переходить у сіре. Оскільки густина двох модифікацій олова сильно відрізняється, то метал розсипається на сірий порошок. Процес прискорюється при контакті білого і сірого олова, біле олово наче “заражається” сірим. Тому таке перетворення дістало назву “олов'яної чуми”. α -Олово – напівпровідник, а β -олово має металічні властивості.

Свинець – це голубувато-білий метал, м'який, легко кується, його можна різати ножем. На повітрі його поверхня окиснюється і стає матовою. Свинець плавиться при 327,5 °С, а кипить при 1740 °С. Легко утворює сплави з оловом та іншими металами.

Олово і свинець широко застосовуються у промисловості. З олов'яної фольги (станіоль) виготовляють обгортки для харчових продуктів, олово використовують для

паяння, захисту заліза від іржавіння (лудіння – покриття залізної поверхні тонким шаром олова), виготовлення консервних банок, для отримання різних сплавів (бронзи, підшипникові тощо).

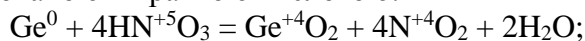
Свинець застосовують у виробництві апаратів, що експлуатуються на заводах з виготовлення H_2SO_4 , для виготовлення акумуляторів, електрокабелів, легкоплавких сплавів (друкарських, бабітів). Оскільки свинець краще за інші речовини поглинає γ -промені, його застосовують як матеріал для захисту від радіоактивного випромінювання.

3.3. Хімічні властивості.

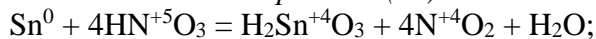
У ряду Ge–Sn–Pb посилюються металічні властивості. У цьому ряду також посилюються основні властивості оксидів та гідроксидів. Так, GeO_2 виявляє найбільш кислотні властивості, а PbO – найбільш основні.

Найвищий ступінь окиснення у цих елементів дорівнює +4, але стійкість сполук з цим CO зменшується при переході від Германію до Плюмбуму. Для Плюмбуму стабільнішим є CO +2. Тому сполуки Ge(II) і Sn(II) – сильні відновники, а сполуки Pb(IV) – сильні окисники.

Посилення металічних властивостей в ряду Ge–Sn–Pb виявляється під час взаємодії цих речовин з концентрованою нітратною кислотою:



оксид германію (IV)



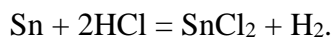
β -станатна кислота



нітрат плюмбуму (II)

Під час взаємодії олова з розведеною нітратною кислотою утворюється нітрат стануму (II) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ і N_2O , тобто олово є активним відновником.

Германій не взаємодіє з кислотами-неокисниками, а олово і свинець взаємодіють з ними з виділенням водню:

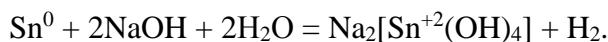


Свинець не розчиняється у H_2SO_4 і холодній хлоридній кислоті, оскільки на його поверхні утворюються малорозчинні сульфат плюмбуму (II) PbSO_4 і хлорид плюмбуму (II) PbCl_2 .

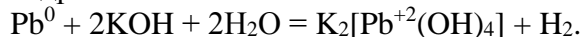
Олово розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням станітів і виділенням водню:



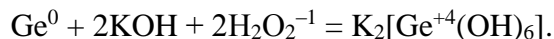
або правильніше



Свинець у лугах розчиняється повільніше, процес інтенсифікується при нагріванні. При цьому утворюються гідроксоплюмбіти:

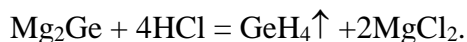


Германій розчиняється в розчинах лугів лише за наявності окисників з утворенням германатів:



При розчиненні олова і свинцю в лугах за наявності окисників утворюються станати і плюмбати, наприклад $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ і $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

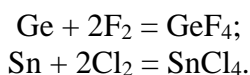
Германій, олово і свинець також взаємодіють з активними металами, утворюючи відповідно германіди, станіди і плюмбіди. З воднем Ge, Sn і Pb не взаємодіють. Їхні сполуки з воднем можна добути, якщо на германіди, станіди або плюмбіди подіяти кислотою-неокисником:



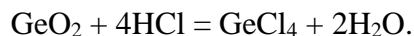
Герман GeH_4 – газ, подібний до силану. Також відомі дигерман Ge_2H_6 і тригерман Ge_3H_8 , які за звичайних умов є рідинами. Всі германи малостійкі.

Станан SnH_4 – газ, також малостійкий. Ще менш стійким є плюмбан PbH_4 , який не отримано у вигляді індивідуальної речовини.

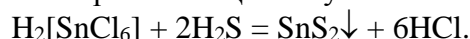
Взаємодією простих речовин отримують галогеніди германію та олова у ступені окиснення +4:



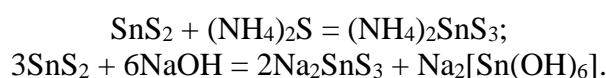
GeCl_4 також утворюється при дії концентрованої хлоридної кислоти на GeO_2 при нагріванні:



Нагріванням суміші простих речовин можна добути сульфід GeS_2 і SnS_2 , що мають відповідно біле і жовте забарвлення. Ці сполуки можна також добути за реакцією:



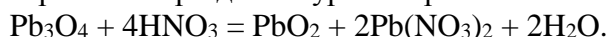
Відомо по два сульфід германію і стануму: ES і ES_2 , та лише один сульфід плюмбуму PbS . За хімічною природою сульфід ES є солями, ES_2 – тіоангідрідами. Так, GeS_2 і SnS_2 розчиняються в розчинах сульфідів і лугах з утворенням тіогерманатів і тіостанатів:



3.4. Оксигеновмісні сполуки Германію, Стануму і Плюмбуму.

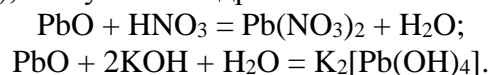
Олово і германій за звичайних умов стійкі до дії кисню і добре зберігаються на повітрі. При нагріванні Ge , Sn і Pb сполучаються з киснем, утворюючи оксиди складу GeO_2 , SnO_2 і PbO .

При нагріванні свинцю на повітрі утворюється жовтий оксид плюмбуму (II) PbO і червоний Pb_3O_4 (сурик), який є сіллю ортоплюмбатної кислоти $\text{Pb}_2^{+2}(\text{Pb}^{+4}\text{O}_4)$. Оксид плюмбуму (IV) PbO_2 утворюється при дії на сурик нітратної кислоти:

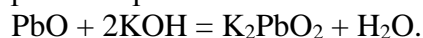


На основі сурику виготовляють фарбу, яка застосовується для захисту металів від корозії.

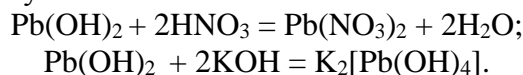
Оксид плюмбуму(II) PbO – це жовтий порошок, у воді не розчиняється, але розчинний у кислотах і лугах. PbO має амфотерні властивості: при взаємодії з кислотами утворює солі плюмбуму (II), а з лугами – гідроксоплюмбіти:



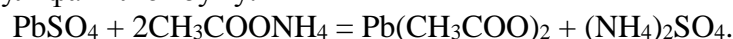
Оскільки PbO має більш виражені основні властивості, а не кислотні, то реакція його з лугами значно легше перебігає при сплавленні:



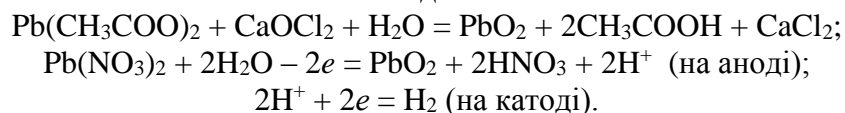
Гідроксид плюмбуму (II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – речовина білого кольору, добре розчинна як у кислотах, так і в розчинах лугів:



Солі плюмбуму (II), крім нітрату і ацетату, нерозчинні у воді. Ацетат утворює із плюмбумом (II) такий міцний комплекс, що в ацетаті амонію розчиняється навіть важкорозчинний сульфат плюмбуму:

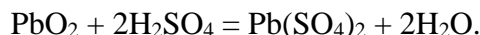


Сполуки плюмбуму(II) дуже стійкі. Перевести сполуки $\text{Pb}(\text{II})$ в сполуки $\text{Pb}(\text{IV})$ можна лише дією сильного окисника або анодним окисненням:

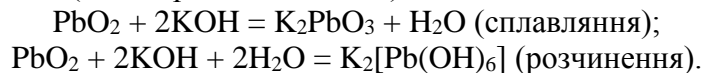


Реакція окиснення ацетату плюмбуму (II) хлорним вапном використовується для отримання оксиду плюмбуму (IV) в промисловості.

Оксид п्लомбуму (IV) PbO_2 – речовина коричневого кольору, важко розчиняється в кислотах, дещо краще розчиняється в розчинах лугів (кислотні властивості виражені сильніше). Наприклад, сульфат п्लомбуму (IV) утворюється лише при кип'ятінні PbO_2 у концентрованій сульфатній кислоті:

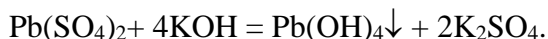


При сплавленні з лугами або розчиненні оксиду п्लомбуму (IV) в розчинах лугів утворюються п्लомбати (або гідроксоплумбати):

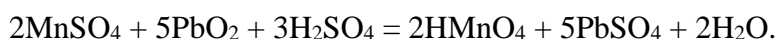


Кислота H_2PbO_3 , що відповідає оксиду PbO_2 , у вільному стані не виділена.

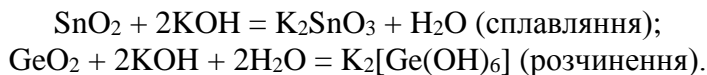
При нейтралізації розчину $Pb(SO_4)_2$ випадає осад гідроксиду п्लомбуму(IV) бурого кольору:



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



Оксиди германію (IV) і стануму (IV) GeO_2 і SnO_2 – амфотерні з переважанням кислотних властивостей. Вони легко реагують з лугами при сплавленні чи у водних розчинах, утворюючи відповідно германати (гідроксогерманати) та станати (гідроксостанати):



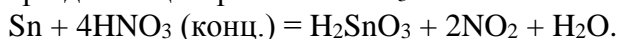
Оксидам GeO_2 і SnO_2 відповідають дуже слабкі кислоти – германатна і станатна, склад яких описується формулами $EO_2 \cdot xH_2O$, оскільки ці сполуки завжди містять деяку кількість зв'язаної води.

Гідратований оксид стануму (IV) існує у двох формах. α -Станатна кислота утворюється при дії лугів на розчини солей стануму (IV)



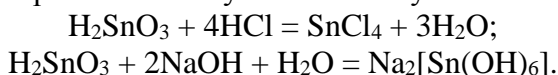
α -станатна кислота

а β -станатна кислота – при дії концентрованої HNO_3 на олово:



β -станатна кислота

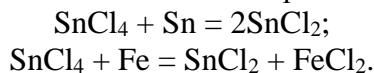
α -Станатна кислота розчиняється у кислотах і лугах:



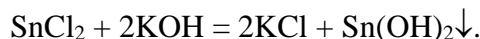
При надлишку HCl тетрахлорид стануму перетворюється на комплексну гексахлоростанатну кислоту $H_2[SnCl_6]$.

β -Станатна кислота не розчиняється ні в кислотах, ні у розчинах лугів, вона взаємодіє з лугами лише при сплавленні. При тривалому зберіганні α -станатна кислота поступово переходить у β -станатну. Відмінність між двома формами станатної кислоти зумовлена її структурою.

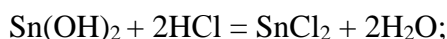
Станум (IV) за наявності відновника може переходити у станум (II):



Сполуки стануму (II) і германію (II), в тому числі оксиди SnO і GeO , є сильними відновниками. Гідроксиди стануму (II) і германію (II) можна отримати при дії лугів на розчини їхніх солей:

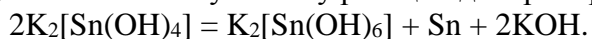


Сполуки EO і $E(OH)_2$ – амфотерні, причому у $Ge(OH)_2$ переважають кислотні властивості. Гідроксид стануму (II) легко розчиняється як у кислотах, так і в розчинах лугів:



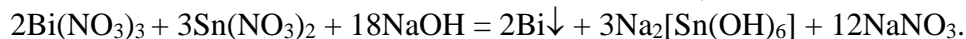
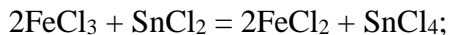


Станіти нестійкі, вони легко вступають у реакцію диспропорціювання:



Сполуки германію (II) також дуже нестійкі. Сполуки Ge(IV) значно стійкіші.

Сполуки стануму (II) і германію (II) є сильними відновниками як у лужному, так і в кислому середовищі. Вони відновлюють бісмут до вільного стану із його солей, Fe(III) у Fe(II), CrO_4^{2-} у Cr(III), наприклад:



Відновні властивості солей стануму (II) широко застосовуються в аналізі.

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Березан О.В. Збірник задач з хімії. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2009. – 320 с.
3. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи. Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
5. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
6. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: ил., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
7. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
9. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
10. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
11. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
12. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-

во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.

13. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
14. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
15. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
16. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
17. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Яка з простих речовин - вуглець, кремній, германій, олово або свинець - взаємодіє з розведеною хлорводневою кислотою? Чому з нею не реагує свинець?
2. Охарактеризуйте відмінності у взаємодії простих речовин 4А групи з концентрованою азотною кислотою.
3. Чи буде відбуватися взаємодія кремнію: а) з концентрованою азотною кислотою, б) з сумішшю концентрованих азотної і фторвдневої кислот?
4. Як будуть взаємодіяти прості речовини 4А групи з лугами у водному розчині? Які реагенти можна використовувати для хімічного розчинення германію?
5. Як змінюється металічність простих речовин в ряду вуглець – кремній -германій - олово - свинець?
6. До якого типу хімічних реакцій відноситься процес отримання монооксиду вуглецю взаємодією мурашиної кислоти з концентрованою сірчаною кислотою?
7. Чи можна з розчину виділити твердий гідрокарбонат кальцію? Приведіть приклади солей карбонатів і гідрокарбонатів, які розкладаються при нагріванні.
8. Чому нагрівання розчину гідрокарбонату кальцію або введення гідроксид-іонів викликає випадання осаду карбонату кальцію?
9. Як можуть бути використані в практиці реакції термічного розкладу: а) карбонату кальцію; б) гідрокарбонату натрію; в) гідрокарбонату амонію?
10. Чи можна з водного розчину виділити карбонати алюмінію і хрому (III)?
11. Чому ортокремнієву кислоту не можна отримати прямою взаємодією продуктів діоксиду кремнію з водою - способом, аналогічно використаним для отримання вугільної кислоти? Запропонуйте два способи переходу діоксиду кремнію в ортокремнієву кислоту з використанням проміжних стадій.
12. Як розділити ортосилікат- і карбонат-іони при їх спільній присутності в розчині?
13. До якого типу гідроксидів відносяться гідроксиди олова (II) та свинцю (II)?
14. Який склад продуктів відновлення свинцю (IV) в кислотному і лужному середовищі?
15. Чим зумовлена лужність середовища в розчинах карбонат- і гідрокарбонат-іонів? Який буде тип середовища у водному розчині ортосилікат-іонів?
16. Чим зумовлена кислотність водного розчину катіонів свинцю (II)? Складіть рівняння реакцій.

17. Чим зумовлене розчинення осаду сульфату свинцю (II) та хромату свинцю (II) в умовах надлишку гідроксид-іонів? Чим зумовлена розчинність осаду хромату свинцю (II) в кислотному середовищі?
18. Порівняйте окислювально-відновні властивості сполук олова (II) та свинцю (II) і оцініть їх залежність від значення рН розчину.
19. Які протолітичні властивості продуктів гідролізу тетрахлориду кремнію, тетрахлориду германію, хлоридів олова (II) і (IV)? Для ілюстрації відповіді приведіть рівняння реакцій і необхідні довідкові дані.
20. До якого типу реакцій (окислювально-відновного або обмінного) відноситься процес, що протікає при обробці водою хлориду свинцю (IV)?
21. Порівняйте стійкість ацидокомплексів германію, олова і свинцю в степенях окислення +2 і +4. В яких умовах стійкі гідросокомплекси олова (II) та свинцю (II)?
22. Чому сульфід олова (II) та свинцю (II) не утворюють розчинних тіосполук, на відміну від сульфідів олова (IV) і германію (IV)? Яка роль полісульфід-іона в реакції утворення тіосполук олова (IV)?
23. Як розділити олово (II) і свинець (II) при спільній присутності їх катіонів в розчині?
24. Порівняйте стійкість ступенів окислення +2 і +4 для олова і свинцю в їх сполуках: а) з киснем; б) з галогенами.
25. Охарактеризуйте будову молекул оксидів вуглецю (II) і вуглецю (IV). Порівняйте міцність зв'язку вуглець - кисень в цих молекулах.
26. Складіть рівняння реакцій, що дозволяють отримати з кремнію сполуки, розчинні у воді, і протікають: а) в кислотному середовищі; б) в лужному середовищі.
27. Визначте тип гібридизації атомних орбіталей і геометричну форму комплексів олова в ступені окислення +2.
28. Які проблеми виникають при тривалому зберіганні розчину хлориду олова (II)? Запропонуйте способи стабілізації такого розчину.
29. При термічному розкладанні нітрату свинцю утворюється твердий осад. Якого він кольору? Іноді може виходити тверда фаза іншого кольору. Якими причинами це може бути викликано?
30. Використовуючи довідкові дані, порівняйте окисні властивості PbO₂ в кислому і лужному середовищі.
31. Як отримують кремній в промисловості? Наведіть рівняння реакцій, які протікають.
32. У чому полягають відмінності в протіканні реакцій гідроксиду олова (II) з розведеними а) соляною; б) сірчаною кислотами. Яка причина цих відмінностей?
33. Складіть рівняння реакцій гідроксиду олова (II): а) з концентрованою; б) з розбавленою азотною кислотою.
34. У чому полягає значення 4A групи як однієї з основних груп періодичної системи?
35. Чому вуглець утворює більше хімічних сполук, ніж інші елементи в періодичній системі, разом взятих?
36. Яка природа хімічного зв'язку вуглецю з іншими елементами періодичної системи?
37. Яке місце займає вуглець по поширеності на Землі? У якому вигляді знаходиться більша частина вуглецю в земній корі?
38. Чи можна вважати алотропні форми вуглецю поліморфними модифікаціями? Чи є аморфний вуглець (наприклад, сажа) його алотропною формою?
39. Чим обумовлена «металізація» хімічного зв'язку в графіті, і на яких властивостях графіту це позначається?
40. Які реакції найбільш характерні для СО? Чим це можна пояснити?
41. Чим можна пояснити отруйність оксиду вуглецю (II)?
42. Яка здатність СО використовується в пірометалургії?

43. Для вуглецю відомі CO_2 , CS_2 і COS . У якому агрегатному стані знаходяться ці речовини при звичайних умовах? Полярні чи ці молекули?
44. Чим вигідніше користуватися для більшого поглинання вуглекислого газу: водою або розчином лугу? Як можна розділити гази, суміш яких виходить при нагріванні щавлевої кислоти з концентрованою сірчаною кислотою?
45. Як можна пояснити, що для вугільної кислоти відома тільки мета-форма, а для кремнієвої - і мета-, та орто-форми?
46. Кремній не розчиняється в царській горілці, але може бути переведений в розчин дією суміші $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Дайте хімічне пояснення цьому факту.
47. За рахунок чого зв'язок $\text{Si} - \text{O}$ міцніший, ніж зв'язок $\text{C} - \text{O}$?
48. Для кремнію характерне і стійке координаційне число 4. З цієї точки зору поясніть існування SiO_2 у вигляді полімеру зі 27 структурною одиницею SiO_4 . Яку геометричну конфігурацію вона має?
49. Чому CO_2 володіє молекулярною структурою, а SiO_2 - координаційною?
50. Чому, на відміну від галогенідів вуглецю, галогеніди кремнію енергійно гідролізуються водою?
51. З утворенням яких продуктів монооксид кремнію реагує з гідроксидом натрію? Про що це говорить?
52. Наведіть приклади, що підтверджують факт стабільності ступеня окислення +4 для кремнію.
53. Чому діоксид кремнію є одним з кращих склоутворювачем? Як отримують звичайне скло? Які елементи, в принципі, можна використовувати при виготовленні скла з різними властивостями?
54. Зіставте типові мінеральні форми германію, олова і свинцю. Які загальні висновки про хімію цих елементів при цьому можна зробити?
55. Чому відносна електронегативність германію більше, ніж у кремнію?
56. Які властивості олова підтверджують його проміжне положення в ряду германій - олово - свинець?
57. У яких двох модифікаціях може знаходитися олово? Чим вони розрізняються?
58. Як поводить себе олово в концентрованих і розведених азотній кислотах? Які загальні висновки при цьому можна зробити?
59. Як металевий свинець відрізнити від германію і олова, користуючись тільки азотною кислотою? Наведіть приклади реакцій.
60. Які загальні принципи отримання водневих сполук для елементів підгрупи германію? Що можна сказати про їх порівняну стабільність і чим можна пояснити спостережувані закономірності?
61. Які оксиди утворюють елементи підгрупи германію при нагріванні на повітрі? Які висновки про хімію цих елементів можна зробити на підставі цього факту?
62. До яких структурних типів належать GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , PbO ? Які висновки про природу хімічного зв'язку в цих оксидах можна при цьому зробити?
63. Для свинцю, крім PbO і PbO_2 , відомі оксиди Pb_2O_3 і Pb_3O_4 . Як ви поясните відсутність подібних сполук для германію і олова?
64. Чим пояснюється велика відмінність властивостей α -і β -олов'яних кислот? Характерна чи ця особливість саме для гідроксидів олова?
65. Який склад сполук, що утворюються при безпосередній взаємодії елементів підгрупи германію з галогенами? Який характер хімічного зв'язку в цих сполуках? Які особливості їх хімічної і кристалохімічної будови?
66. Як можна отримати PbSO_4 і $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$? Що можна сказати про ставлення цих сполук до води?