

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Нижний Новгород
2012

УДК 546
ББК 24

ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ: Составитель: Сибиркин А.А. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – с.

Рецензент:

В методической разработке представлен программный материал, относящийся к химии германия, олова, свинца и их соединений.

Конспект лекций предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”.

Химические элементы германий, олово, свинец

Строение атомов

	Электронная конфигурация	Степени окисления
Ge	$(3d^{10}) 4s^2 4p^2$	+2, +4 (более характерна)
Sn	$(4d^{10}) 5s^2 5p^2$	+2, +4 (обе характерны)
Pb	$(5d^{10}) 6s^2 6p^2$	+2 (более характерна), +4

Нахождение в природе

	Ge	Sn	Pb
Распространенность, % масс.	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$

Ge – рассеянный элемент. Основным источником германия в промышленности являются сульфидные руды железа, меди и цинка. Образует несколько минералов.

$\text{Cu}_2(\text{Cu,Fe,Ge,Zn})_2(\text{S,As})_4$	германит
$(\text{Cu,Fe})_3(\text{Ge,Fe})\text{S}_4$	реньерит
Ag_8GeS_6	аргиродит
$\text{Ag}_8(\text{Ge,Sn})\text{S}_6$	конфильдит

Sn, Pb образуют сульфидные минералы. Эти металлы и их соединения получают из рудных месторождений. Важнейшие минералы:

SnO_2	касситерит
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	станнин, оловянный колчедан
PbS	галенит, свинцовый блеск
PbSO_4	англезит
PbCO_3	церуссит
PbCrO_4	крокоит, красная свинцовая руда
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	пироморфит
$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	ванадинит

Простые вещества германий, олово, свинец

Получение

Германий.

1. Из сульфидных руд германия. Концентрирование германия выполняют отгонкой GeS в токе генераторного газа (смесь $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$), который собирают в возгонах вместе с As_2S_3 (мышьяк – примесь в рудах германия), остальные компоненты руды не возгоняются. Далее смесь сульфидов германия и мышьяка подвергают обжигу в атмосфере кислорода. Получаются GeO_2 и As_2O_3 , который летуч и отделяется от GeO_2 . Диоксид германия растворяют в соляной кислоте и отгоняют тетрахлорид германия из солянокислого раствора.

2. Из сульфидных руд железа и меди. Возгоны, образующиеся при окислительном обжиге сульфидов железа и меди, содержат Ti_2O , GeO_2 и As_2O_3 . После отделения Ti_2O выщелачиванием водой оксиды германия и мышьяка растворяют в соляной кислоте. Образуются хлориды GeCl_4 и AsCl_3 , причем последний находится в растворе в равновесии с HAsO_2 и H_3AsO_3 . Далее раствор обрабатывают перманганатом калия, переводя весь мышьяк в H_3AsO_4 , и затем осаждают его в виде $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ при $\text{pH} = 2.5$ действием CaO . Далее к раствору, содержащему германий, добавляют MgO и при $\text{pH} = 5$ осаждают MgGeO_3 , отделяя германий от сопутствующих элементов. Осадок MgGeO_3 растворяют в 20 % соляной кислоте и отгоняют хлорид германия из раствора. Остается раствор хлорида магния.

3. Из угольной золы и из отходов цинкового производства, содержащих диоксид германия, его извлекают действием соляной кислоты. Образуется солянокислый раствор тетрахлорида германия, из которого отгоняют GeCl_4 .

Выделенный любым из этих способов тетрахлорид германия очищают дистилляцией, гидролизуют до гидратированного диоксида германия $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который прокаливают с образованием GeO_2 . Простое вещество германий получают восстановлением GeO_2 водородом.

Высокочистый германий получают зонной плавкой, направленной кристаллизацией или разложением германа GeH_4 при нагревании до 200°C .

Олово.

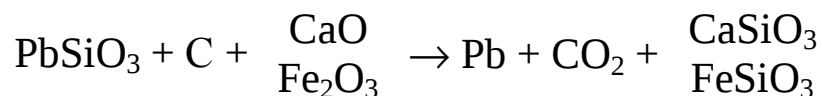
1. Оловянные руды обогащают магнитным методом и сплавляют с NaCl . Сопутствующие олову сурьма, медь, висмут превращаются в хлориды, а вольфрам переходит в Na_2WO_4 . Далее действием раствора хлорида кальция осаждают вольфрам в виде CaWO_4 , а олово из оставшегося раствора выделяют цинком. Полученный концентрат олова (в смеси с медью и другими металлами) сплавляют с пероксидом натрия переводят в станнат натрия Na_2SnO_3 , который растворяют в воде. Далее при контролируемом pH осаждают оловянную кислоту $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, которую прокаливают. Полученный диоксид олова восстанавливают до металла углем или CO . Осажденную оловянную кислоту превращают в олово также растворением в соляной кислоте с образованием H_2SnCl_6 с последующим выделением металла действием цинка или электролизом.

2. Олово извлекают из отходов жести хлорированием (образуется SnCl_4), который растворяют в соляной кислоте, получая H_2SnCl_6 , или гидролизуют до $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Превращение этих продуктов в металлическое олово описано выше.

Олово очищают, проводя электролиз раствора станнита натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ с анодом из чернового олова.

Свинец.

Сульфид свинца обжигают в атмосфере кислорода с образованием смеси PbO и PbSO_4 . Эту смесь прокаливают с диоксидом кремния, в результате чего образуется силикат свинца PbSiO_3 и диоксид серы. восстанавливают коксом в присутствии оксидов кальция или железа (III):



Очистку свинца проводят электролизом водного раствора $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ в HBF_4 или PbSiF_6 в H_2SiF_6 с анодами из чернового свинца.

Физические свойства

Легкоплавкие металлы. Олово существует в виде трех модификаций.

α -Олово – серое, устойчиво при $< 13\text{ }^{\circ}\text{C}$, хрупкое, образуется охлаждением β -олова. Рост кристаллов α -олова из β -олова называют «оловянной чумой» (металл рассыпается в порошок).

β -Олово – белое, устойчиво в интервале температур $13 - 161\text{ }^{\circ}\text{C}$, металлическое. При механической деформации производит звук («оловянный крик»).

γ -Олово – белое, устойчиво в интервале температур $161 - 232\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура плавления), металлическое, хрупкое.

Химические свойства

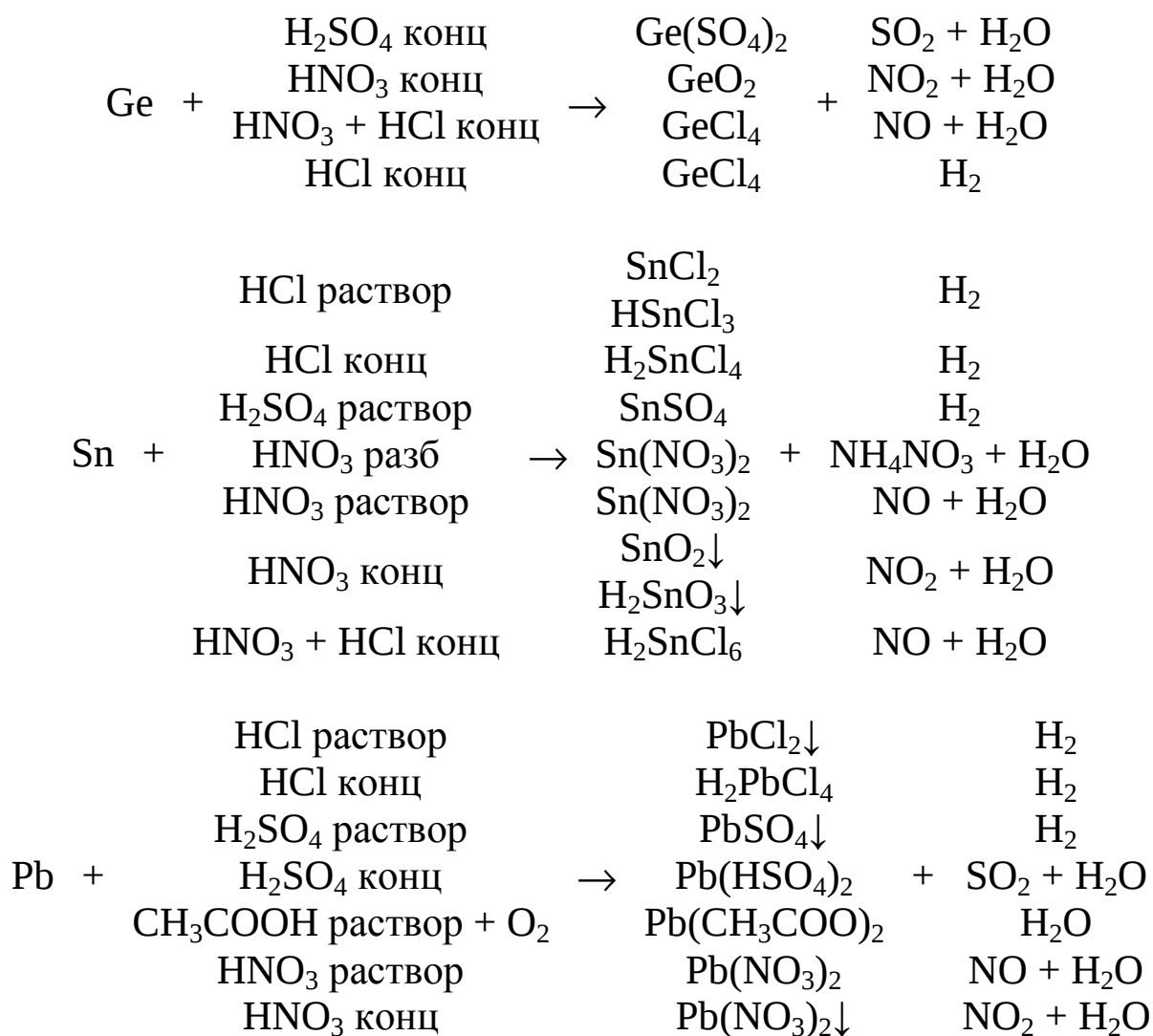
1. Отношение к простым веществам – неметаллам.

GeO_2 белый	SnO_2 белый	$\alpha\text{-PbO}$ красный (глет)
		$\beta\text{-PbO}$ желтый (массикот)
GeF_4 белый	SnF_4 белый	PbF_2 белый
GeCl_4 белый	SnCl_4 белый	PbCl_2 белый
GeBr_4 белый	SnBr_4 белый	PbBr_2 белый
GeI_4 оранжевый	SnI_4 коричневый	PbI_2 желтый
GeS_2 белый	SnS_2 золотистый	
GeS коричневый	SnS коричневый	PbS черный
GeSe	SnSe_2	PbSe
GeSe_2	SnTe_2	PbTe

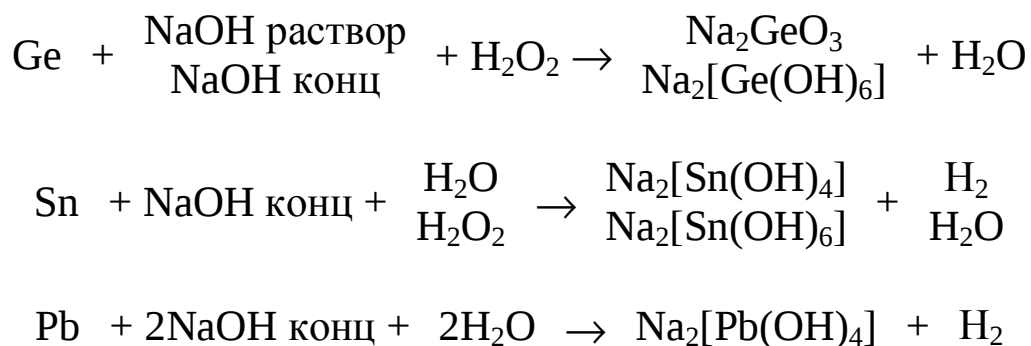
2. Отношение к бинарным ковалентным гидридам (воде, аммиаку, хлороводороду) при нагревании.

Ge		H_2O		GeO_2	SnO_2	PbO	
Sn		NH_3		Ge_3N_4			
Pb	+	HCl	$\rightarrow$	GeHCl_3	SnCl_2	PbCl_2	+ H_2
		H_2S		GeS	SnS	PbS	
		HF		GeF_2		PbF_2	

3. Отношение к кислотам.



4. Отношение к растворам щелочей.



Применение

Германий – полупроводниковый материал для изготовления диодов, транзисторов, детекторов температуры – термисторов, солнечных батарей.

Олово – упаковка пищевых продуктов (фольга, жесть, банки), лужение железа и меди. Придает стойкость к коррозии (банки для пищевых продуктов, кузова автомобилей). Изготовление сплавов для пайки (со свинцом, сурьмой, цинком, кадмием), типографских сплавов (с сурьмой, свинцом), бронз (с медью). Восстановитель ($\text{Sn} + \text{HCl}$ мягче, чем $\text{Zn} + \text{HCl}$).

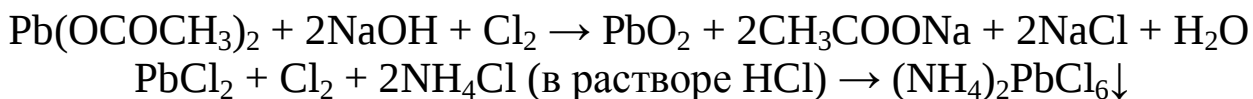
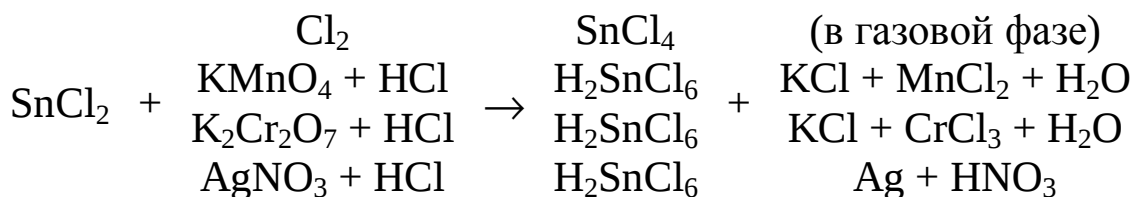
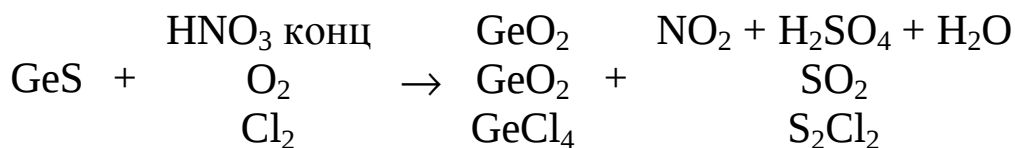
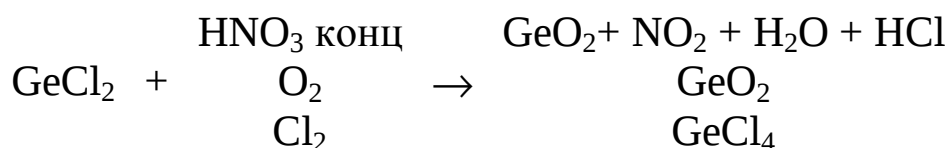
Свинец – поглотитель радиоактивного излучения, перевозка и хранение радионуклидов; плавиковой и серной кислот, изготовление оболочек электрических кабелей, производство аккумуляторов, типографских сплавов, пломбирование от несанкционированного доступа, грузила в рыболовстве.

Соединения Ge, Sn, Pb (+4)

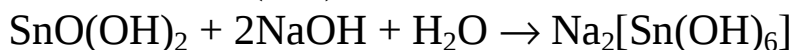
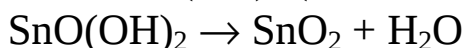
Получение

1. Взаимодействие простых веществ с кислотами, щелочами, неметаллами (см. химические свойства простых веществ).

2. Окисление соединений Ge, Sn, Pb (+2). Германий (+2) окисляется особенно легко, олово (+2) тоже легко окислить, свинец (+2) окисляется трудно.



3. Обменные реакции, например:



Строение

GeO_2 известен в виде нескольких модификаций. $\alpha\text{-GeO}_2$, тетрагональная, инертна. $\beta\text{-GeO}_2$, тригональная, подобна SiO_2 реакционноспособна. Для них характерно тетраэдрическое окружение германия атомами кислорода $\text{GeO}_{4/2}$.

Тетрахлориды германия и олова имеют молекулярную структуру, молекулы имеют форму правильного тетраэдра.

В комплексных соединениях Ge, Sn, Pb (+4) эти атомы проявляют координационное число 6.

Для оловянной кислоты известно несколько форм.

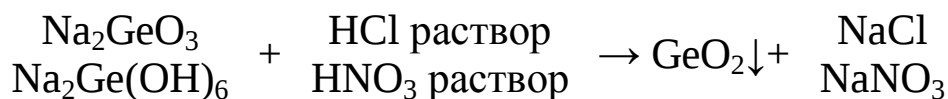
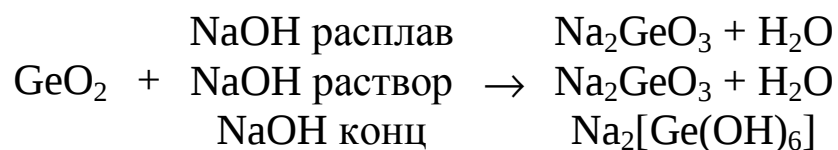
α -Оловянная кислота $\text{Sn}(\text{OH})_4$ получается действием аммиака, щелочей и гидрокарбонатов на растворы солей олова (+4). Эта форма не претерпела гидроксиляции.

β -Оловянная кислота $\text{SnO}(\text{OH})_2$ (или H_2SnO_3) является продуктом гидроксиляции $\text{Sn}(\text{OH})_4$ при нагревании или длительном хранении. Получается действием концентрированной азотной кислоты на металлическое олово. Обладает меньшей реакционной способностью, чем α -оловянная кислота.

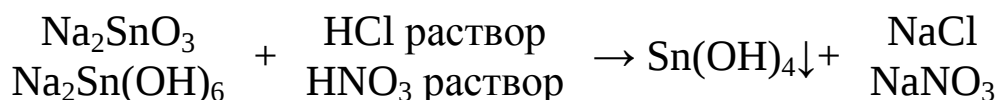
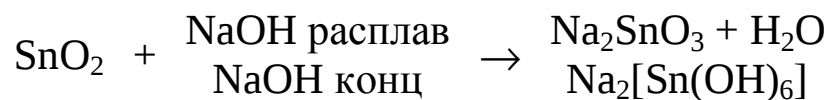
Химические свойства

1. Обменные реакции. Соединения германия, олова, свинца (+4) относятся к веществам амфотерной природы.

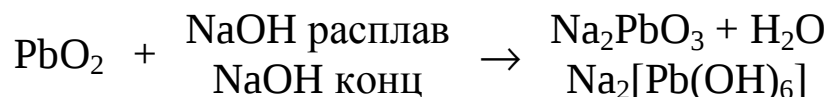
1а. Превращение оксидов и оксоанионов в щелочной среде.

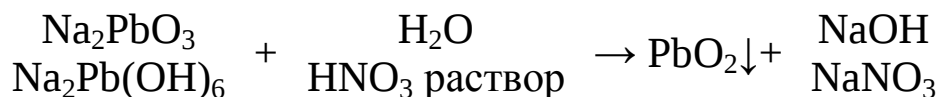


Аналогично реагируют соединения олова (+4). При действии кислот на щелочные растворы соединений олова (+4) в осадок выпадает α -оловянная кислота $\text{Sn}(\text{OH})_4$.



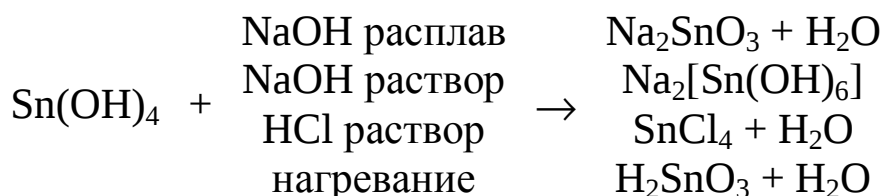
Диоксид свинца реагирует со щелочами подобно диоксиду олова. Для осаждения PbO_2 из растворов плюмбатов достаточно разбавить их водой или добавить HNO_3 . Соляная кислота вызывает окислительно-восстановительное превращение.



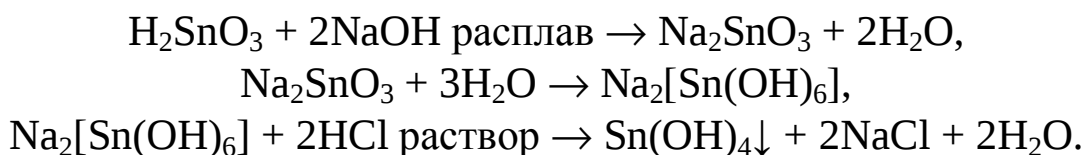


1б. Превращения α - и β -оловянных кислот.

α -Оловянная кислота Sn(OH)_4 растворяется в кислотах и щелочах, реагирует с расплавами щелочей. При нагревании переходит в β -оловянная кислоту H_2SnO_3 .



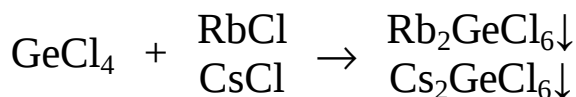
β -Оловянная кислота H_2SnO_3 не растворяется в растворах кислот и щелочей, но реагирует с расплавами щелочей с образованием станнатов. Из растворов станнатов действием разбавленных кислот можно осадить α -оловянную кислоту.



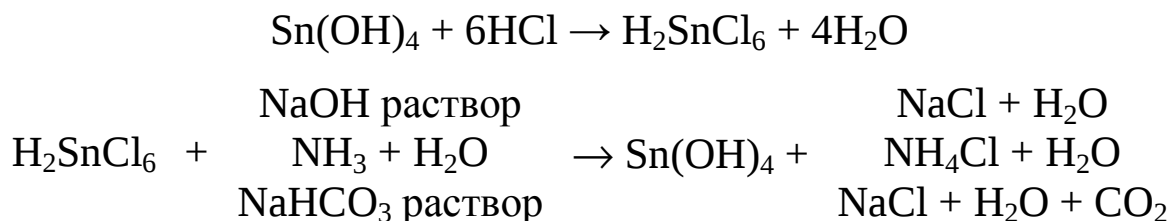
Наиболее гидратированной формой диоксида олова является соединение $\text{H}_2[\text{Sn(OH)}_6]$, образующееся в виде белого коллоидного геля при действии разбавленного раствора соляной кислоты на гексагидроксостаннат натрия $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_6]$. По химической активности подобна α -оловянной кислоте и превращается в нее в результате выделения из раствора и высушивания на воздухе.

2в. Превращения оксидов и кислот в кислых средах.

Диоксид германия растворяется в концентрированной соляной кислоте. Из этого раствора можно отогнать летучий тетрахлорид германия. Из солянокислого раствора тетрахлорида германия осаждаются гексахлорогерманаты рубидия и цезия.

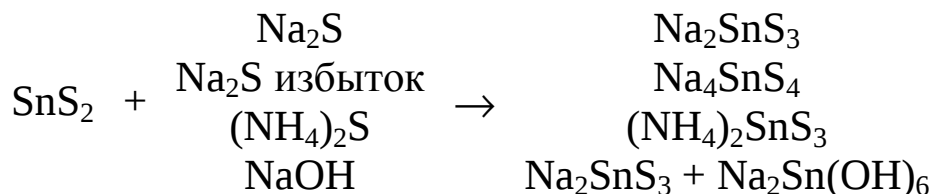
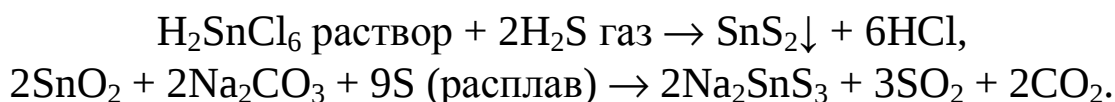


α -Оловянная кислота, подобно диоксиду германия, растворима в избытке соляной кислоты с образованием хлоридного комплекса. Обратный переход происходит под действием оснований:

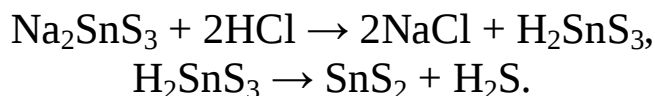


Для PbO_2 в кислой среде обменные реакции не характерны. Диоксид свинца реагирует как энергичный окислитель.

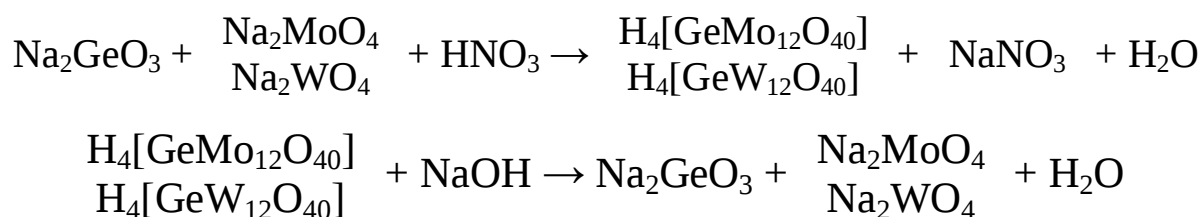
2г. Образование сульфидов и тиосолей Ge^{+4} и Sn^{+4} . Поскольку Pb^{+4} окисляет сульфид-ион, то он не образует дисульфида и тиосолей. По химическому поведению сульфиды и тиосоли Ge^{+4} и Sn^{+4} подобны сульфидам и тиосолям Mo^{+6} и W^{+6} .



Тиосоли при действии кислот разлагаются:

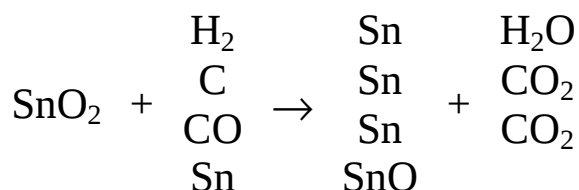
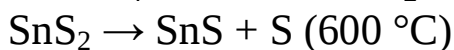
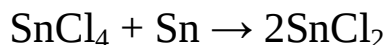
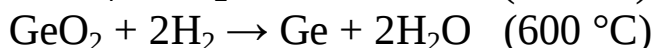
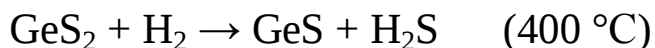


2д. Образование гетерополисоединений германия (+4) происходит при добавлении кислот к смеси солей. Гетерополисоединения представляют собой легкоплавкие кристаллы, реагирующие со щелочами с образованием исходных солей.

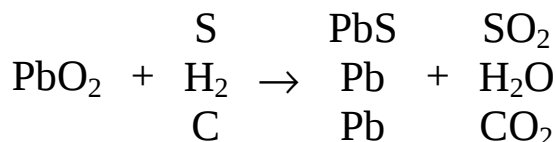
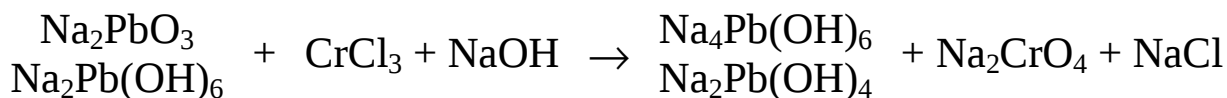
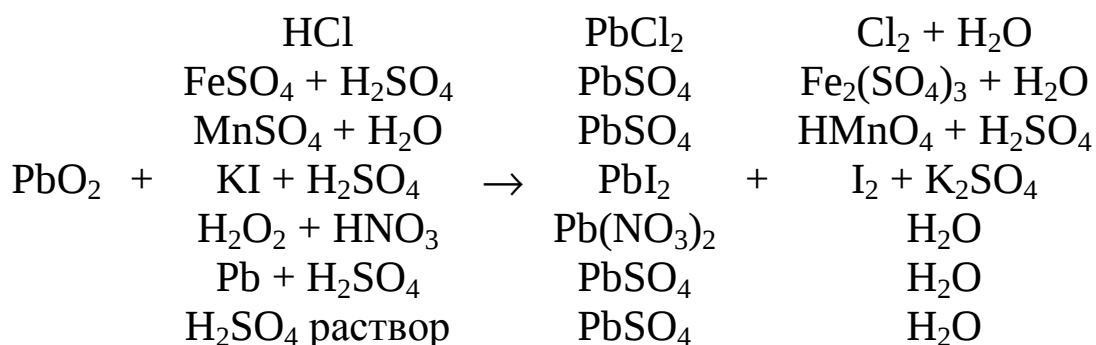


2. Окислительно-восстановительные превращения

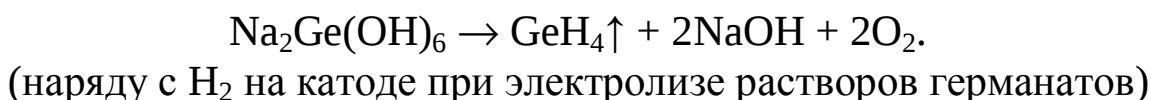
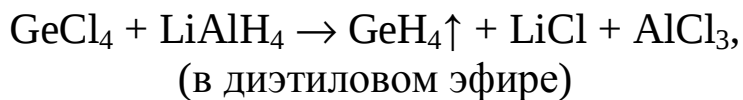
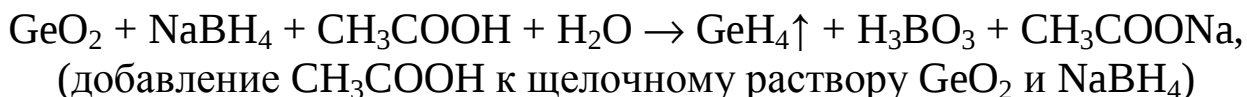
2а. Соединения Ge^{+4} и Sn^{+4} не проявляют выраженных окислительных свойств, но способны восстанавливаться при повышенной температуре или в водном растворе под действием сильных восстановителей.



2б. Соединения Pb^{+4} – сильные окислители. При восстановлении в водном растворе образуют производные Pb^{+2} , в твердом состоянии при нагревании превращаются в металлический свинец или соединения Pb^{+2} .



2в. Восстановление до гидридов.



Применение

GeO_2 – компонент стекол, обладающих высокими показателями преломления и прозрачных в инфракрасной области спектра. Катализатор в органическом синтезе.

MgGeO_3 – люминофор в ртутных лампах.

GeCl_4 – исходное вещество для получения германия и GeO_2 .

SnO_2 – компонент керамики, эмалей, прозрачных или матовых стекол, химически стойкого стекла.

SnCl_4 – реагент для удаления Sn при утилизации консервных банок (превращается в SnCl_2 , который переводится в водный раствор для последующего вытеснения олова цинком). Катализатор полимеризации и электрофильного замещения. Реагент для выделения Rb и Cs в виде Rb_2SnCl_6 и Cs_2SnCl_6 при выделении рубидия и цезия из природного сырья.

SnS_2 – золотистый пигмент в живописи, при «золочении» гипса, краска, стойкая в атмосфере сероводорода («сусальное золото»).

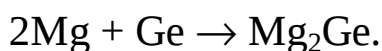
PbO_2 – изготовление пластин аккумуляторов, окислитель в синтезах, компонент активной массы спичек.

Гидриды и интерметаллические соединения Ge, Sn, Pb

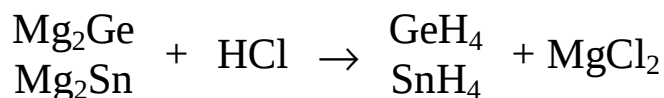
Mg_2Ge димагний-германий	Mg_2Sn димагний-олово	Mg_2Pb димагний-свинец
GeH_4 герман	SnH_4 станнан	PbH_4 плюмбан
относительно устойчив	неустойчив	неустойчив, существование сомнительно

Получение

1. Интерметаллические соединения получают взаимодействием простых веществ с металлами:



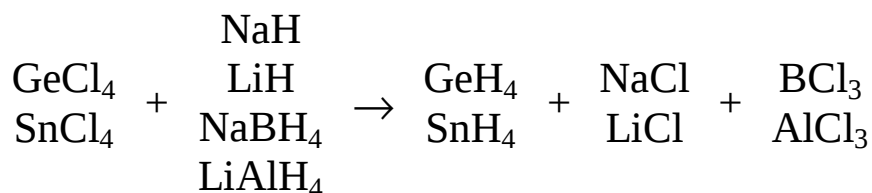
2. Действие кислот на интерметаллические соединения приводит к гидридам:



Для повышения выхода гидридов вместо водного раствора соляной кислоты используют его аммиачный аналог – раствор хлорида или бромиды аммония в жидком аммиаке:



3. Восстановление безводных галогенидов мышьяка и сурьмы бинарными ионными или комплексными гидридами в неводных растворах.



4. Восстановление других соединений германия (см. химические свойства соединений Ge^{+4}).

Строение

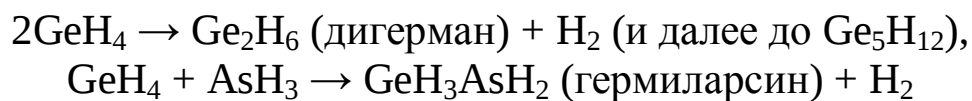
Молекулы тетраэдрической формы.

Химические свойства

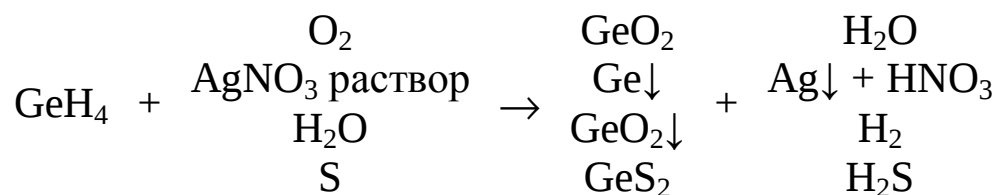
1. Термическое разложение. Образуются простые вещества.



2. Полимеризация в низкотемпературной плазме.



3. Сильные восстановительные свойства. Продуктами окисления являются простые вещества или производные в состоянии окисления (+4).



Применение

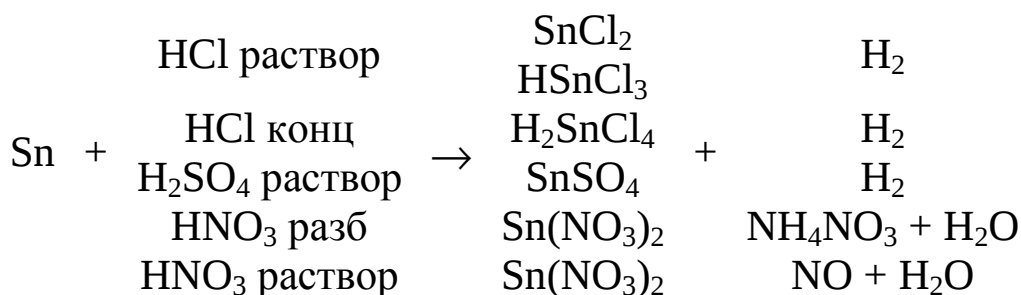
Гидриды подвергают глубокой очистке дистиляционными методами. Далее из них получают высокочистые простые вещества по реакции термического разложения или высокочистые оксиды окислением кислородом.

Соединения Ge, Sn, Pb (+2)

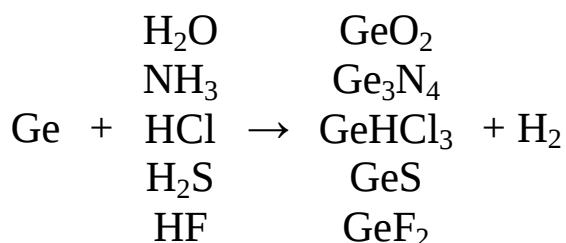
Получение

1. Действие неметаллов на простые вещества. Способ наиболее пригоден для получения соединений Pb^{+2} (см. химические свойства простых веществ).

2. Действие кислот или щелочей на металлическое олово.



3. Действие летучих водородных соединений неметаллов на германий:



4. Восстановление соединений Ge, Sn, Pb (+4).

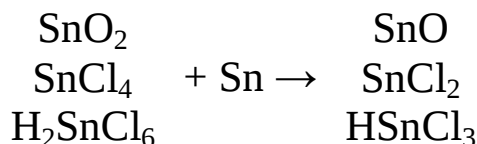
Восстановление дисульфида германия водородом при нагревании приводит к моносulfиду, в то время как тетрахлорид германия в этих условиях превращается в простое вещество.



В солянокислых водных растворах восстановление германия (+4) приводит как правило к производным германия (+2).



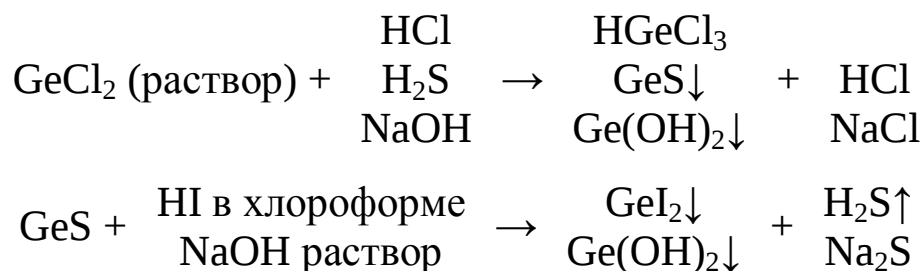
Для получения производных олова (+2) во избежание образования металла рекомендуются применять мягкие восстановители. Универсальным из них можно считать простое вещество олово. Образованию соединений олова (+2) благоприятствует проведение восстановления в кислом водном растворе.



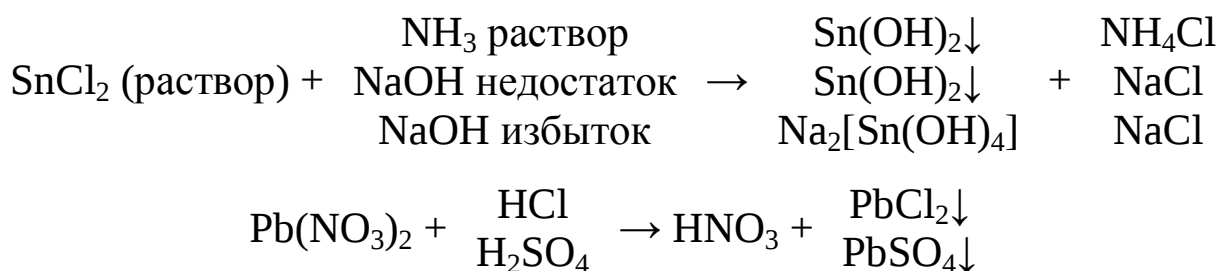
Для Pb^{+4} восстановление обычно и заканчивается на стадии Pb^{+2} (см. химические свойства соединений Pb^{+4}).

5. Обменные реакции.

Для получения соединений Ge^{+2} можно использовать небольшое число реакций.



Для получения соединений Sn^{+2} , Pb^{+2} обменные реакции применяют чаще, чем для Ge^{+2} .



Физические свойства

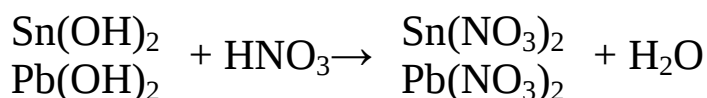
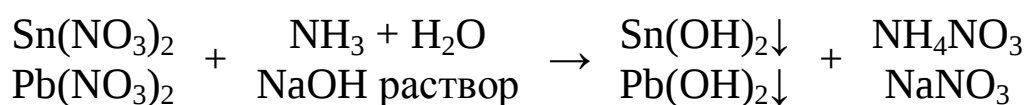
Твердые вещества, наиболее характерны для олова и свинца. Для свинца много малорастворимых солей (галогениды, сульфат, фосфат, бромат, иодат, азид, сульфид, основной карбонат, хромат, молибдат, вольфрамат).

Химические свойства

1. Обменные реакции.

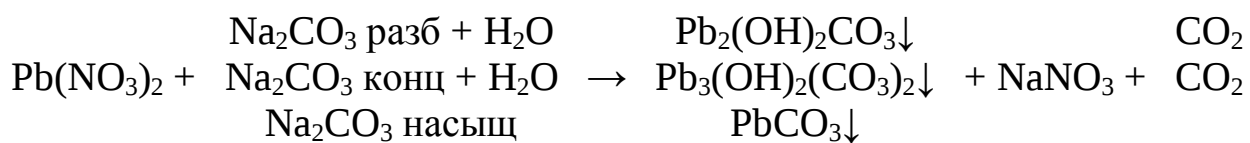
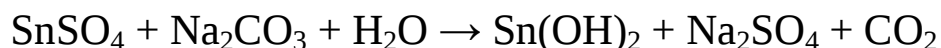
Для Ge^{+2} они представлены выше (см. получение соединений Ge^{+2}). Для Sn^{+2} и Pb^{+2} характерны многочисленные обменные процессы.

1а. Гидроксиды $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ осаждаются из растворов солей щелочами или аммиаком, растворяются в растворах кислот, щелочей и не растворяются в NH_3 .

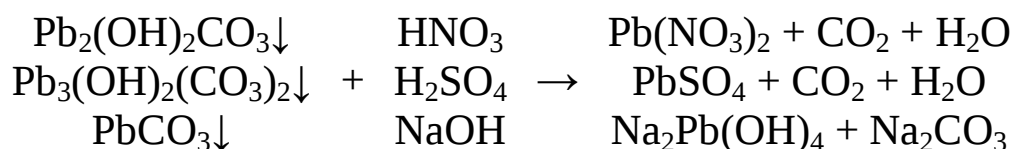


1б. Осаждение PbX_2 , PbSO_4 , PbS , $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, PbCrO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 действием солей.

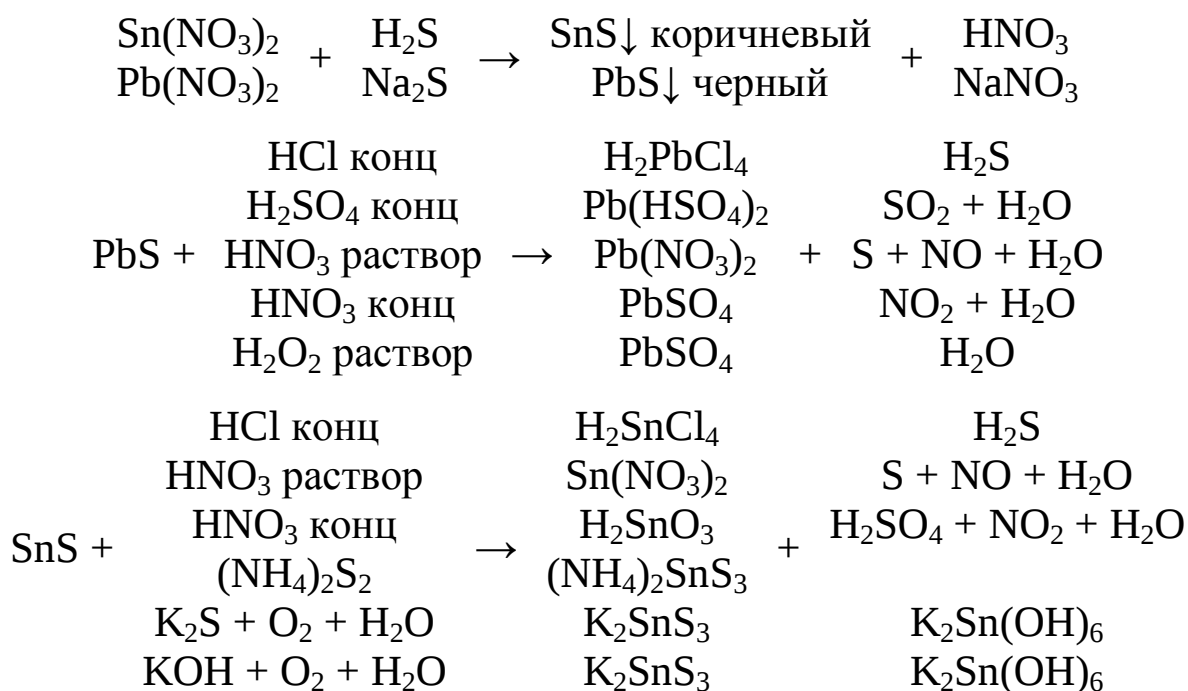
1в. Осаждение карбонатом натрия. Олово (+2) превращается в гидроксид, свинец (+2) – в основные или среднюю соль.



Осадки среднего и основных карбонатов свинца растворимы в кислотах и щелочах.



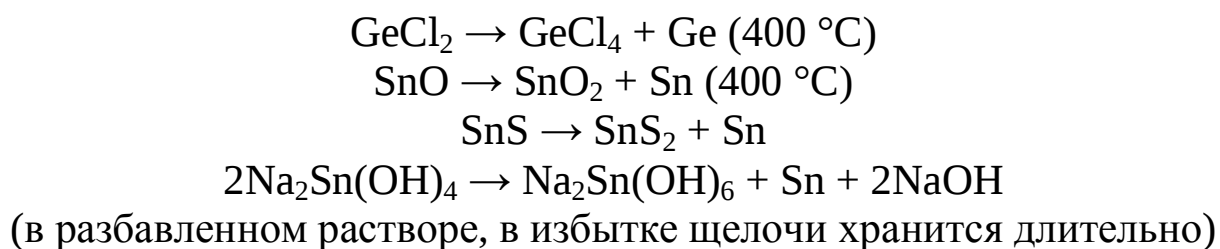
1г. Осаждение и растворение сульфидов.



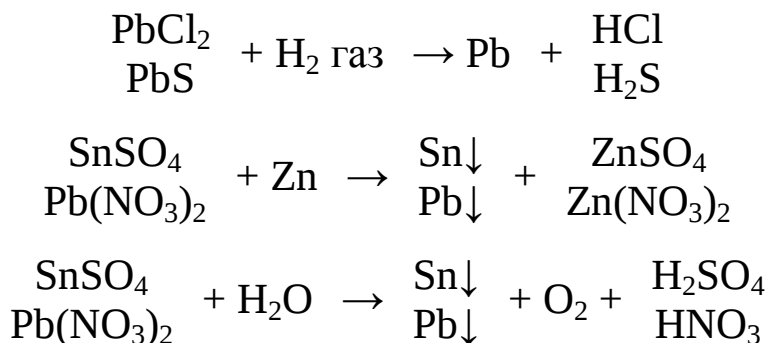
1д. Образование комплексов. Характерно для Sn^{+2} . Получены и исследованы $\text{Na}_2\text{Sn(OH)}_4$, Na_2SnCl_4 , Na_4SnCl_6 .

2. Окислительно-восстановительные реакции

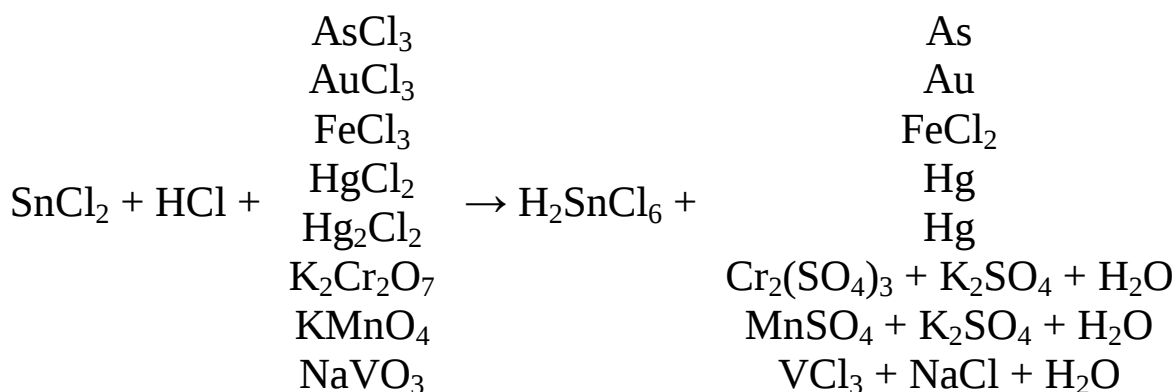
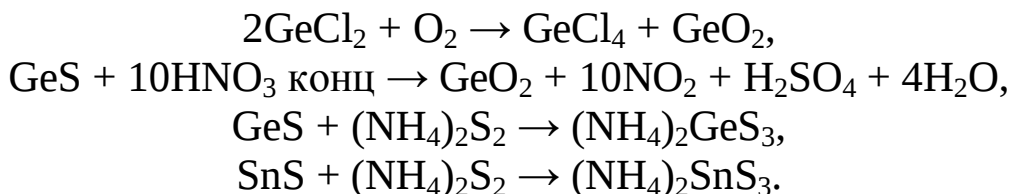
2а. Диспропорционирование. Характерно для соединений Ge^{+2} и Sn^{+2} при отсутствии окислителей или восстановителей.



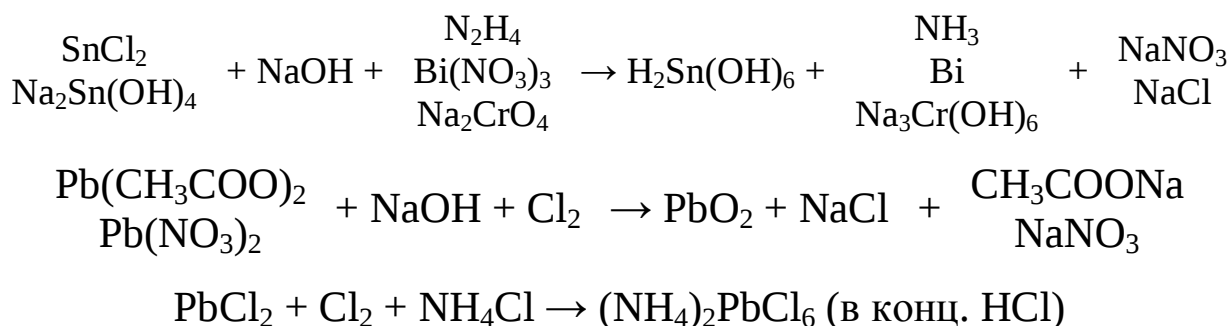
2б. Восстановление до простых веществ водородом при нагревании, вытеснение металлами или электролизом из раствора.



2в. Окисление до состояния окисления (+4) легко протекает для германия и олова (+2), трудно протекает для свинца (+2).



В щелочной среде Sn^{+2} – очень сильный восстановитель, тогда как Pb^{+2} окисляется трудно, обычно в щелочных средах или в кислой среде в присутствии подходящего лиганда.



Применение

SnCl_2 –восстановитель в лабораторной практике, получение органических красителей, протрава при крашении тканей, производство нефтяных масел.

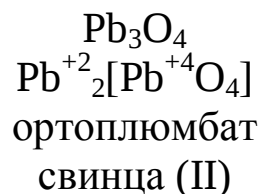
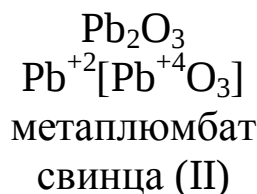
PbO – компонент стекол, отличающихся высокими показателями преломления и легкоплавкостью, изготовление глазурей, красок для живописи, замазки (с глицерином 5 : 1) для металла, стекла и камня.

PbS – полупроводниковый материал.

PbSO_4 – стабилизатор пластмасс.

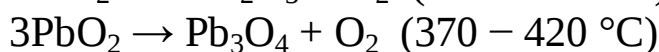
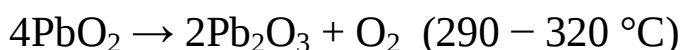
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ – инициирующее взрывчатое вещество.
 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ – пигмент белого цвета, свинцовые белила.
 PbCrO_4 – пигмент в живописи.
 PbO , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – синтез других соединений Рb.
 $\text{Pb}(\text{OSCOCH}_3)_2$ – свинцовые примочки в медицине.

Соединения свинца в нескольких состояниях окисления

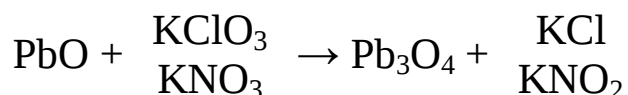
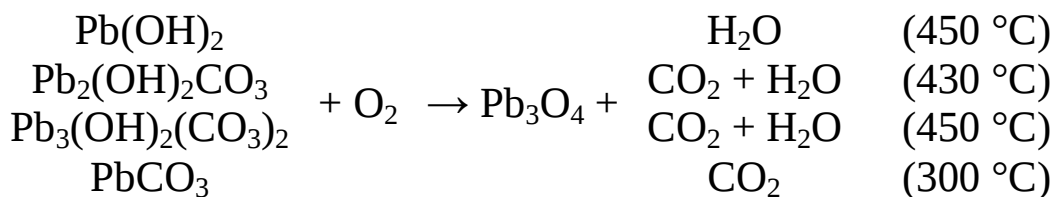


Получение

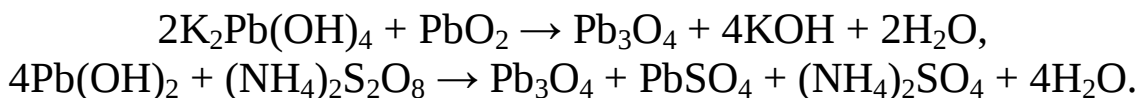
1. Термическое разложение диоксида свинца.



2. Окисление соединений Pb^{+2} при нагревании на воздухе или с солями-окислителями.

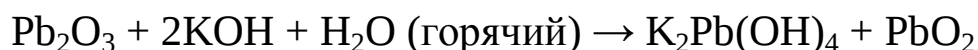
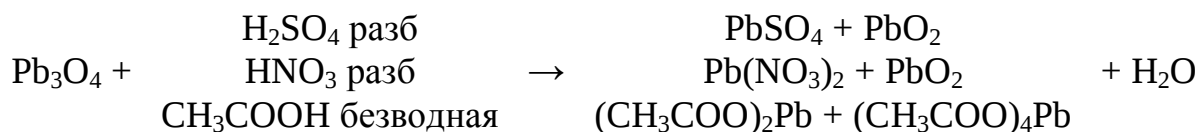


3. Окисление соединений Pb^{+2} в водных растворах.

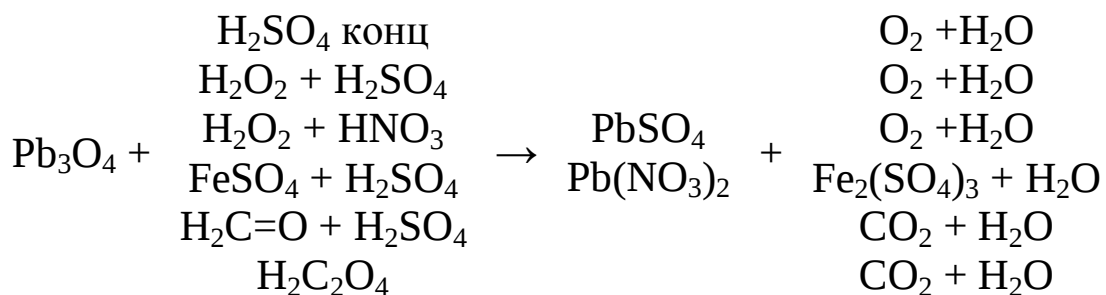


Химические свойства

1. Обменные реакции. Они указывают на присутствие в этих соединениях атомов Pb^{+4} и Pb^{+2} .



2. Окислительные свойства за счет Pb^{+4} .



Применение

Pb_3O_4 – получение хрусталя, глазури, эмалей, оранжево-красный пигмент в масляных красках, обладающий антикоррозионными свойствами, получение олифы из льняного масла.

ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

Составитель:
Алексей Алексеевич Сибиркин

Конспект лекций по курсу неорганической химии