

# IL GRUPPO IVA: C, Si, Ge, Sn, Pb

**Periodic Table of the Elements**

1 IA 11A																	18 VIII A 8A
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown

## GRUPPO IVA: SCOPERTA

- C:** Usato dalla preistoria, riconosciuto come elemento nel XVIII secolo da Lavoisier.  
Anche la differenza grafite/diamante emerse nel XVIII secolo.  
1827: sintesi del sale di Zeise,  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ , primo composto organometallico con legante insaturo.  
Il nome fu proposto da Lavoisier, dal latino *carbo* (carbone).
- Si:** Usato dalla preistoria; il nome deriva dal latino *silex* (selce, roccia sedimentaria composta quasi esclusivamente di silice,  $SiO_2$ ).  
Isolato da Berzelius nel 1823 per riduzione di  $K_2SiF_6$  con K fuso.
- Ge:** Predetto da Mendeleev come *eka-silicio* nel 1871.  
Scoperto nel 1886 da Winkler, chimico tedesco, nel minerale *argyrodite*,  $Ag_8GeS_6$ .
- Sn e Pb:** Metalli usati fin dall'antichità.  
I nomi derivano dal latino *stannum* e *plumbum*.

## GRUPPO IVA: ABBONDANZA

- C:** Presente \* allo stato elementare come grafite o diamante.  
\* nei composti: *carbonati* ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ...)  
*idrocarburi* (metano, petroli...)  
 $\text{CO}_2$  nell'atmosfera
- Si:** È il secondo elemento sulla crosta terrestre (28%) dopo l'ossigeno.  
Presente in svariati silicati e nel quarzo ( $\text{SiO}_2$ ).
- Ge, Sn e Pb:** Rari ( $\sim 10^{-3}\%$ ).
- Ge:** Contenuto in alcuni minerali dello zinco e nelle ceneri del carbone.
- Sn:**  $\text{SnO}_2$ , *cassiterite*, presente nei graniti, nella sabbia, nella argilla.
- Pb:**  $\text{PbS}$ , *galena*;  $\text{PbSO}_4$ , *anglesite*;  $\text{PbCO}_3$ , *cerussite*.

## GRUPPO IVA: CARBONIO

Presenta 3 isotopi:  $^{12}\text{C}$  (98,89%),  $^{13}\text{C}$  (1,11%),  $^{14}\text{C}$  (tracce,  $t_{1/2} = 5730$  anni).

Configurazione:  $2s^2 2p^2$ ,  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$

È l'elemento che forma il maggior numero di composti (mediante legami C-E, con E = H, O, N, S, X, M).

È l'elemento che dà maggiormente catenazione con se stesso, mediante formazione di legami C-C, C=C, C≡C (elevata energia di legame C-C: 356 kJ/mol).

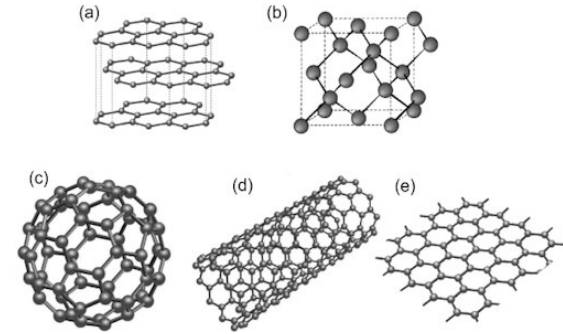
Non è noto lo ione  $\text{C}^{4+}$ , mentre lo è lo **ione  $\text{C}^{4-}$**  (carburi). Sono noti cationi, anioni e radicali del carbonio come intermedi nelle reazioni organiche (carbocationi, *e.g.*  $\text{Ph}_3\text{C}^+$ ; carbanioni, *e.g.*  $\text{R}_2\text{CH}^-$ ).

Valenza (II): è riscontrata nei carbeni  $:\text{CR}_1\text{R}_2$

# CARBONIO: ALLOTROPI

Sono noti diversi allotropi del carbonio:

a) grafite, b) diamante, c) fullerene, d) nanotubi, e) grafene...



Il diamante ( $d = 3,51 \text{ g/cm}^3$ ) è più denso della grafite ( $d = 2,22 \text{ g/cm}^3$ ) ed è pertanto favorito alle alte pressioni.

A temperatura e pressione ambiente la trasformazione del diamante in grafite è spontanea ( $\Delta G^\circ = -2,90 \text{ kJ/mol}$ ), MA la velocità di conversione è molto bassa.

La conversione da grafite a diamante avviene solo a 3000 K e 125 kbar, in presenza di catalizzatori (Ni, Fe, Cr, Pt): il metallo fonde e forma un ossido, che scioglie la grafite, la quale ricristallizza sotto forma di diamante (meno solubile).

Depositando atomi di C vaporizzato (prodotto per pirolisi di metano,  $\text{CH}_4$ ) su una superficie calda si possono formare cristalli microscopici di diamante misti a grafite. Ipotesi: l'idrogeno atomico che si forma favorisce il diamante rispetto alla grafite, forse perché reagisce con la grafite, a dare idrocarburi volatili, più velocemente che con il diamante.

# CARBONIO: DIAMANTE e GRAFITE

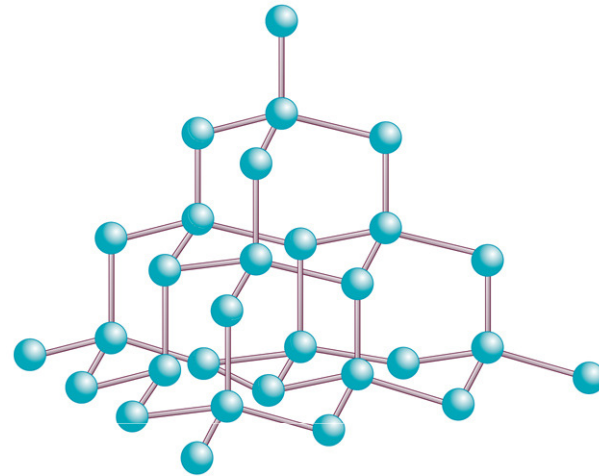
## Diamante:

Presenta struttura cristallina cubica, con gli atomi di C tetra-coordinati.

Solido tra i più duri conosciuti, abrasivo.

Poco reattivo (meno di grafite e  $C_{\text{amorfo}}$ ).

Brucia all'aria a 600-800 °C.



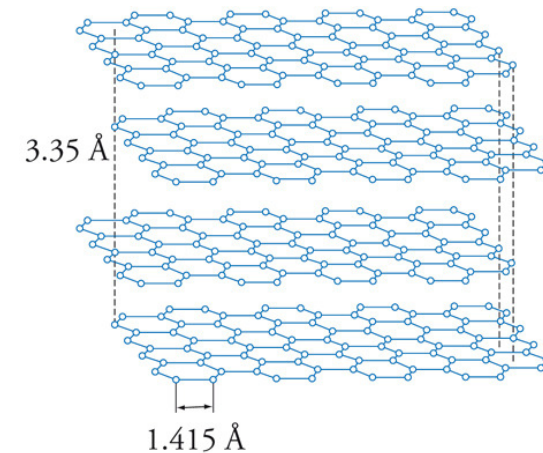
## Grafite:

Ha struttura esagonale a strati.

La distanza tra i piani, 3,35 Å, denota interazioni inter-planari deboli.

Ogni atomo è circondato da altri tre C; l'elettrone rimanente forma legami  $p_{\pi}-p_{\pi}$  con atomi adiacenti ( $d_{\text{C-C}}$  1,415 Å; ordine di legame *ca.* 1,33).

Conduce la corrente elettrica lungo i piani, ma non perpendicolarmente.



## CARBONIO: GRAFITE

È impiegata in acciaieria, in fonderia, nell'industria dei lubrificanti, per elettrodi... nonché nella produzione di fibre resistenti, per pirolisi a 1500 °C di polimeri organici (poliacrilonitrile, esteri poliacrilici, cellulosa): rinforza le fibre, pur mantenendole leggere.

Grafite artificiale: preparata per riscaldamento, a 2500 °C in forno elettrico per 24 h, del *coke* (ottenuto per riscaldamento, in assenza di aria, di carboni fossili o di residui delle distillazioni petrolifere. Utilizzato come combustibile e come riducente in metallurgia).

Il dibattito sulla natura del cosiddetto carbonio amorfo (oltre a carbone vegetale e carbone animale) è ancora aperto. Mostra elevata conducibilità elettrica ed elevata reattività. Assorbe facilmente gas e soluti (si ritiene che ciò sia dovuto all'ordine a corto raggio che lo caratterizza, a differenza della grafite).

## CARBONIO: COMPOSTI DELLA GRAFITE

Ne esistono due tipi: quelli che annullano la conducibilità elettrica (**A**) della grafite e quelli che la aumentano o la mantengono (**B**).

### **A**

# *ossido di grafite*,  $C_2O$ ; ottenuto trattando la grafite con forti ossidanti acquosi ( $HNO_3$  fumante,  $>68\%$  m/m). La distanza inter-planare aumenta a  $6,7 \text{ \AA}$ .

# *fluoruro di grafite*,  $CF_x$ ; ottenuto per azione di  $F_2$  sulla grafite ad alta temperatura. Lubrificante, resistente all'ossidazione all'aria a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**B**, composti di intercalazione della grafite o composti lamellari.

Ottenuti per intercalazione di atomi, ioni o molecole ( $M^I$ ,  $X_2$ ,  $X^-$ ,  $M_xO_y\dots$ ) tra gli strati.

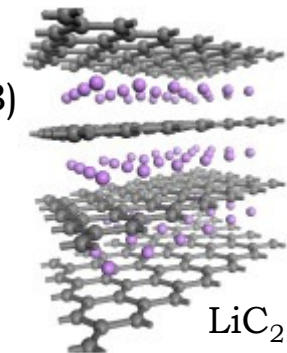
Preparati per contatto (vapori di K a  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  danno  $C_8K$ ) o per elettrolisi con anodo di grafite.

Hanno stechiometria non sempre definita.

Gli eventuali strati di grafite adiacenti divengono sovrapposti (AA, non più AB)

Conducono la corrente come i metalli (*e.g.*  $C_{gr}/AsF_5$  conducibilità  $>$  rame).

Decomposti violentemente dall'acqua, con sviluppo di idrogeno.



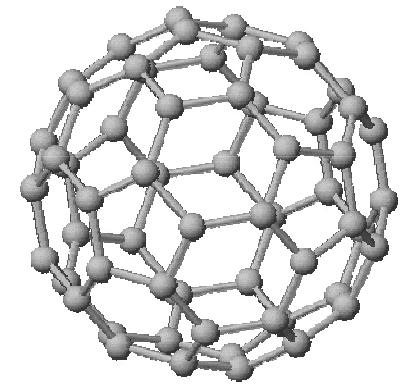
## CARBONIO: FULLERENI

### Fullerene, C<sub>60</sub>:

Scoperto nel 1985 dall'inglese Harold W. Kroto, chimico Premio Nobel per la Chimica nel 1996 assieme a Robert Curl e Richard Smalley, mentre conduceva esperimenti che simulano le reazioni chimiche nell'atmosfera delle stelle giganti rosse.

Ha la forma di un pallone da calcio, con alternanza di 12 pentagoni e 20 esagoni.

Il nome (*Buckminsterfullerene*) è un omaggio all'architetto americano Richard Buckminster Fuller, che progettava cupole geodetiche.



Proprietà dei fullereni: possono essere impiegati in chimica e tecnologia dei materiali (*e.g.* in elettronica, o come conduttori...).

Svantaggio: difficile ottenerli in quantità elevata.

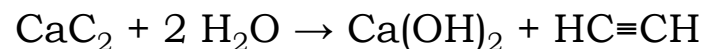
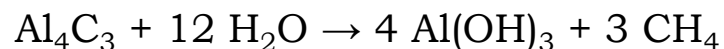
## COMPOSTI DEL CARBONIO: CARBURI

I **carburi** sono composti che contengono gli anioni  $\text{C}^{4-}$  o  $\text{C}_2^{2-}$ .

Si ottengono per interazione diretta ad alta T dell'elemento o dell'ossido con C.

Salini: formati dai metalli più elettropositivi ( $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ...).

Sono idrolizzati violentemente dall'acqua a dare idrocarburi:



Interstiziali: formati dai metalli di transizione; reticolo metallico con atomi di C negli interstizi (*e.g.* carburo di tungsteno). Estremamente duri, con alti punti di fusione ( $>3000$  °C), ottima conducibilità.

Covalenti: *E.g.* SiC,  $\text{B}_4\text{C}$ : molto duri, refrattari, inerti.

Ottenuti per riduzione degli ossidi con C in forno elettrico.

SiC (*carborundum*) ha una struttura simile al diamante, con Si e C circondati da altri quattro atomi in un reticolo. Estremamente duro, usato come abrasivo e per attrezzi da taglio.

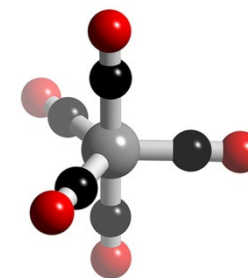
## COMPOSTI DEL CARBONIO: MONOSSIDO DI CARBONIO

A T e P ambiente, il monossido di carbonio, CO, è un gas ( $T_{\text{eb}} = -190 \text{ }^\circ\text{C}$ ) incolore, inodore, altamente tossico.

Si forma ogniqualvolta un composto contenente carbonio viene bruciato in difetto di ossigeno, *e.g.* C usato nei processi di riduzione; gas di scarico delle auto; combustione parziale di idrocarburi.

Industrialmente viene prodotto in larga scala durante la sintesi dell'idrogeno: *gas di sintesi*. Ottenuto anche per disidratazione dell'acido formico (HCOOH) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

È una base di Lewis debole e coordina i metalli di transizione (Fe, Ni, Pd) mediante l'atomo di carbonio. Si parla di composti carbonilici.



Ferro penta-carbonile

Tossicità: deriva dalla possibilità di legarsi al ferro dell'emoglobina.

La molecola di CO è isoelettronica a  $\text{N}_2$  e presenta proprietà fisiche simili ( $T_{\text{fus}}$ ,  $T_{\text{eb}}$ ).

Tuttavia, CO è molto più reattivo di  $\text{N}_2$ . Per esempio si combina direttamente con gli alogeni:



## COMPOSTI DEL CARBONIO: DIOSSIDO DI CARBONIO

Gassoso a T e P ambiente, è un componente minore dell'atmosfera (~300 ppm).

Prodotto in elevate quantità nelle ossidazioni in presenza di un eccesso di ossigeno, *e.g.* processi fermentativi, calcinazione dei carbonati, combustioni del carbonio e dei suoi composti.

Preparato in laboratorio dai carbonati per attacco con acidi forti o per decomposizione termica. Spesso impiegato come refrigerante (ghiaccio secco) allo stato solido (-78 °C).

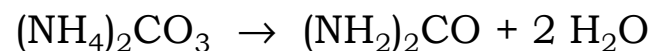
In soluzione acquosa:  $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$   $K_1 \approx 4,16 \times 10^{-7} \text{ M}$

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$   $K_2 \approx 4,84 \times 10^{-11} \text{ M}$

I carbonati sono ottenuti gorgogliando  $\text{CO}_2$  in una soluzione acquosa basica. Il passaggio di ulteriore  $\text{CO}_2$  genera ioni  $\text{HCO}_3^-$ :

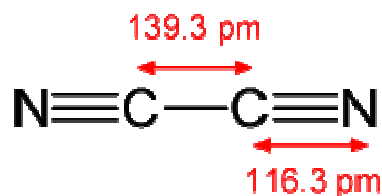
$$2 \text{OH}^- + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{ulteriore } \text{CO}_2} 2 \text{HCO}_3^-$$

Importanza economica: produzione di carbonato d'ammonio, convertito ad alta T in urea (reagente chimico e fertilizzante):

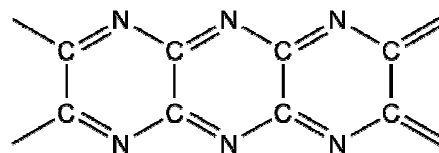


## COMPOSTI DEL CARBONIO CON LEGAMI C-N: CIANOGENO

Il **cianogeno**,  $(\text{CN})_2$ , è un gas infiammabile ( $T_{\text{eb}} = -21 \text{ }^\circ\text{C}$ ), abbastanza stabile a T ambiente. A T elevate (400-500  $^\circ\text{C}$ ) polimerizza a dare il cosiddetto paracianogeno, solido bianco:



Cianogeno



Paracianogeno

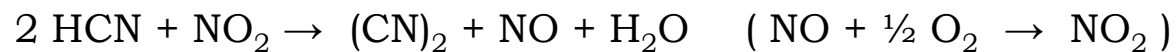
COMPORAMENTO (analogo a quello degli alogeni):

- ❑ Disproporzionamento in ambiente basico:

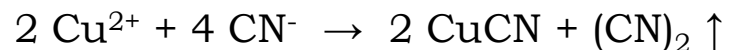


PREPARAZIONE:

- ❑ Ossidazione catalitica di HCN con  $\text{NO}_2$  in fase gassosa



- ❑ Ossidazione di cianuri in ambiente acquoso con  $\text{Cu}^{2+}$

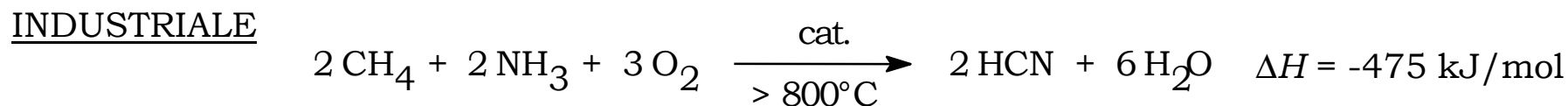


## COMPOSTI DEL CARBONIO CON LEGAMI C-N: ACIDO CIANIDRICO

L'**acido cianidrico**, **HCN**, è un liquido incolore a T e P ambiente, molto tossico; si libera quando i cianuri vengono trattati con acidi (o con acqua).

Allo *stato gassoso* è una sostanza molecolare covalente.  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

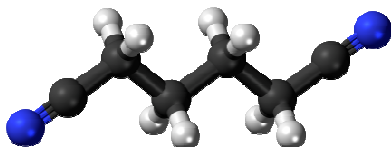
Allo *stato liquido* puro ( $T_{\text{eb}} = 26\text{ }^\circ\text{C}$ ) è instabile e tende a polimerizzare. Dissocia parzialmente in ambiente acquoso ( $K_{\text{a}} = 7,2 \times 10^{-10}\text{ M}$ ).



### IMPIEGHI INDUSTRIALI:

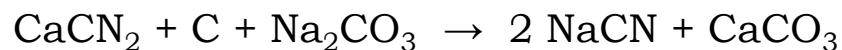
❑ Intermedio nella sintesi di polimeri comuni (e.g. polimetilmetacrilato, PMMA, noto come plexiglas).

❑ Somma a olefine per dare nitrili (e.g. somma al butadiene a dare adiponitrile, intermedio nella produzione del nylon):

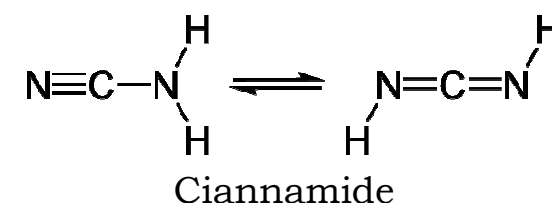


## COMPOSTI DEL CARBONIO CON LEGAMI C-N: CIANURI

Il cianuro più utilizzato è **NaCN**, ottenuto per fusione della cianammide di calcio con carbone e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



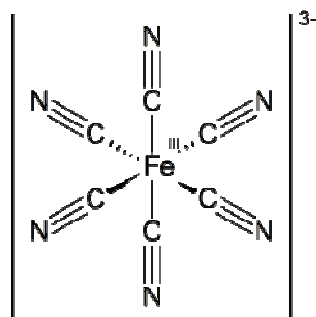
$\text{CaCN}_2$  viene prodotta da:  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} \text{CaCN}_2 + \text{C}$



Lo ione lineare  $[\text{NCN}]^{2-}$  è isoelettronico e isostrutturale a  $\text{CO}_2$ .

Lo ione cianuro si lega anche ai metalli di transizione a dare complessi (e.g.  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,

$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ):

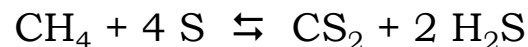


Solubilità: solubili quelli dei metalli elettropositivi; insolubili quelli di  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{I}}$

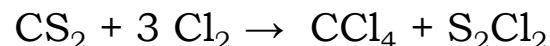
## COMPOSTI DEL CARBONIO: BISOLFURO

Il **bisolfuro di carbonio**, **CS<sub>2</sub>**, è un liquido ( $T_{\text{eb}} = 46 \text{ }^\circ\text{C}$ ) di colore giallo pallido, molto tossico, infiammabile.

Preparato per interazione di metano e zolfo su catalizzatori a base di allumina o silice:



Usato industrialmente per la produzione di tetracloruro di carbonio, CCl<sub>4</sub>:



## COMPOSTI DEL CARBONIO CON ALOGENI

**CX<sub>4</sub>**: la stabilità decresce da CF<sub>4</sub> ( $\Delta G_f^\circ = -879 \text{ kJ/mol}$ ) a CBr<sub>4</sub> ( $\Delta G_f^\circ = +47.7 \text{ kJ/mol}$ ).

Tutti i CX<sub>4</sub> sono instabili all'idrolisi:  $\text{CX}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{HX}$

La reazione per X = F è assai lenta: perciò i polimeri fluoro-carbonio come il poli(tetrafluoroetilene) (Teflon) sono resistenti all'attacco dell'acqua.

## Si, Ge, Sn, Pb: PREPARAZIONE

- Si** Riduzione di  $\text{SiO}_2$  con carbone (in eccesso di  $\text{SiO}_2$ ).  
Purificazione: conversione in  $\text{SiCl}_4$ , distillato e ridotto con Zn o Mg.  
Si ottiene silicio spugnoso, fuso in cilindri e successivamente purificato per raffinamento a zona a dare Si ultrapuro (per transistor).
- Ge** Riduzione di  $\text{GeO}_2$  con C.
- Sn** Riduzione degli ossidi o dei solfuri con C.
- Pb**  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow$  riduzione con carbone a dare  $\text{Pb}_{(l)} + \text{CO}$ .

## Si, Ge, Sn, Pb: PROPRIETÀ

- # Minor tendenza alla catenazione rispetto a C:  
minor forza del legame E-E: C-C, 365 kJ/mol; Si-Si, 210 kJ/mol; Ge-Ge, 190 kJ/mol.
- # Legami  $p_\pi-p_\pi$ : non sono stabili (e.g.  $\text{CO}_2 \neq \text{SiO}_2$ , in cui vi sono tetraedri  $\text{SiO}_4$ ).
- # Possibilità di usare gli orbitali  $d$  (e.g. legami  $d_\pi-p_\pi$  come in Si-O, Si-N).

## Si, Ge, Sn, Pb: PROPRIETÀ e REATTIVITÀ

# Ge, Sn e Pb sono metallici, con stato bivalente sempre più importante.

*E.g.:*  $ECl_2 + Cl_2 \rightarrow ECl_4$     velocissima con Ge;  
lenta con Sn;  
solo in condizioni drastiche con Pb.

# Sn, due forme allotropiche: Sn- $\alpha$ , grigio; analogo al diamante, non metallo.

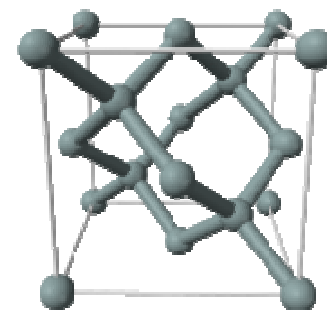
Sn- $\beta$ , bianco; metallico.

la  $T_{trans}$  è 18 °C (Sn- $\alpha$  stabile a basse T).

**Si:**        Poco reattivo (isostrutturale al diamante).  
Attaccato da alogeni a dare  $SiX_4$  e da alcoli (a dare silicati).  
Non attaccato dagli acidi, eccetto HF.

**Ge:**        Più reattivo; solubile negli acidi forti concentrati.

**Sn, Pb:**   Si sciolgono in molti acidi; Pb non si scioglie in  $H_2SO_4$  diluito e HCl concentrato.  
Attaccati dagli alogeni.  
Attaccati dagli alcoli - lentamente a freddo, rapidamente a caldo.

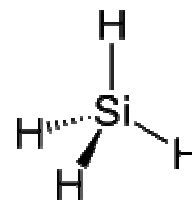


## Si, Ge, Sn, Pb: IDRURI

Sono gas incolori, di formula generale  $\mathbf{EH}_4$ . La stabilità decresce scendendo nel gruppo.

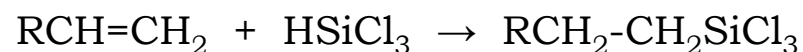
I **silani**, da  $\mathbf{SiH}_4$  a  $\mathbf{Si}_{10}\mathbf{H}_{22}$ , sono facilmente idrolizzati dalle basi; hanno carattere riducente.

**SiH<sub>4</sub>, monosilano.** Si infiamma spontaneamente all'aria.

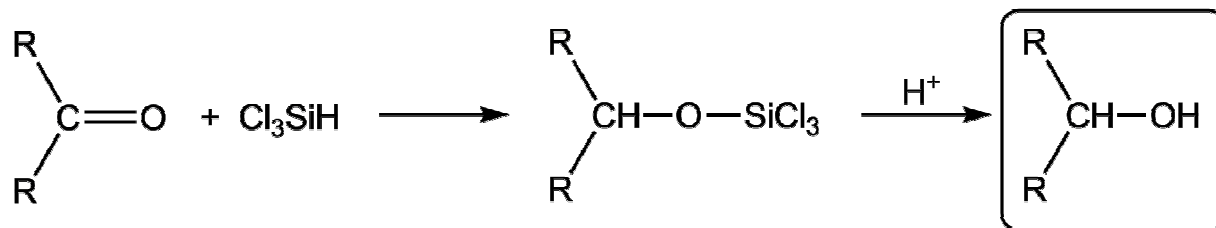


È il precursore per preparare i **clorosilani**,  $\mathbf{H}_x\mathbf{SiCl}_{4-x}$ , utilizzati per

# reazione di idrosililazione di olefine, a dare alchil-silani:



# reazione di riduzione del carbonile:



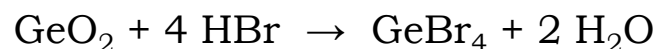
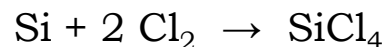
## Si, Ge, Sn, Pb: ALOGENURI

Esistono tutti gli **alogenuri EX<sub>4</sub>** tranne PbI<sub>4</sub>, poiché lo ione Pb<sup>4+</sup> ossida lo ione ioduro.

Anche PbBr<sub>4</sub> è termodinamicamente molto instabile.

### SINTESI:

Alogenazione diretta a caldo:



### PROPRIETÀ:

# Si idrolizzano in acqua a dare ossidi idrati:  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4 \text{HCl}$

# Sono solubili in acido cloridrico concentrato a dare lo ione complesso  $\text{ECl}_6^{2-}$  (E = Sn, Pb).

# SiCl<sub>4</sub>: idrolizzato violentemente dall'acqua, fino a Si(OH)<sub>4</sub>, al contrario di CCl<sub>4</sub> (inerte in acqua per stabilità cinetica): nell'idrolisi di SiCl<sub>4</sub> è coinvolta la donazione di un doppietto dell'ossigeno dell'acqua all'orbitale d del silicio, a dare un intermedio *penta*-coordinato (impossibile nel caso di C).

### IMPIEGHI:

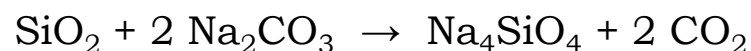
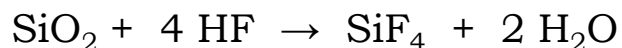
SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>: impiego nella sintesi di Si, Ge puri (riduzione con H<sub>2</sub>).

## SILICIO: COMPOSTI Si-O

**SiO<sub>2</sub>** è un polimero in cui Si ha geometria tetraedrica ed è legato a 4 atomi di ossigeno.

Esiste in diverse forme cristalline, che si distinguono per il modo di unirsi delle unità SiO<sub>2</sub>.

È chimicamente inerte, attaccato solo da HF, basi e carbonati basici:

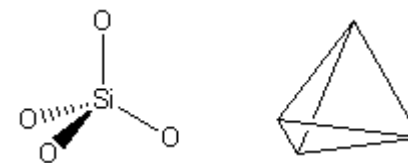


I **silicati**, minerali contenenti silicio e ossigeno, hanno come unità base l'anione SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

Sono i minerali più diffusi sulla Terra (costituiscono, nelle diverse forme in cui si presentano - rocce magmatiche, sedimentarie, metamorfiche - più del 90% della crosta terrestre).

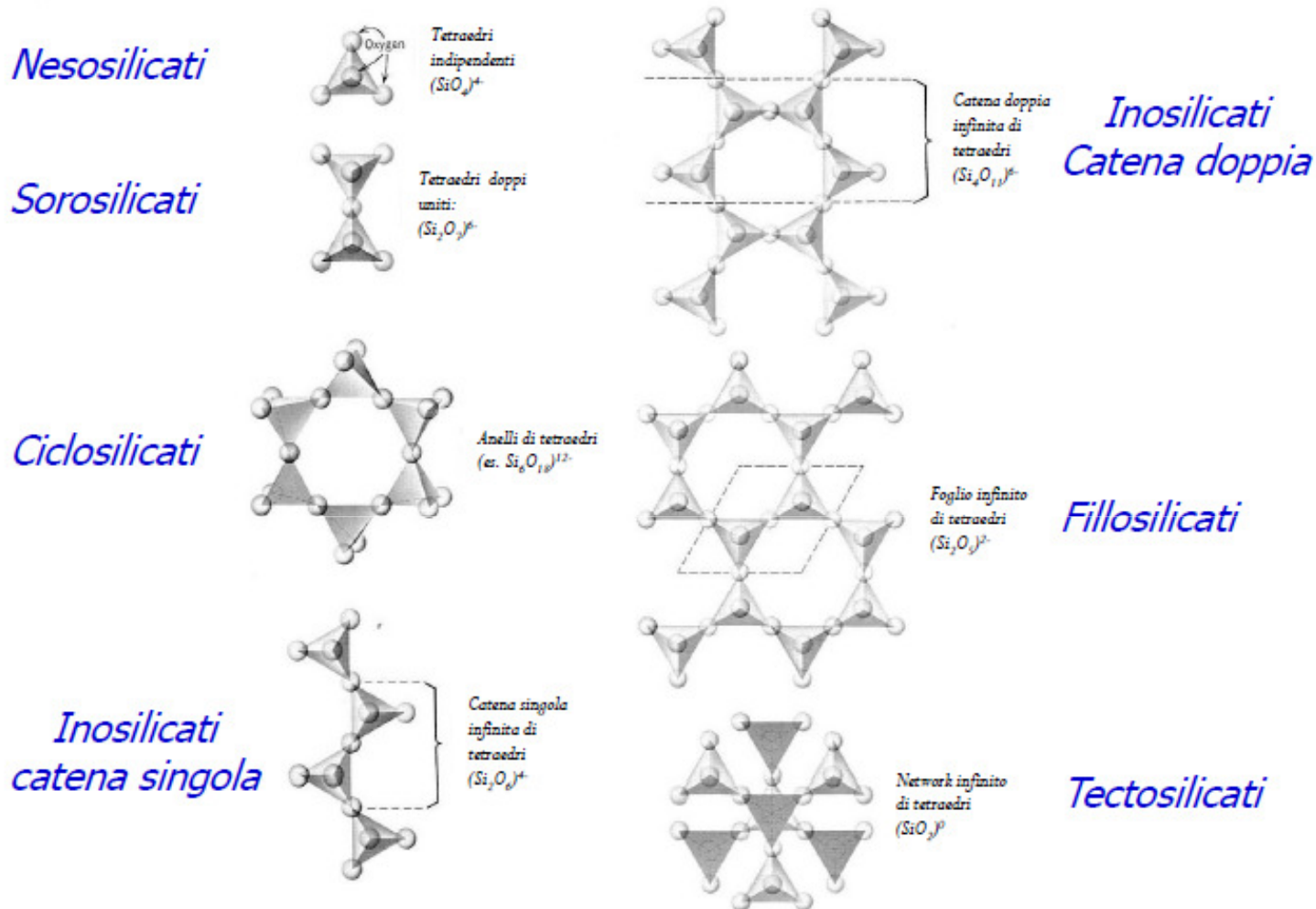
Nella grande maggioranza dei silicati, Si ha coordinazione tetraedrica.

Le strutture si visualizzano meglio rappresentando l'unità SiO<sub>4</sub> come un tetraedro. In generale, i tetraedri condividono i vertici; più raramente, gli spigoli o le facce.



Gli ossigeni terminali possiedono carica negativa, quelli a ponte sono neutri. Le cariche negative sono compensate dai cationi. Spesso sono compresenti ioni differenti di dimensioni simili (e.g. Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>).

# SILICIO: COMPOSTI Si-O

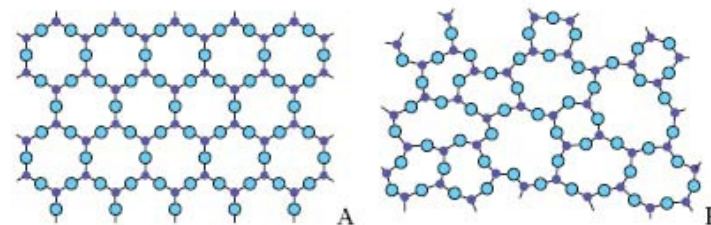


## Vetri:

sono silicati amorfi di Ca, Na, K. Preparati per fusione di SiO<sub>2</sub> con CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## SILICIO: COMPOSTI Si-O

La silice e molti silicati (A) cristallizzano lentamente. Raffreddando a velocità appropriata, si possono ottenere solidi amorfi, i cosiddetti **vetri di silice** (B).



Come nei liquidi, la struttura dei solidi amorfi è ordinata entro distanze di pochi intervalli interatomici. A differenza dei liquidi, però, la loro viscosità è elevatissima, e sotto molti aspetti essi si comportano come solidi.

La composizione dei vetri di silice incide fortemente sulle loro proprietà fisiche. I responsabili della rigidità dell'intelaiatura sono i ponti Si-O-Si. Quando si incorporano ossidi basici come  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ , essi trasformano i ponti Si-O-Si in gruppi Si-O terminali, abbassando con ciò la temperatura di rammollimento.

Nota: il punto di rammollimento è lo stato termodinamico (rappresentato da determinate condizioni di temperatura e pressione) in corrispondenza del quale un materiale che non abbia un punto di fusione definito (*e.g.* lega metallica o materiale plastico) comincia a modificare il proprio stato di aggregazione da solido a fluido.

## Sn, Pb: OSSIDI

**$\text{SnO}_2$**  è anfotero;  **$\text{PbO}_2$**  leggermente basico (e ossidante).

**$\text{Pb}_3\text{O}_4$** , piombo rosso: ottenuto scaldando  $\text{PbO}_2$  e  $\text{PbO}$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Contiene Pb(II) e Pb(IV).

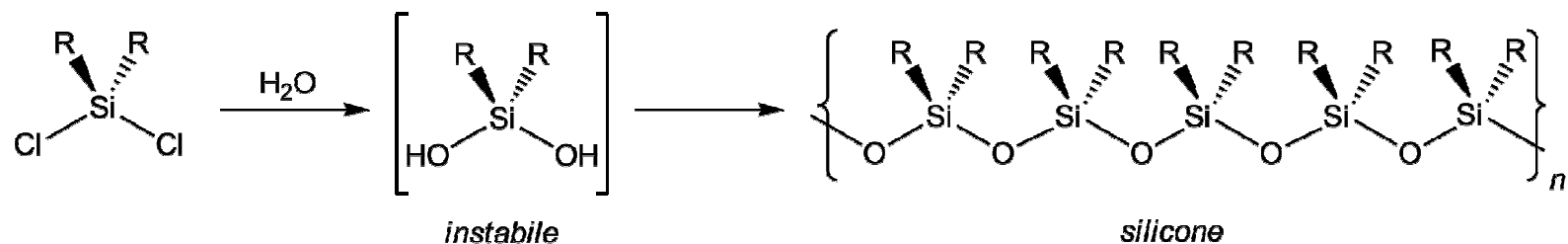
## SILICIO: COMPOSTI Si-C

I **siliconi** (o polisilossani) sono polimeri inorganici basati su una catena Si-O e gruppi funzionali organici (R) legati agli atomi di silicio. Il termine inizialmente indicava i composti aventi formula generica  $R_2Si=O$ , in analogia con i chetoni. Si riteneva che potessero essere isolati come composti monomerici; in realtà, l'unità monomerica  $(CH_3)_2Si=O$  è altamente reattiva, a differenza del corrispondente  $(CH_3)_2C=O$  (acetone). È preferibile (e più stabile) una struttura polimerica in cui siano presenti legami singoli Si-O.

Sono materiali robusti, resistenti alle alte temperature e all'idrolisi. Pertanto trovano largo impiego quali lubrificanti, sigillanti, lucidi per mobilia, in impianti medici, cosmetici, lenti a contatto...

Sono preparati a partire dal Processo Rochow:  $Si + 2 CH_3Cl \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} (CH_3)_2SiCl_2$

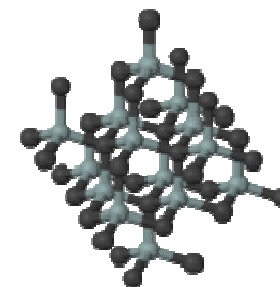
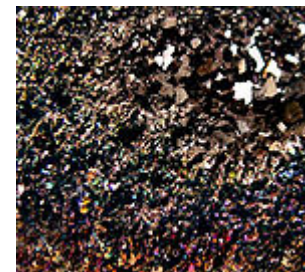
La successiva idrolisi dei dialchil clorosilani,  $R_2SiCl_2$ , genera i corrispondenti silan-dioli,  $R_2Si(OH)_2$ , instabili, che polimerizzano dando i siliconi:



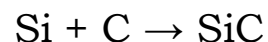
## SILICIO: COMPOSTI Si-C

### Carburo di silicio o carborundum, SiC

#### SINTESI:



L'eventuale silicio che si forma viene ulteriormente convertito in SiC dalla reazione:



#### PROPRIETÀ:

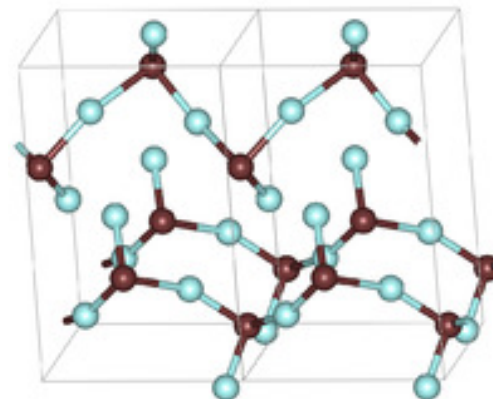
- ❑ Altissima stabilità termica ( $T_{\text{fus}}$  ca. 2700 °C).
- ❑ Resistenza agli acidi, grazie a uno strato superficiale di  $\text{SiO}_2$  che è ossidabile all'aria solo oltre i 1000 °C.
- ❑ Si ossida con NaOH:  $\text{SiC} + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- ❑ Viene attaccato da  $\text{Cl}_2$ .

## GRUPPO IVA: LO STATO DIVALENTE

**Si** Stato termodinamicamente instabile.

**Ge** Sono stabili gli alogenuri,  $\text{GeX}_2$ .

$\text{GeF}_2$  solido bianco, cristallino,  
struttura polimerica con ponti fluoruro.



**Sn** Sono stabili gli alogenuri,  $\text{SnX}_2$ .

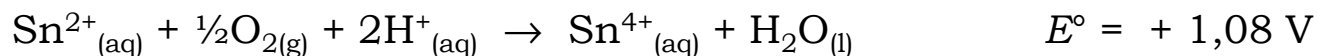
$\text{SnF}_2$ , poco solubile, usato nei dentifrici.

$\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  ottenuti per riscaldamento di Sn con HF o HCl anidri.

Solubili in un eccesso di ioni alogenuro:  $\text{SnF}_2 + \text{F}^- \rightarrow \text{SnF}_3^-$   $pK \approx 1$

$\text{SnCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_3^-$   $pK \approx 2$

I cloruri di Sn(II) vengono usati come blandi riducenti:



**Pb** Ione  $\text{Pb}^{2+}$  stabile.

Pochi i sali solubili di  $\text{Pb}^{2+}$ , *e.g.*  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .