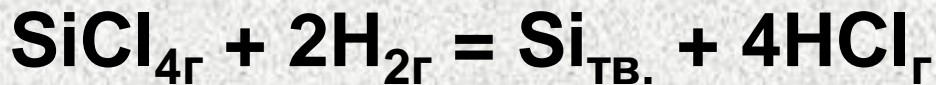


Кремний

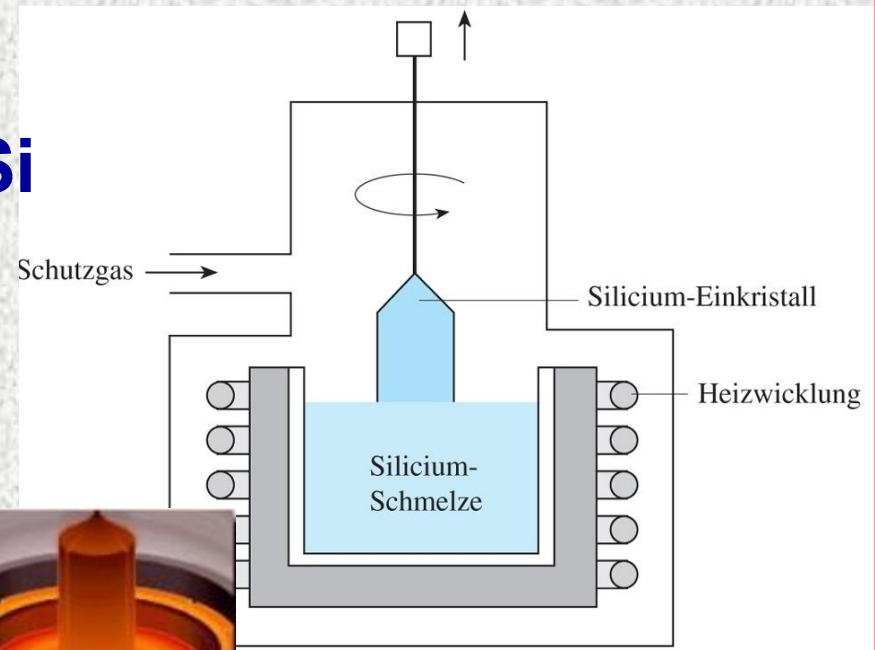
ПОЛУПРОВОДНИК, МАТЕРИАЛ 20 ВЕКА



Получение
монокристаллического Si

Метод Чохральского

99.99999999%



Кремний

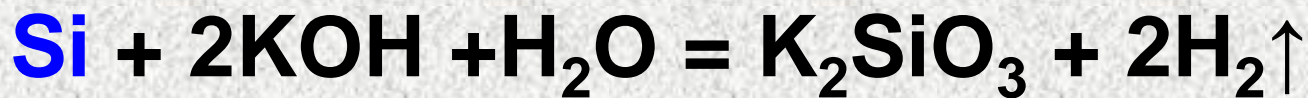
Реакции с простыми веществами



Аморфный кремний более
реакционноспособен, чем
кристаллический

Кремний

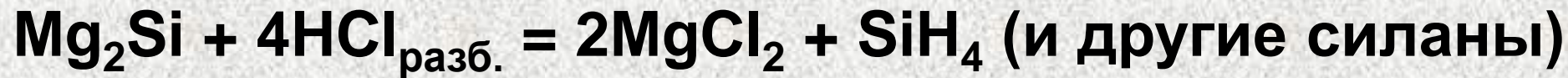
... еще реакции кремния:



Т



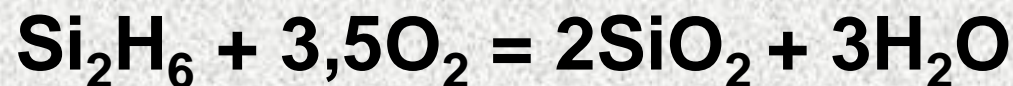
Силаны



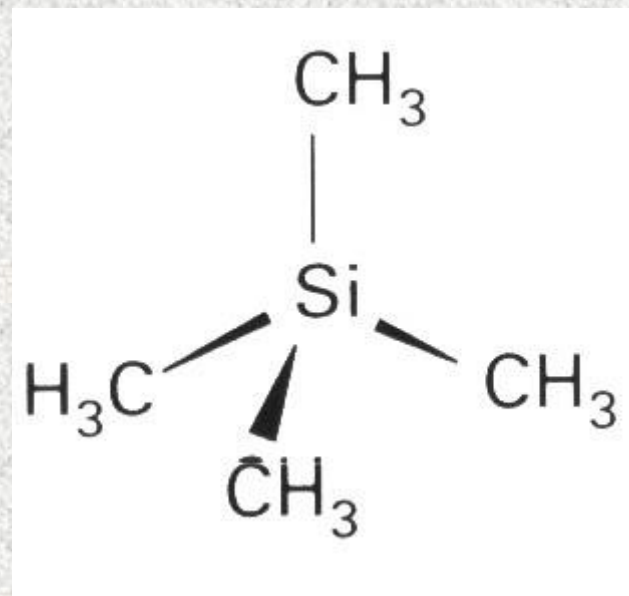
$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ – известны до $n = 8$ (только предельные)

Менее устойчивы, чем алканы ($n > 60$)

Загораются на воздухе



Разлагаются водой



Галогениды кремния

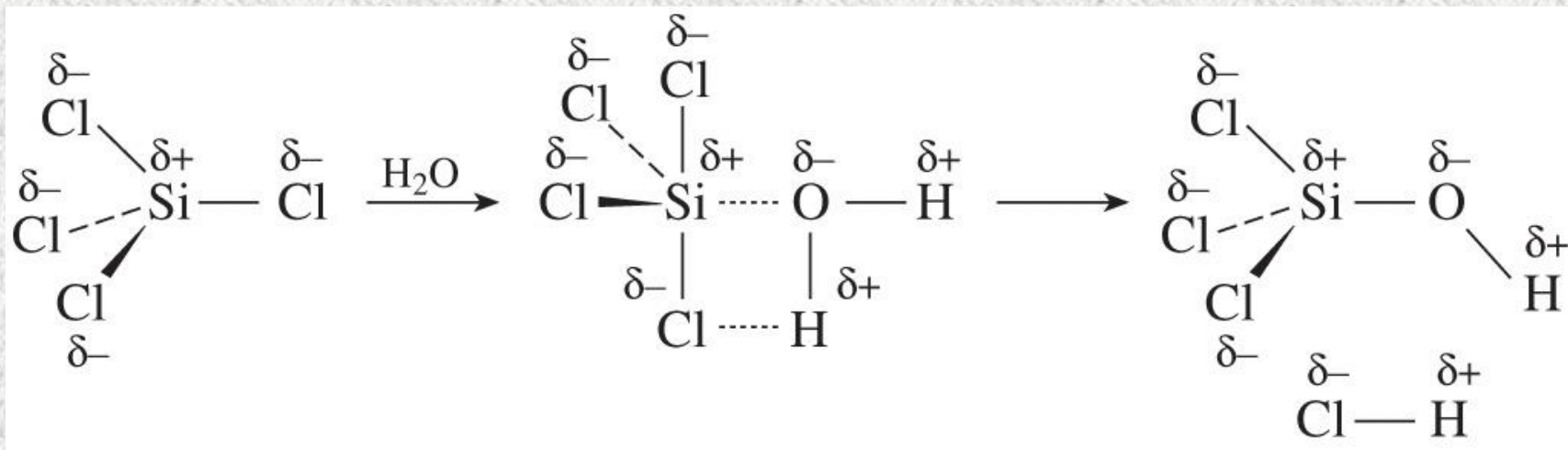
SiX_4 (X = F, Cl, Br, I) (галогенангидриды)

$\text{SiX}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{HX}$ (X = Cl, Br, I)

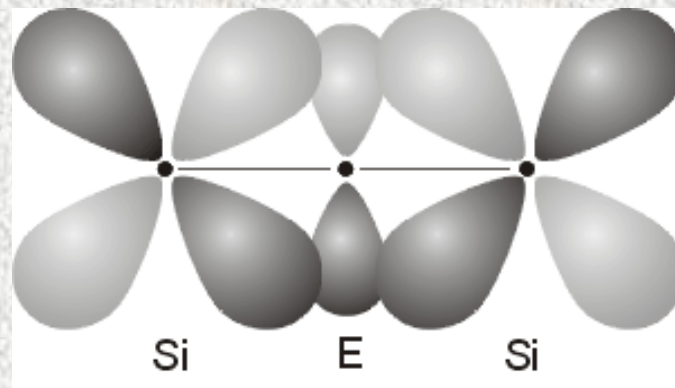
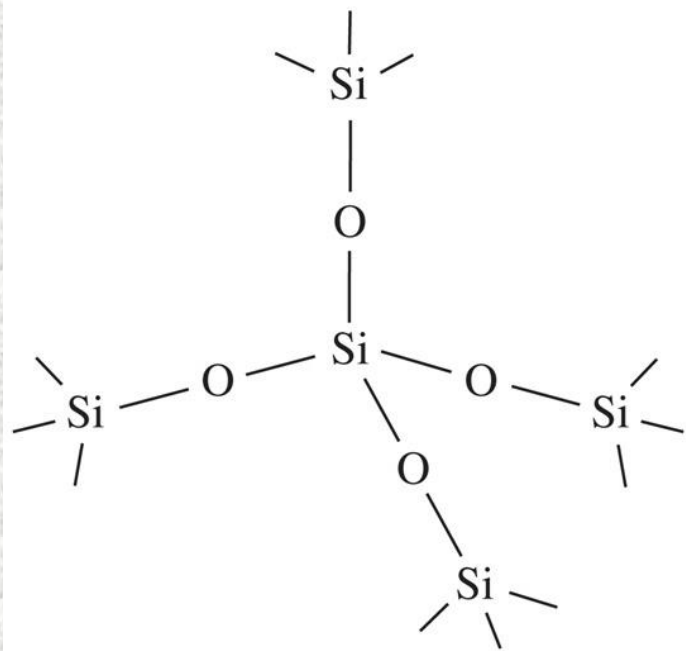
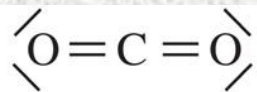
$2\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{HF}$

Кремнефтороводородная кислота – сильная

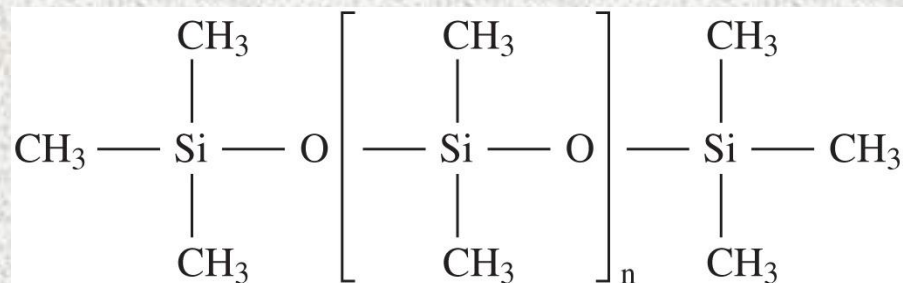
Соль - $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$



СВЯЗИ Si-O-Si



E = O, NH



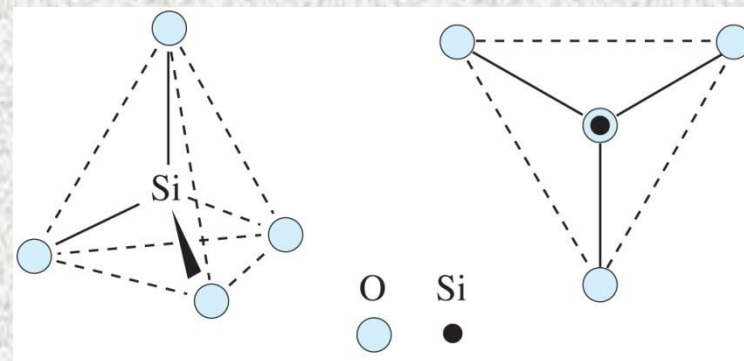
Силиконовые полимеры



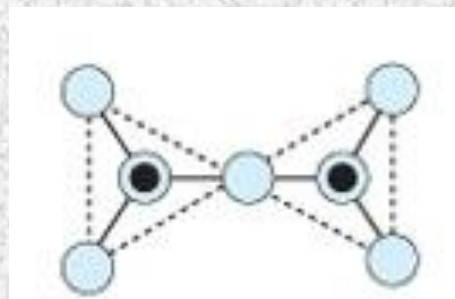
Аметист, агат,
сердолик
ОНИКС, яшма



Силикаты (тысячи минералов)

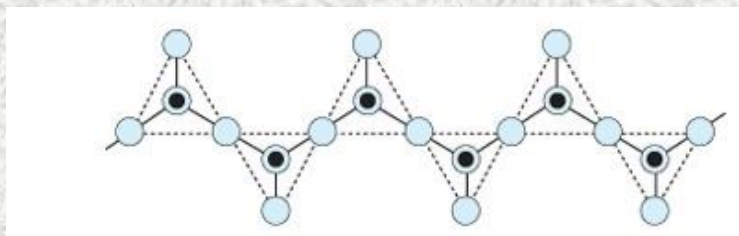


$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$
дисиликат



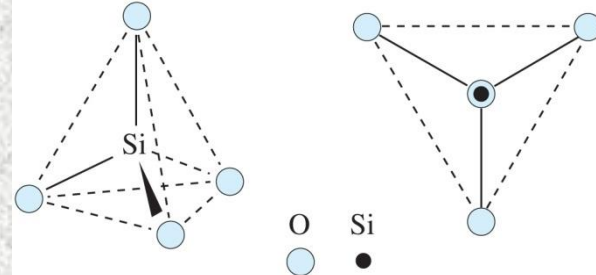
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Thortveitit

$(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$
цепи

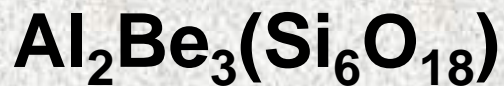
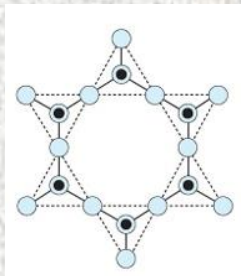


CaSiO_3
Wollastonit

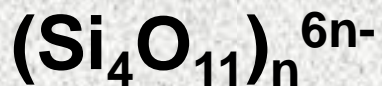
Силикаты



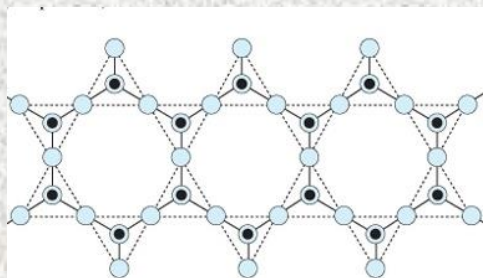
ЦИКЛЫ



Beryll (изумруд)



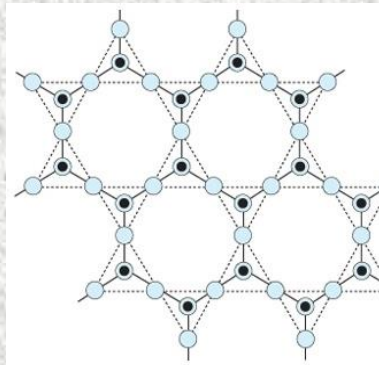
ЛЕНТЫ



Tremolit



СЛОИ

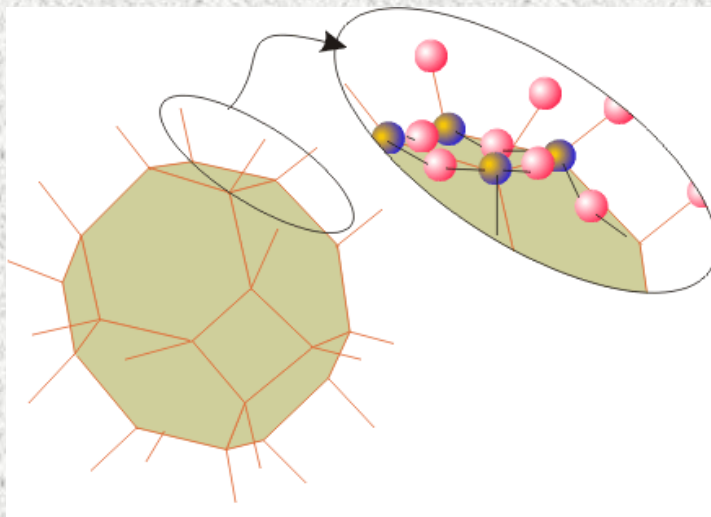
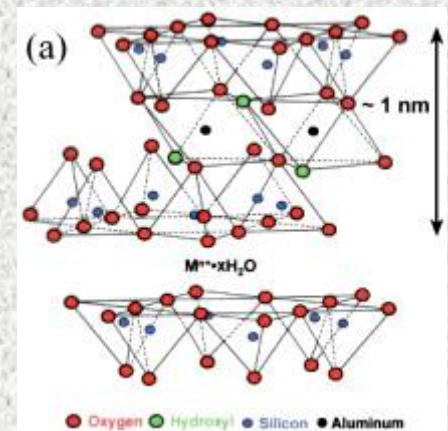


Talk

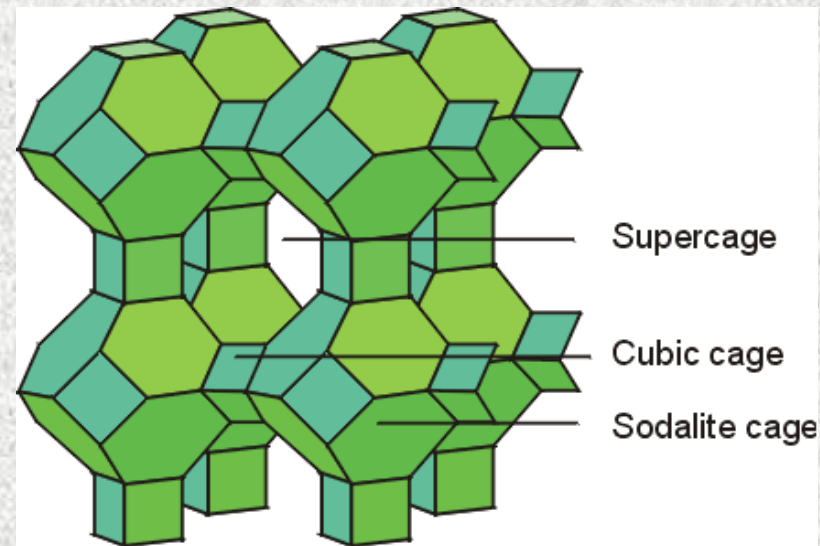
Алюмосиликаты



Al или замещает Si (тетраэдр)
или имеет октаэдр. окружение



Усеченный октаэдр



Цеолит А



Диаметр входного окна 4\AA ₃₃

Алюмосиликаты

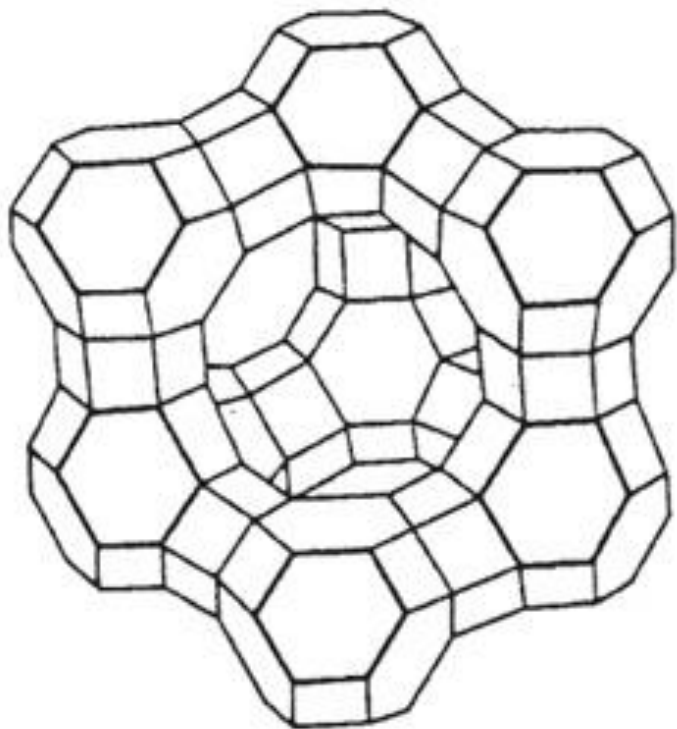
Цеолит X



Диаметр входного окна 8Å

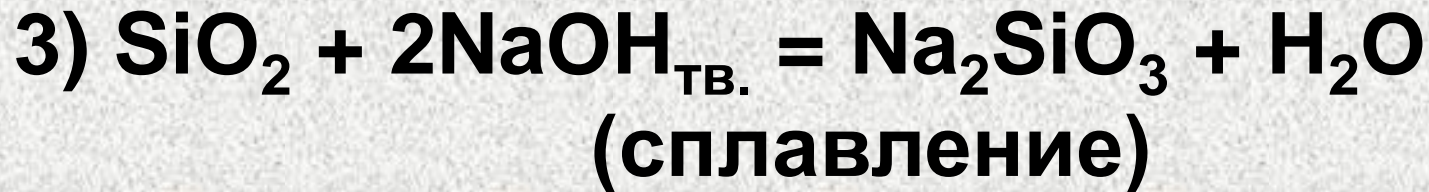
ПРИМЕНЕНИЕ

- 1) Ионный обмен
- 2) Разделение молекул
- 3) Катализ
- 4) Ship in the Bottle





1) Н/р в воде, минеральных кислотах, растворах щелочей



КРЕМНИЕВЫЕ К-ТЫ: мета H_2SiO_3 , орто H_4SiO_4

Слабее угольной $\text{pK}_{\text{a}1} = 10$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 13$

Кремневые кислоты

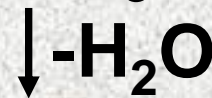
Получение: действие минеральных к-т на р-ры силикатов; гидролиз галогенидов.



Высушивание – силикагель (адсорбент)

Соли: растворимые в воде - K_2SiO_3 , Na_2SiO_3 (жидкое стекло, клей).

Нерастворимые в воде – ПРИРОДНЫЕ СИЛИКАТЫ.



дисиликат



Ge, Sn, Pb

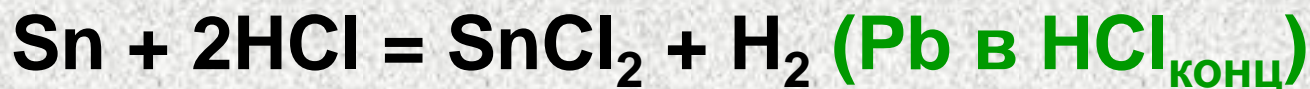
Увеличение металлических свойств в ряду Ge-Sn-Pb

Простые вещества:

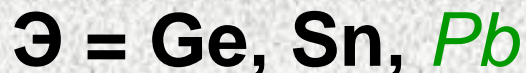
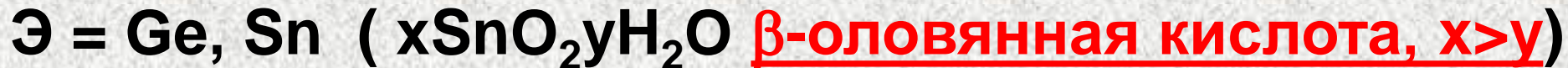
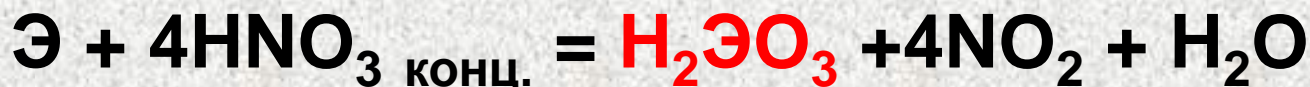
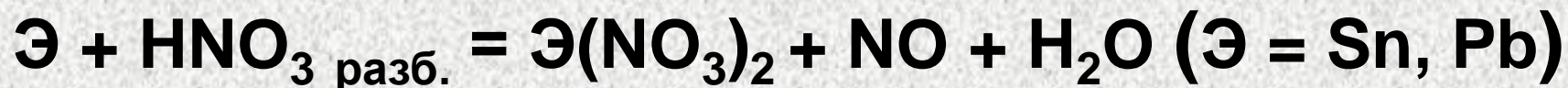
- 1) Ge – структура алмаза, по свойствам похож на Si, полупроводник
- 2) Sn - α , β , γ . Переход $\beta \rightarrow \alpha$ ускоряется при низкой T («оловянная чума» 13.2 C)
- 3) Pb – металл, кристалл. решетка кубическая гранецентрированная

Ge, Sn, Pb

С кислотами неокислителями: Ge нет реакции.



С кислотами окислителями:



Ge, Sn, Pb



С щелочами:

Ge – нет реакции,



в избытке щелочи $\text{K}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

(Pb слабее)

Соединения Ge, Sn, Pb с H



Германоводороды $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n < 10$)



PbH_4 – плюмбан, крайне неустойчив, получают небольшие к-ва при действии HCl на сплав Pb и Mg.

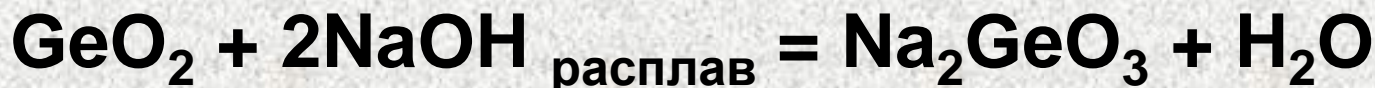
Тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ – устойчив.

Устойчивость ЭH_4 уменьшается в ряду
C, Si, Ge, Sn, Pb



ЭО₂ (Э = Ge, Sn, Pb)

	Цвет	Раств. в воде	Свойства
GeO ₂	Белый	Слабо рН<7	Амфотерный Не окислит.
SnO ₂	Белый	нет	Амфотерный Не окислит.
PbO ₂	Коричневый	нет	Амфотерный ОКИСЛИТЕЛЬ



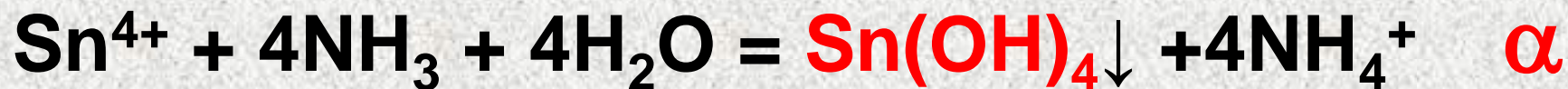
Кислоты Э⁴⁺ (Э = Ge, Sn)

$x\text{ЭO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – неопределенный состав.

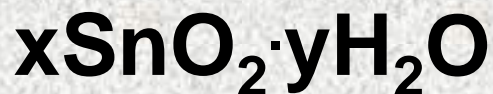
α и β - формы $x\text{ЭO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x < y$ - α , $x > y$ - β)

Растворы GeO_2 в воде, очень слабая кислота $\text{pK}_a = 10$

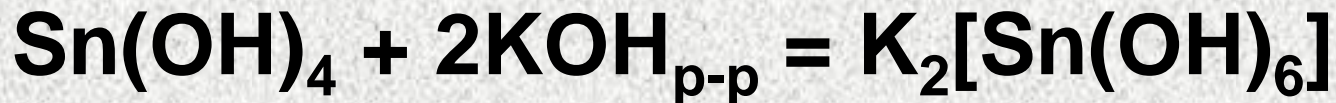
Получение оловянных кислот:



Оловянные кислоты



α : $y > x$, растворима в к-тах и щелочах

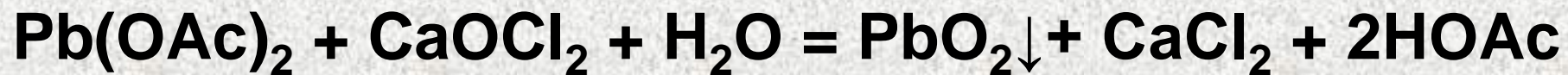


Старение оловянных кислот: $\alpha \dashrightarrow \beta$

- потеря воды

- β : $y < x$, НЕ растворима в к-тах и щелочах

Соединения Pb⁴⁺



Сильный окислитель:

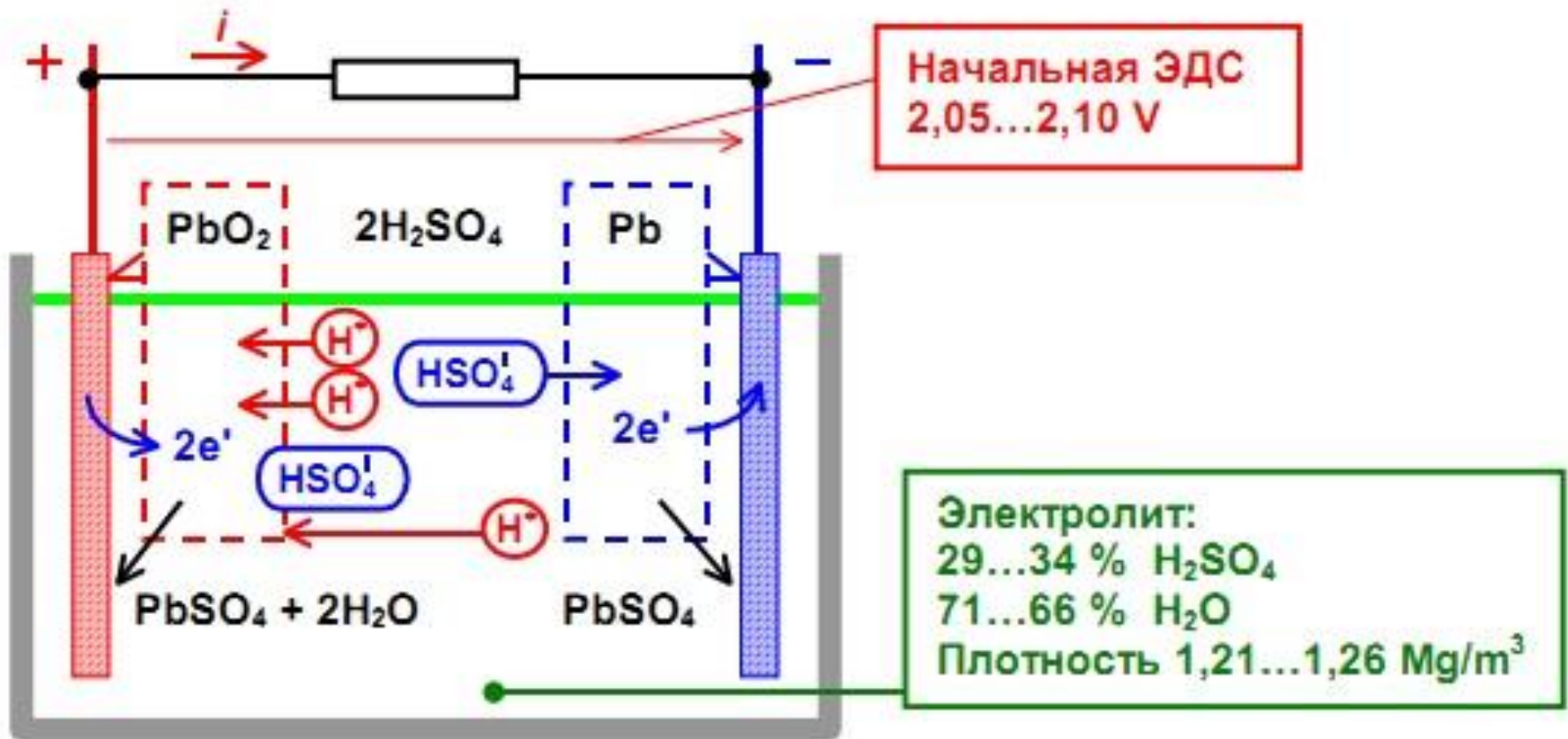


Плюмбаты:



В растворах $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$

Свинцово-кислотный аккумулятор



Соединения Pb^{4+}

Галогениды: только PbF_4 (крист.),

$PbCl_4$ (желтая жидкость)

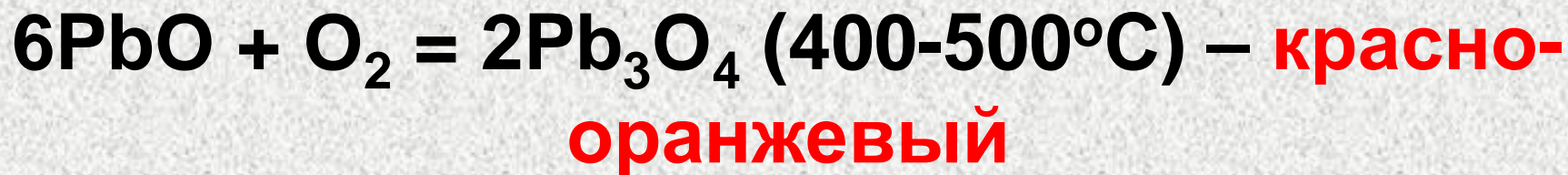
$[PbX_6]^{2-}$ - гексагалогеноплюмбаты

($X = Cl, Br, I$),

$K_2[PbCl_6]$ устойчив до $200^\circ C$

- **Комплексообразование стабилизирует высшие степени окисления**

Свинцовый сурик



желтый



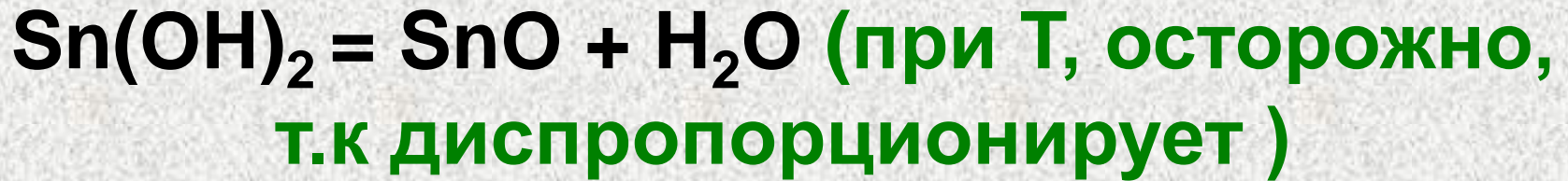
Соединения Э^{2+} ($\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)

- **Ох-Red свойства**
- Уменьшение восстановительных свойств в ряду Ge-Sn-Pb (для Э^{2+})
- Соединения Sn^{2+} - удобные мягкие восстановители

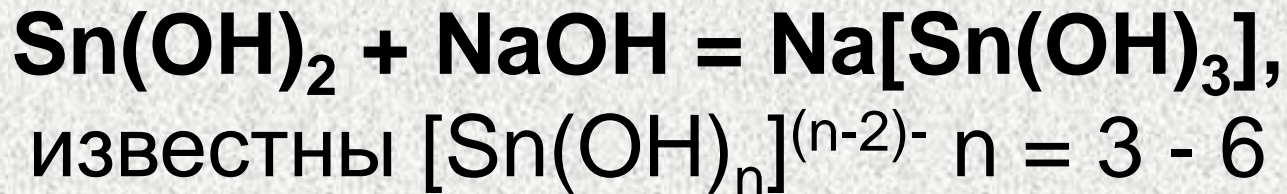
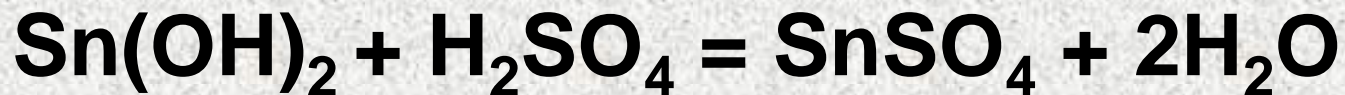
Кислотно-основные свойства

- ЭO и Э(OH)_2 – амфотерные, но с преобладанием основных свойств
- Для ЭO и Э(OH)_2 основные св-ва в ряду Ge-Sn-Pb увеличиваются

Соединения Sn²⁺



Сине-черный



Диспропорционирование при нагревании



Соединения Sn^{2+}

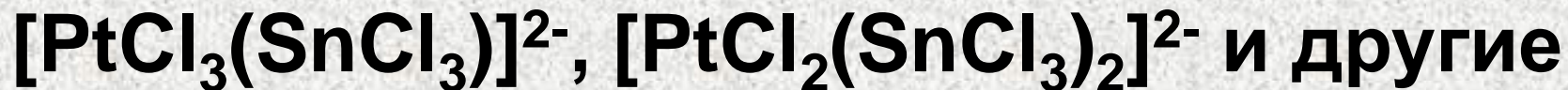
Растворимые соли SnX_2 :



Комплексообразование:



Пирамидальное строение, донор
эл. пары



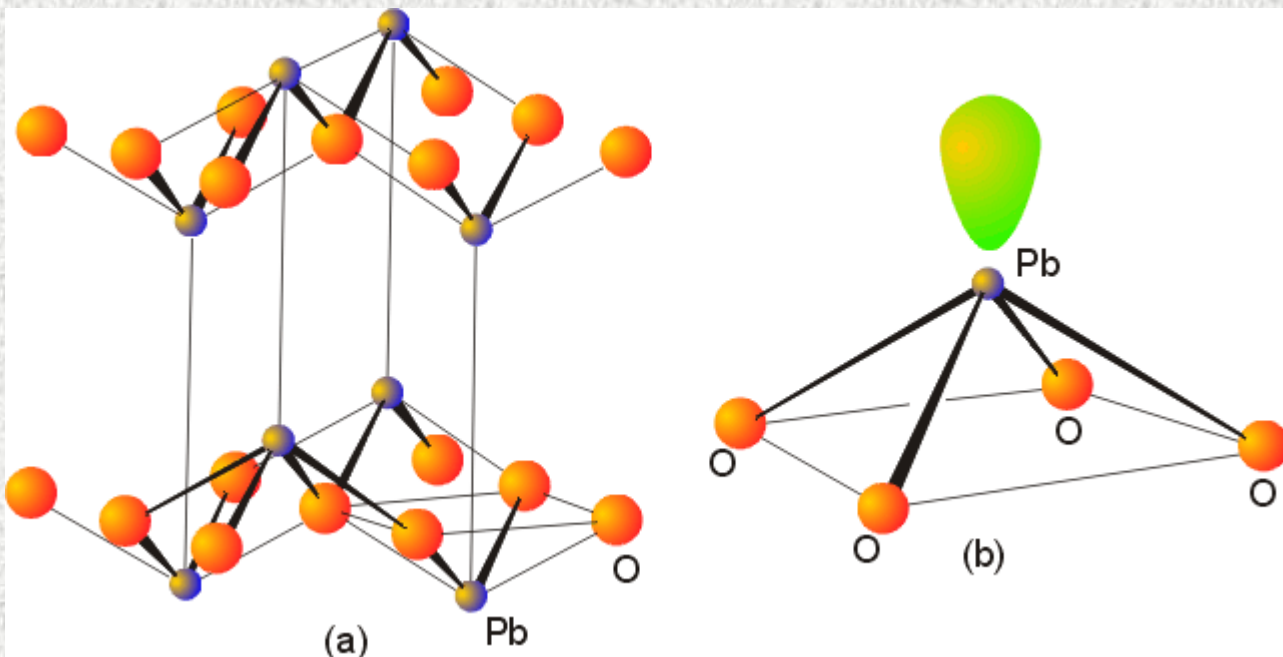
Соединения Pb^{2+}

PbO – **желтый** и **красный**

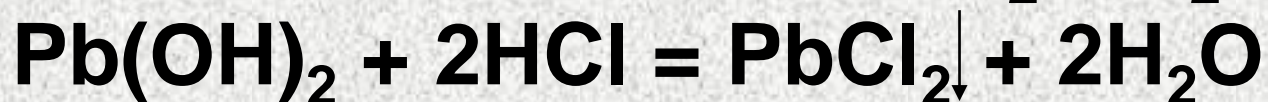
$2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$ (в расплаве свинца)

$\text{PbO}_2 = \text{PbO} + 1/2\text{O}_2$ (при T)

PbO_2 (290-320 °C) \rightarrow Pb_2O_3 (390-420 °C) \rightarrow Pb_3O_4 (530-550 °C) \rightarrow PbO



Соединения Pb^{2+}



Растворимы в воде:



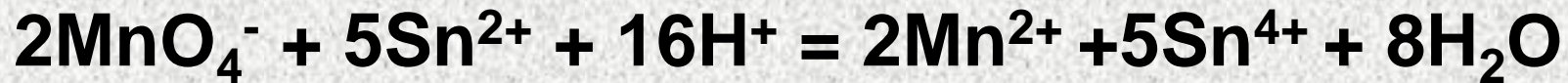
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$ – свинцовый сахар

Не растворимые в воде соли PbX_2

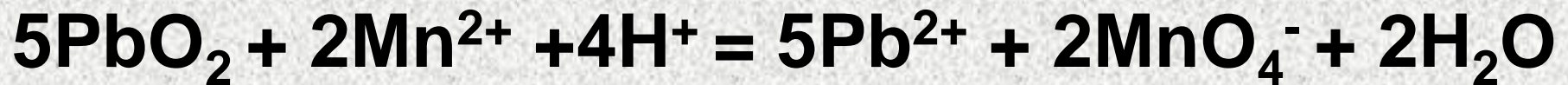
($X = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$)

Примеры Ox-Red

Sn²⁺ - удобный мягкий восстановитель



PbO₂ сильный окислитель, особенно в кислой среде



(воспламенение)

Сульфиды и тиосоли

GeS, SnS, PbS – не обладают кислотными св-вами и не реагируют с **Na₂S**

Но!!! $\text{Э}^{\text{II}}\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2 = \text{Na}_2\text{Э}^{\text{IV}}\text{S}_3$ (Э = Ge, Sn)

GeS₂, SnS₂ – **обладают кислотными свойствами**

SnS₂ + Na₂S = Na₂SnS₃ тиостаннат

Na₂SnS₃ + 2HCl = SnS₂↓ + H₂S + 2NaCl

PbS₂ - дисульфид **Pb^{II}(S₂)**