

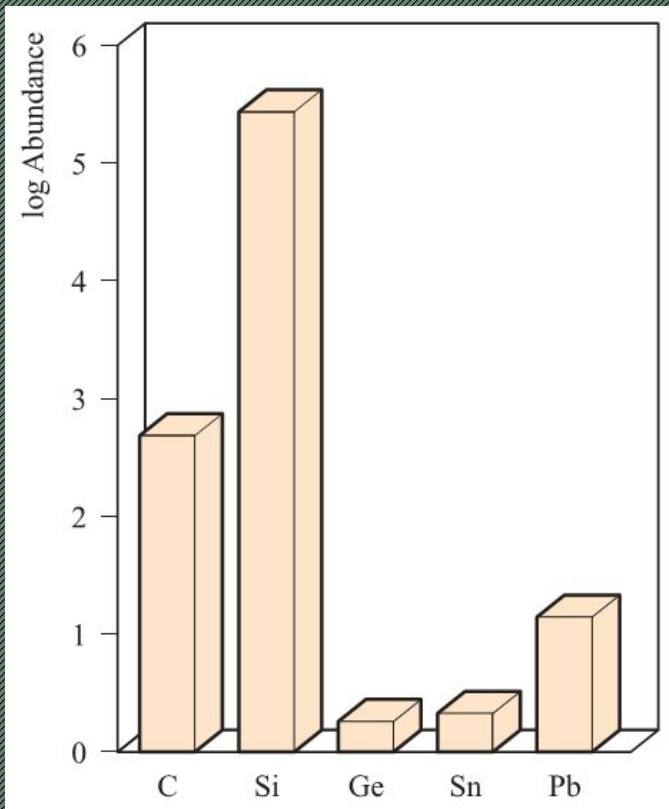
ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП



ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА

Селезнев Р. В.

Основные минералы



графит



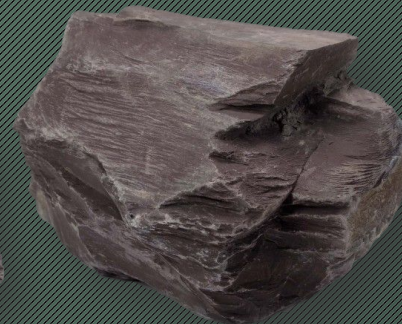
антрацит



каменный уголь



бурый уголь



горючий сланец



торф

Основные минералы



кварцевый песок
 SiO_2



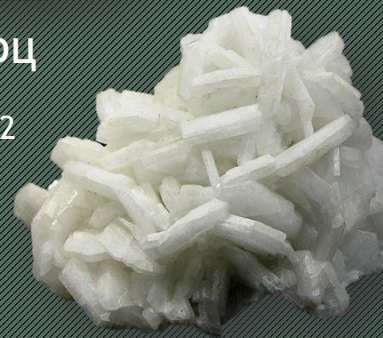
кварц
 SiO_2



ортоклаз
 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$



кремень
 SiO_2



альбит
 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

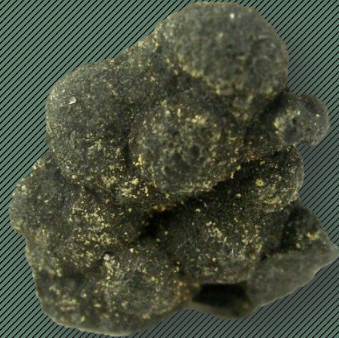


анортит
 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

Основные минералы



германит
 $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$



аргиродит
 Ag_8GeS_6



касситерит
 SnO_2



станнин
 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$



галенит
 PbS



церуссит
 PbCO_3



англезит
 PbSO_4

Получение

- углерод
 - пиролиз органического сырья
- кремний
 - металлотермия
 - восстановление коксом из оксида
 - пиролиз силана
- германий, олово, свинец
 - восстановление коксом или водородом из оксидов



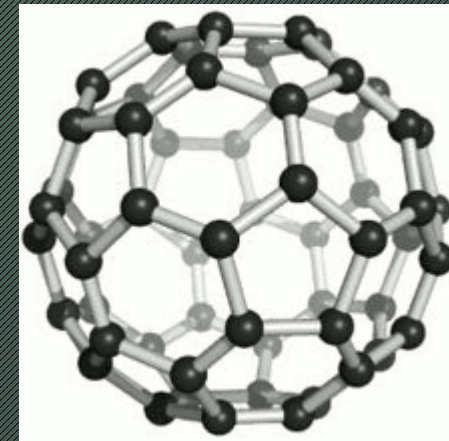
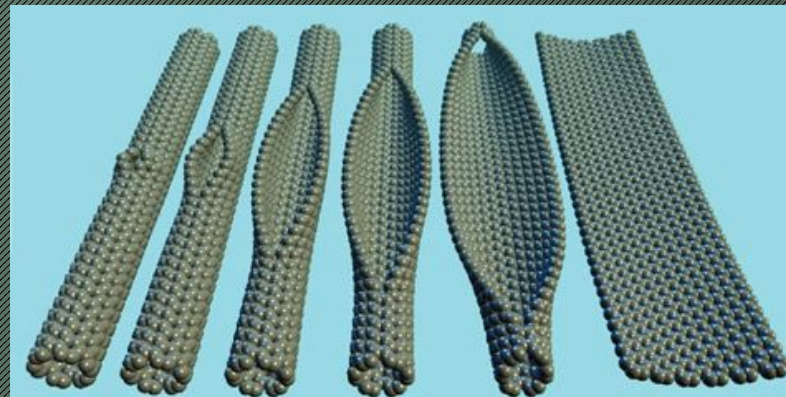
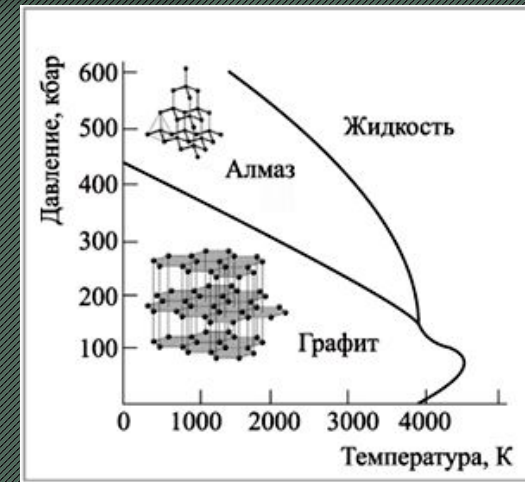
Атомные и физические свойства

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Электроотрицательность	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Атомный радиус, пм	77,2	117,6	122,3	140,5	146
Ионный радиус, пм (4+)	(15)	40	53	69	78
Температура плавления, °C	4100	1420	945	232	327
Температура кипения, °C	—	~3280	2850	2623	1751
Плотность, г/см ³	3,514	2,336	5,323	5,769	11,342

Углерод АЛЛОТРОПИЯ



- известно большое количество аллотропных модификаций углерода
 - α - и β графит
 - алмаз
 - лонсдейлит (гексагон. алмаз)
 - карбин
 - фуллерены
 - графен
 - УНТ и др.



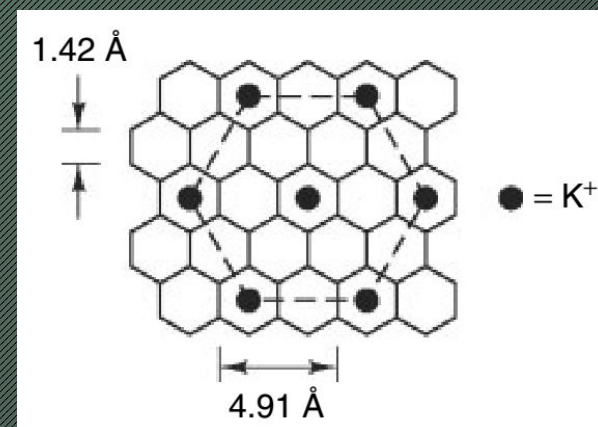
Углерод

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



- алмаз менее активен, чем графит
- графит может образовывать интеркаляты

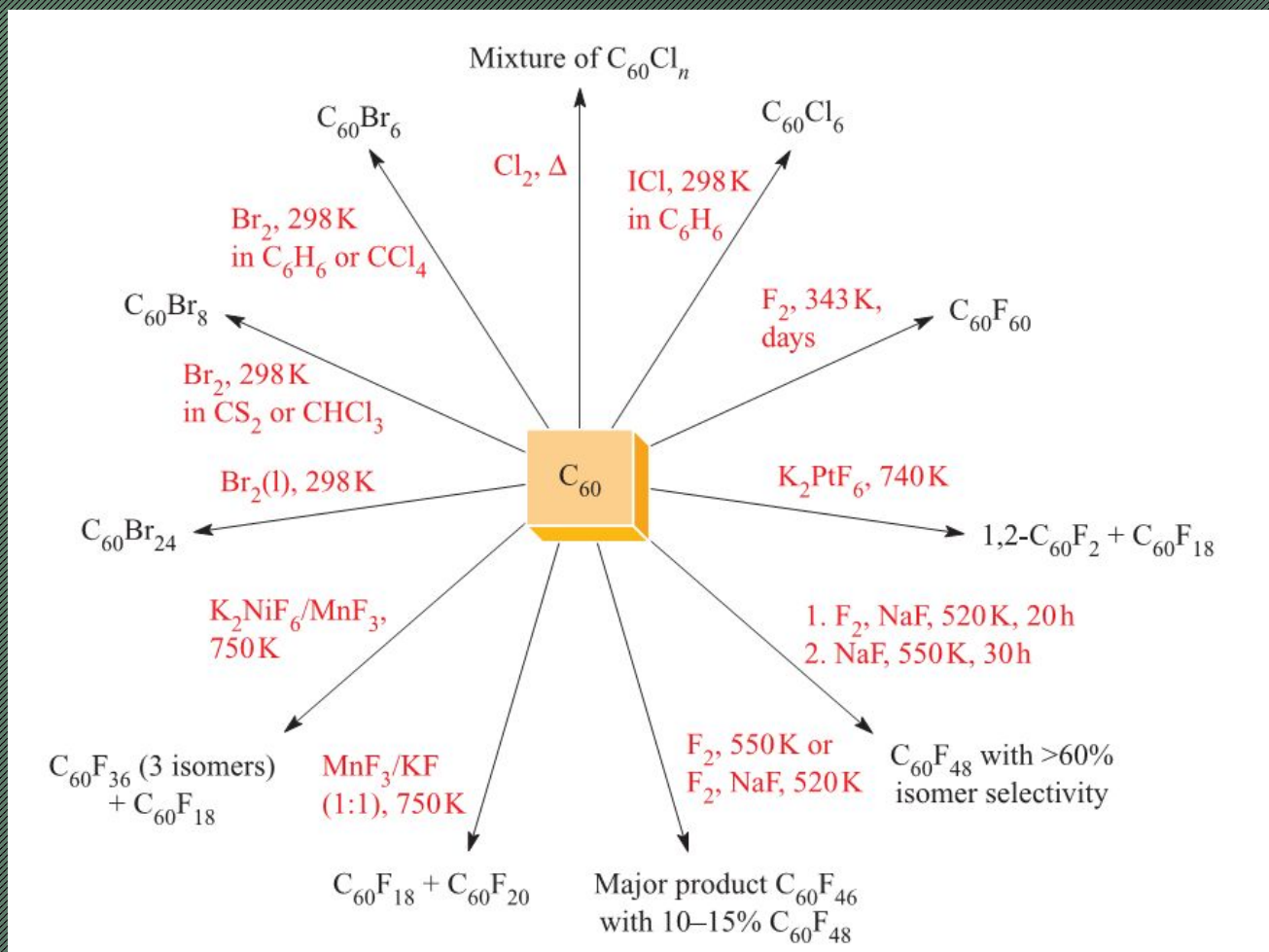
Соединение	Цвет
KC_8	золотой
KC_{24}	голубой
KC_{36}	голубой
RbC_8	золотой
RbC_{24}	голубой
CsC_8	золотой
CsC_{24}	голубой



- многие из них обладают сверхпроводимостью в диапазоне 1—4 К

Углерод

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Оксиды углерода

- углерод образует оксиды CO , CO_2 , а также C_3O_2 , C_5O_2 , C_{12}O_9 и др.
- угарный газ образуется при дегидратации муравьиной или щавелевой кислоты, при реакции угля с парами воды
- в молекуле CO одна из связей образована по донорно-акцепторному механизму
- CO не реагирует с водой, но с расплавленными щелочами дает формиаты. Получают дегидратацией муравьиной кислоты
- обнаружить угарный газ можно по реакции с реактивом Толленса или с хлоридом платины (II)
- легко вступает в реакции соединения

Оксиды углерода

- диоксид углерода (углекислый газ) получают при горении угля, органических веществ, при разложении карбонатов и гидрокарбонатов
- в качестве химического реагента используется редко
- его основное применение связано с физическими свойствами: охлаждающий агент, газирование напитков, получение вспененных пластмасс, для создания инертной атмосферы
- электрохимически восстанавливается до метанола, формиатов, оксалатов, метана и др.
- используется для введения меток ^{14}C

Оксиды углерода

ОХЛАЖДАЮЩИЕ СМЕСИ

Компоненты смеси, сухой лед + ...	Температура, °C
этандиол—1,2	—15
гептанон—3	—38
ацетонитрил	—42
этанол	—72
ацетон	—78
диэтиловый эфир	—100

Оксиды углерода

- субоксид углерода C_3O_2 получается при дегидратации малоновой кислоты
- молекула линейна $:\ddot{O}=C=C=C=\ddot{O}:$
- при комнатной температуре полимеризуется до желтого твердого вещества, а выше $100^\circ C$ до рубиново-красного тв. вещества, растворимого в воде
- легко гидратируется обратно с образованием малоновой кислоты
- реагирует с аммиаком и хлороводородом с образованием производных малоновой кислоты
- при фотоллизе образуется C_2O

Оксиды углерода

Свойство	CO	CO ₂	C ₃ O ₂
T _{пл.} , °C	-205,1	-56,6 (5,2 атм.)	-112,5
T _{кип.} , °C	-191,5	-78,5 (возг.)	6,7
ΔH° _{обр.} , кДж/моль	-110,5	-393,7	+97,8
l(C—O), пм	112,8	116,3	116
l(C—C), пм	—	—	128
E _{св.} (C—O), кДж/моль	1070,3	531,4	—

Оксиды углерода

- субоксид углерода C_3O_2 получается при дегидратации малоновой кислоты
- молекула линейна $:\ddot{O}=C=C=C=\ddot{O}:$
- при комнатной температуре полимеризуется до желтого твердого вещества, а выше $100^\circ C$ до рубиново-красного тв. вещества, растворимого в воде
- легко гидратируется обратно с образованием малоновой кислоты
- реагирует с аммиаком и хлороводородом с образованием производных малоновой кислоты
- при фотоллизе образуется C_2O

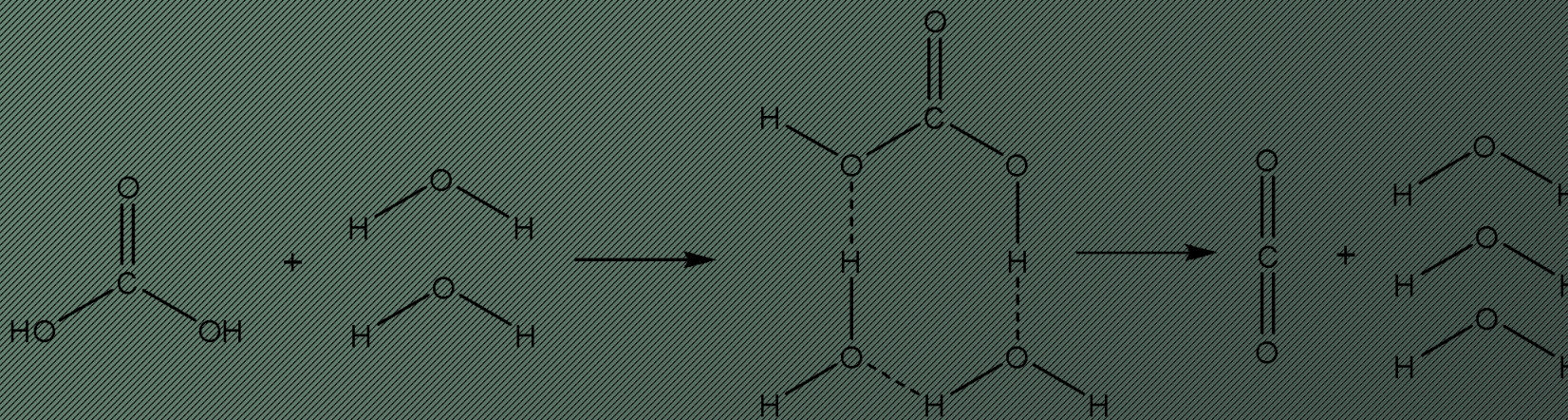
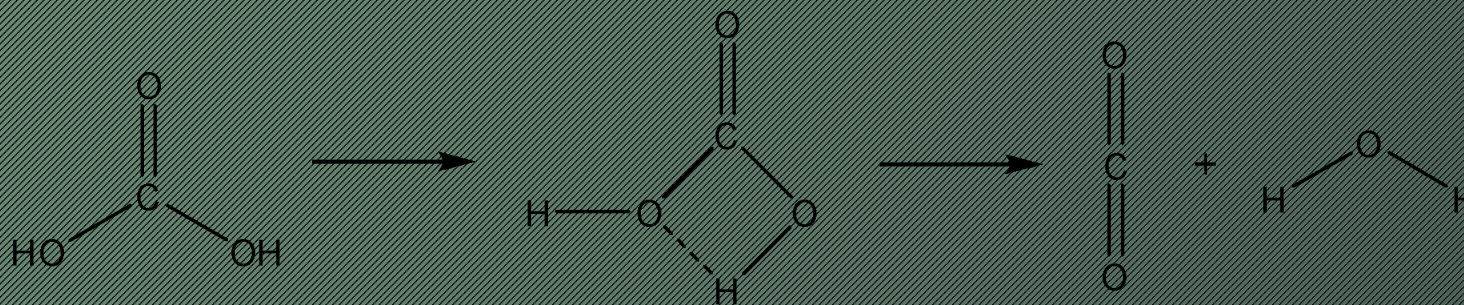
Кислоты и оксоанионы углерода

- при растворении углекислого газа в воде устанавливается равновесие ($K \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$)



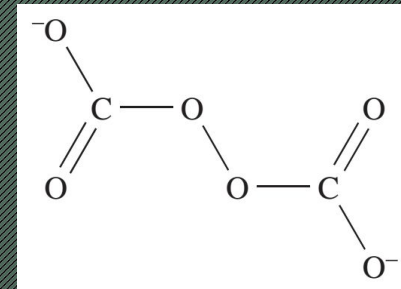
- угольную кислоту в чистом виде можно получить, протонируя суспензию KHCO_3 в диметиловом эфире сухим HCl при -110°C или при нагревании NH_4HCO_3 в вакууме
- в чистом виде кислота более устойчива, чем в растворе

Кислоты и оксоанионы углерода



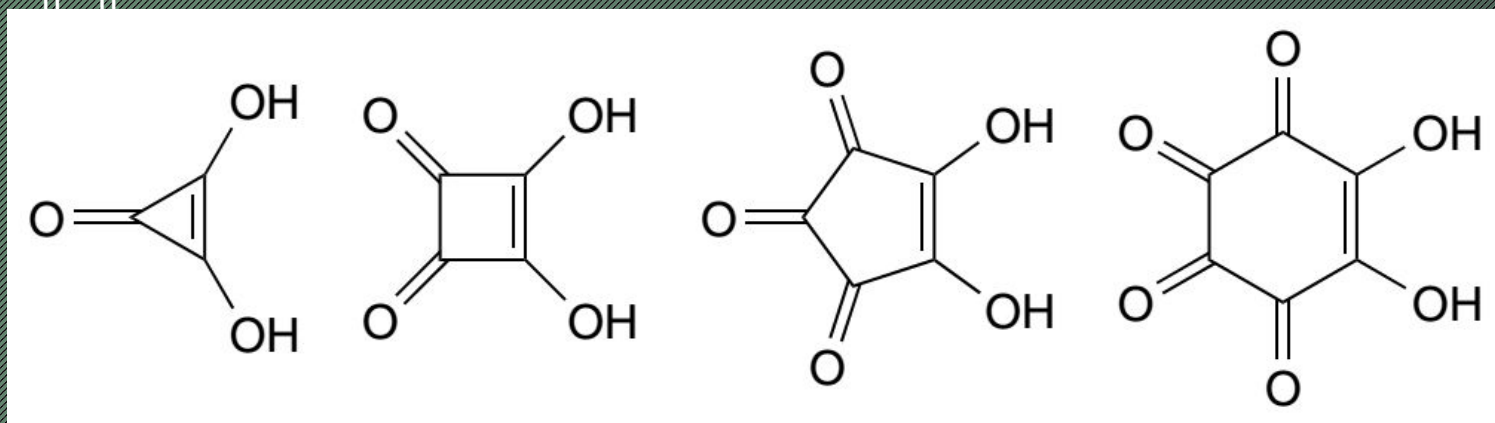
Кислоты и оксоанионы углерода

- при реакции CO_2 и KOH в 86% растворе H_2O_2 при -10°C получается пероксокарбонат — $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$
- также пероксокарбонат можно получить при электролизе раствора карбоната при -20°C , используя высокую плотность тока
- при реакции углекислого газа с надпероксидами пероксокарбонат получается как интермедиат



Кислоты и оксоанионы углерода

- углерод образует несколько циклических оксоанионов $C_nO_n^{2-}$ ($n = 3-6$)

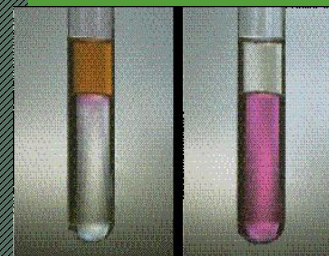


- в 1834 г. Либих, пропуская CO над калием получил соединение $K_2C_2O_2$, однако принял его за карбонил
- экспериментируя с квадратной кислотой J. K. Terlouw в 1986 обнаружил в газовой фазе $(HOC)_2$, а в 1995 Г. Майер получил это соединение при фотолизе квадратной кислоты в матрице твердого аргона (при $-263,1^\circ C$)

Галогениды углерода

- фторид углерода можно получить при взаимодействии SiC с F_2 или при фторировании CO_2 , CO или COCl_2 фторидом серы (IV)
- в промышленности получают фторированием фреонов
- химически инертен по отношению к большинству веществ вплоть до 600°C
- хлорид получают при реакции CS_2 (кат. Fe) или CH_4 ($250\text{--}400^\circ\text{C}$) с хлором
- бромид получают бромированием метана или при взаимодействии CCl_4 с Al_2Br_6 при 100°C
- иодид получают при взаимодействии CCl_4 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в присутствии Al_2Cl_6

Галогениды углерода



Свойство	CF ₄	CCl ₄	CBr ₄	CI ₄
T _{пл.} , °C	-183,5	-29,9	90,1	171*
T _{кип.} , °C	-128,5	76,7	189,5	—
ρ, г/см ³	1,96	1,594	2,961	4,32
E _{св.} (C—X), кДж/моль	515	295	235	—
Внешний вид при с. у.	б/цв. газ	б/цв. жидкость	б/цв. тв.	т.-красн. тв.

Кремний



- при обычной температуре довольно инертен (не окисляется на воздухе вплоть до 900°C)
- устойчив к действию кислот, но реагирует со смесью $\text{HNO}_3 + \text{HF}$
- хорошо растворяется в щелочах
- из галогенов при н. у. реагирует только с фтором, с хлором — при 300°C , с бромом и иодом — при 500°C

Силициды

- для элементов 11–15 групп (кроме меди) силициды неизвестны
- получают:
 - сплавлением металлов или гидридов металлов с кремнием
 - восстановлением оксидов металлов кремнием или углеродом в присутствии SiO_2
 - обменной реакцией

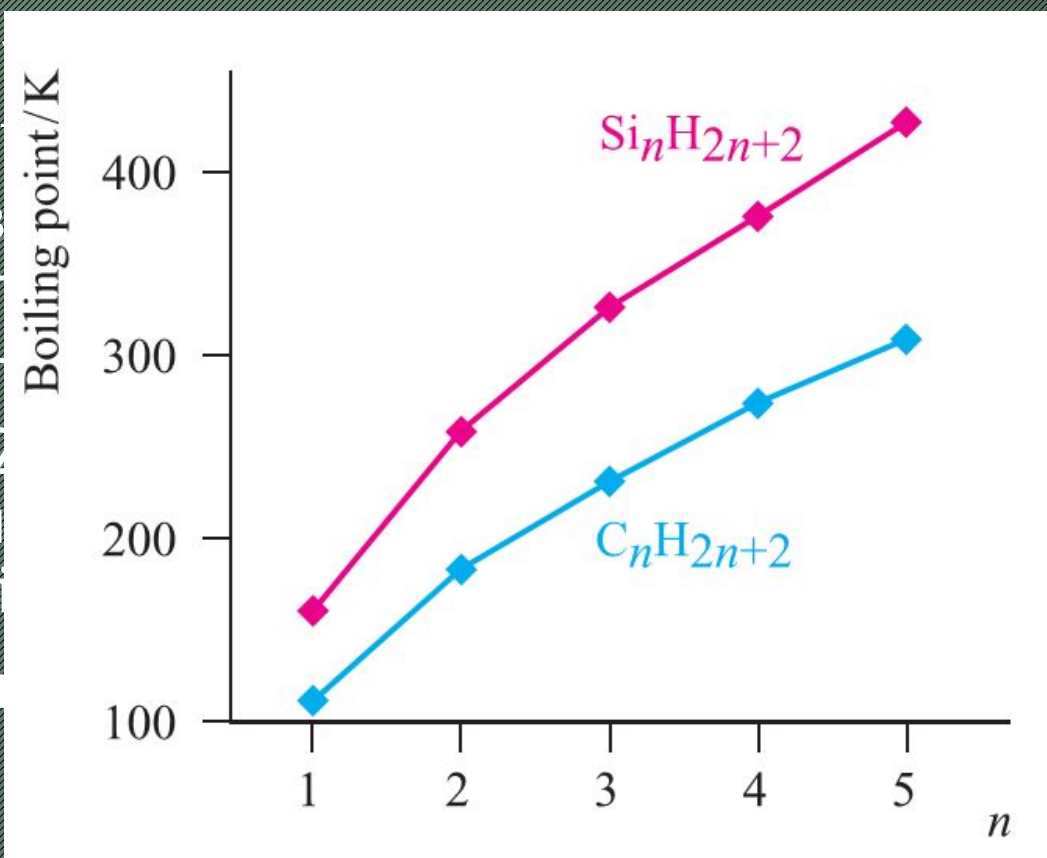
Силициды

СВОЙСТВА

- силициды ЩМ и ЩЗМ подвергаются гидролизу (по-разному в зависимости от строения)
- остальные силициды водой не разлагаются, а кислотами разлагаются до силанов
- реагируют со щелочами с образованием силикатов
- термически очень устойчивы
- ковалентные силициды - химически стойкие и тугоплавкие вещества

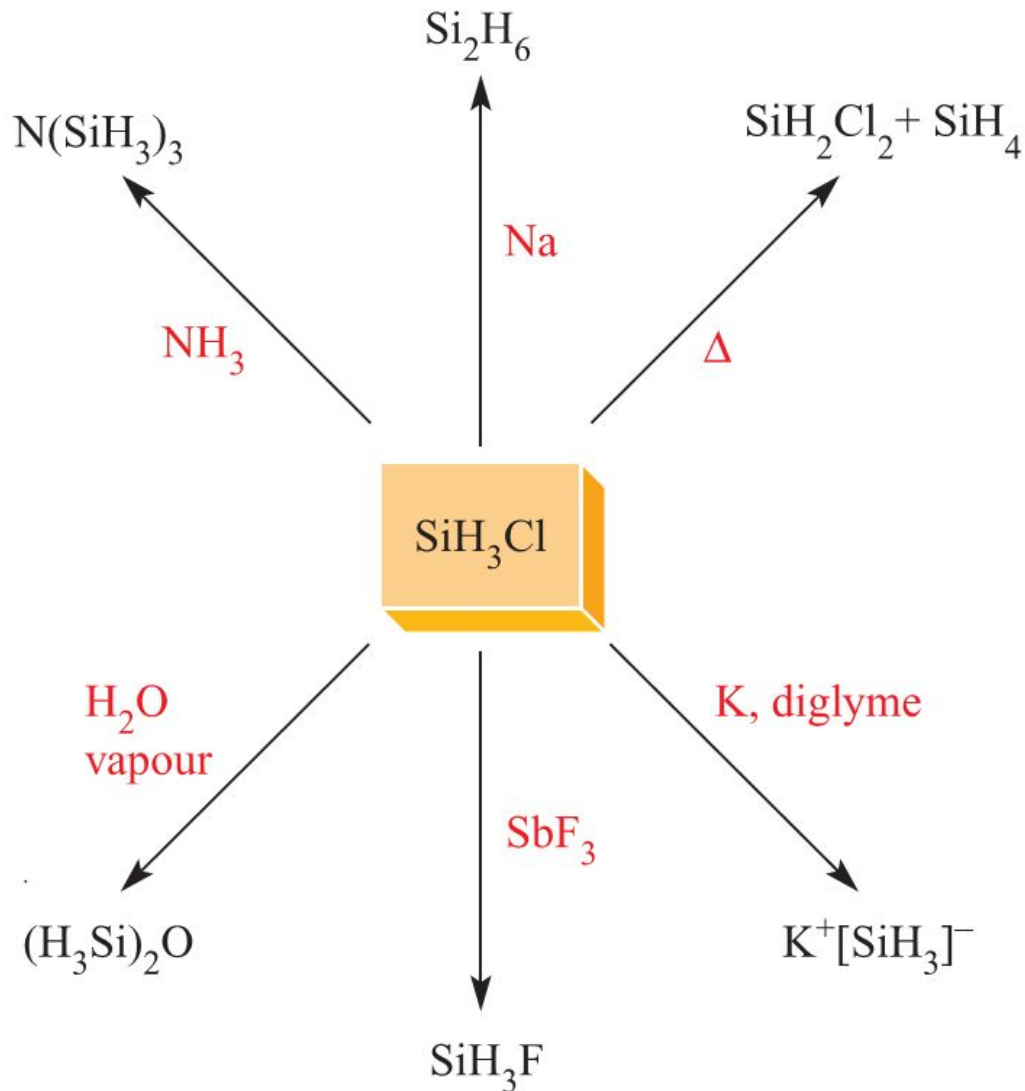
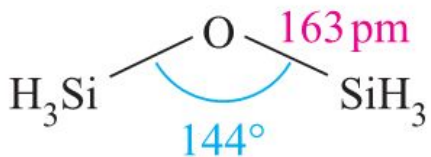
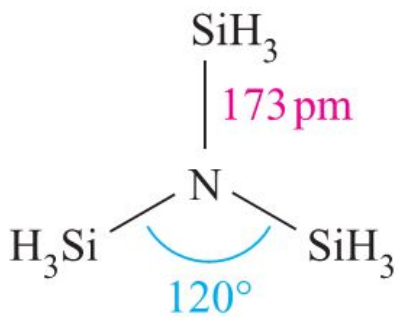
Силаны

- образ (n = 1)
- впервые 1857 г кремн
- в 1902 солян Si1—Si
- чистые SiF₄ с



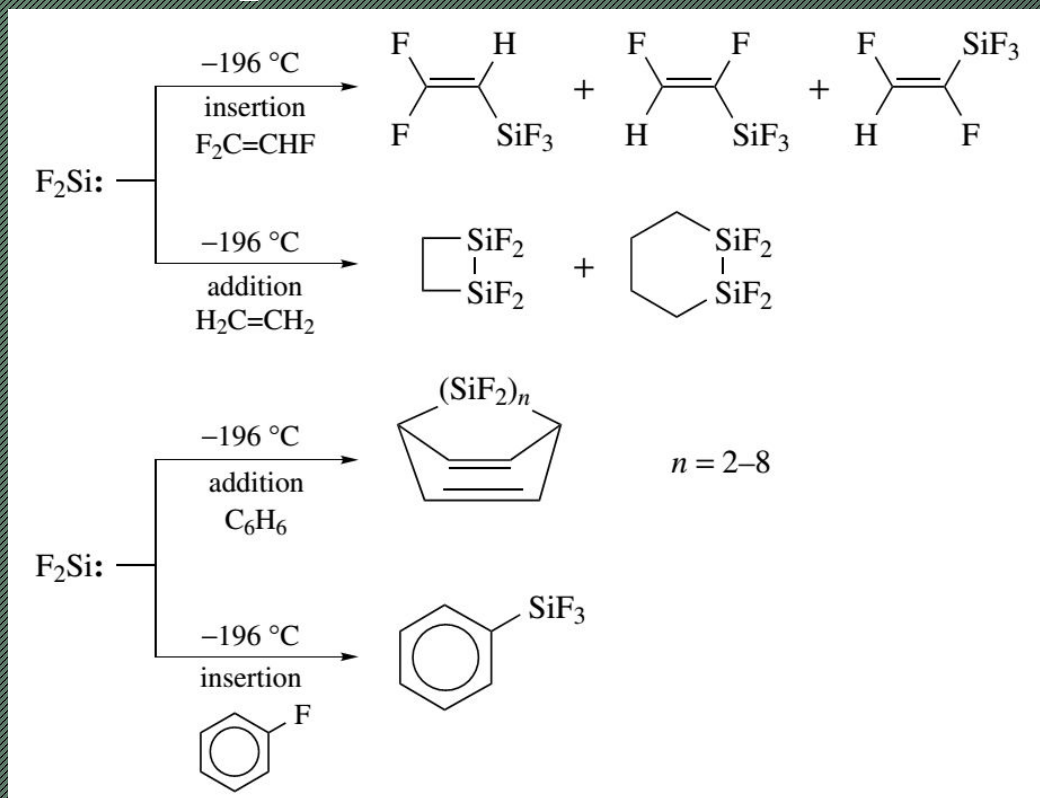
ОМ В
лав
ВИИ
Ь
ЛИ

Силаны



Дигалогениды кремния

- из 2-хвалентных галогенидов наиболее устойчив SiF_2



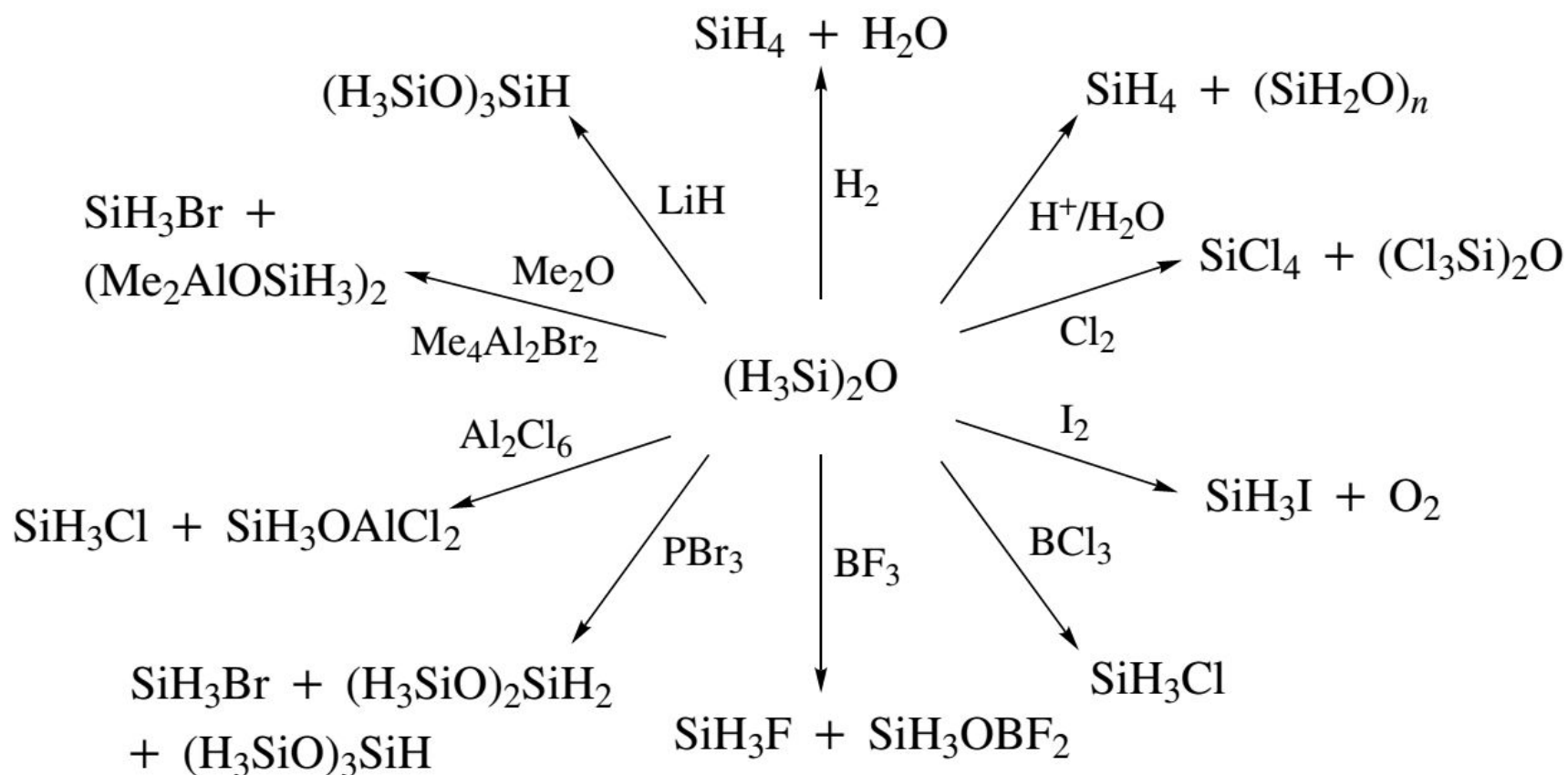
Тетрагалогениды кремния

- получают
 - прямым синтезом
 - реакцией галогенсилана с HX или X_2 и др.

Свойство	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-90	-70	5,2	120,2
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-87	57,7	153,7	287,2
Внешний вид при с. у.	б/цв. газ	б/цв. жидкость	б/цв. жидкость	б/цв. тв.

- образуют полимерные цепи
- легко гидролизуются

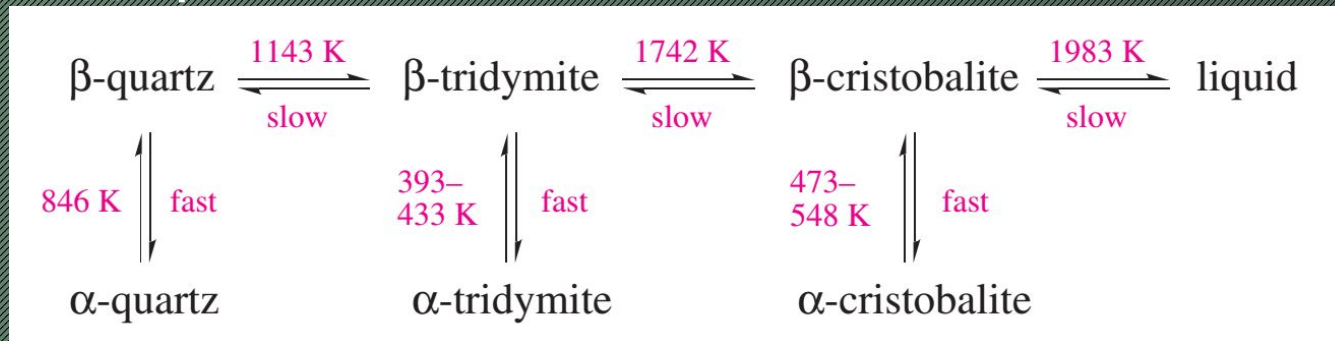
Силоксан



Оксиды кремния



- диоксид кремния существует во множестве форм, каждая из которых содержит тетраэдр SiO_4
- при атмосферном давлении существует 3 модификации



- при быстром охлаждении жидкого SiO_2 получается стеклоподобная форма (размягчается при 1470°C)

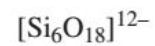
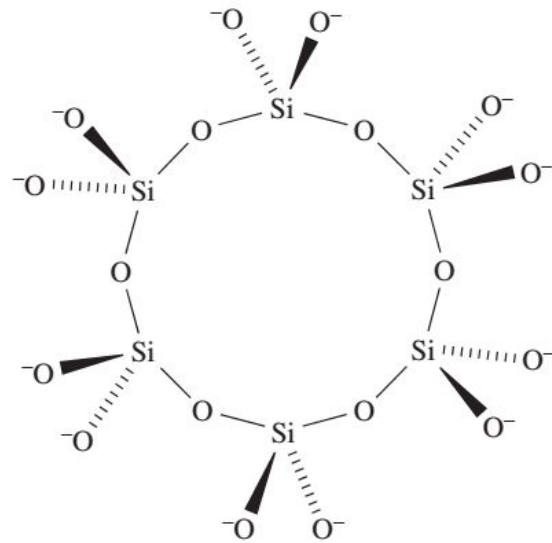
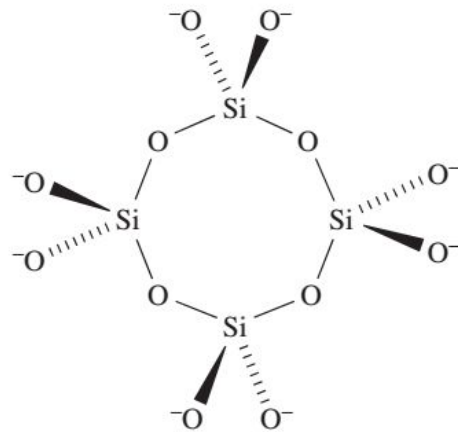
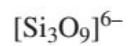
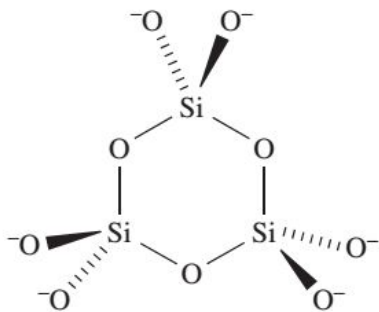
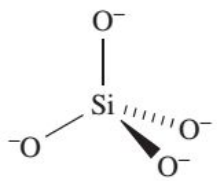
Оксиды кремния



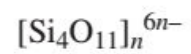
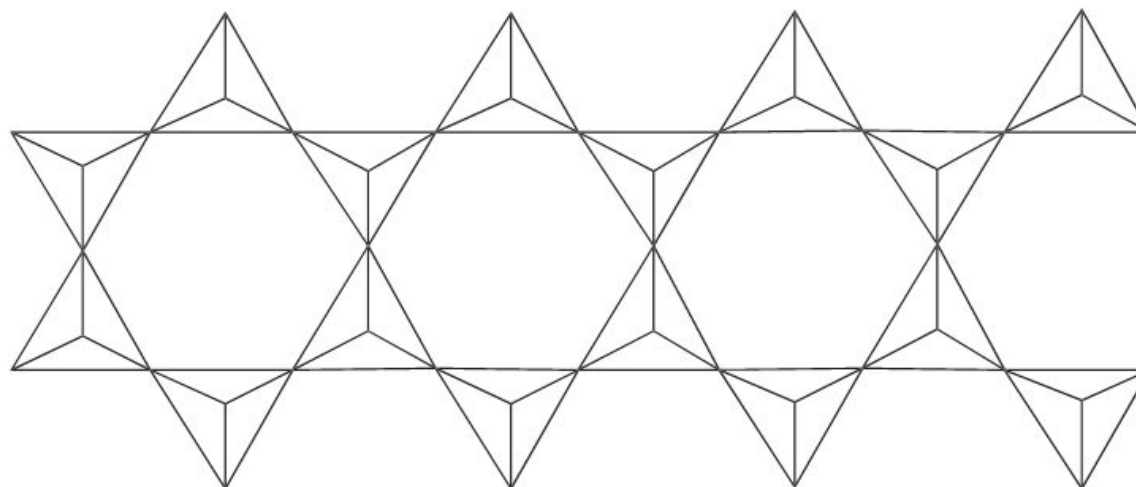
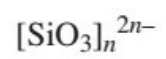
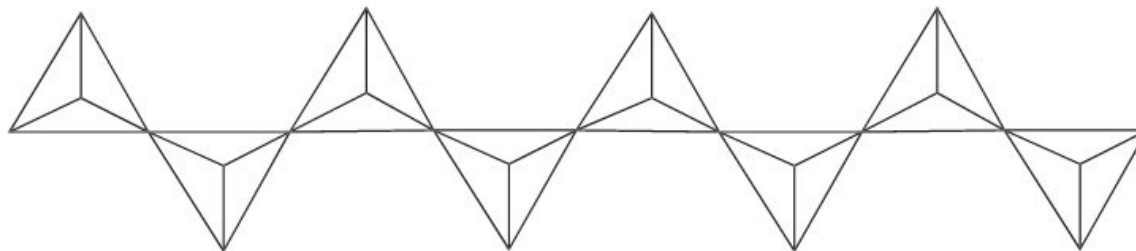
- SiO_2 инертен почти ко всем реактивами при комнатной температуре
- исключения: HF , MeOH , F_2 и др.
- при 1500°C сплавляется с карбонатом натрия, образуя «жидкое стекло»
- при добавлении кислоты к нему получается силикагель



Силикаты

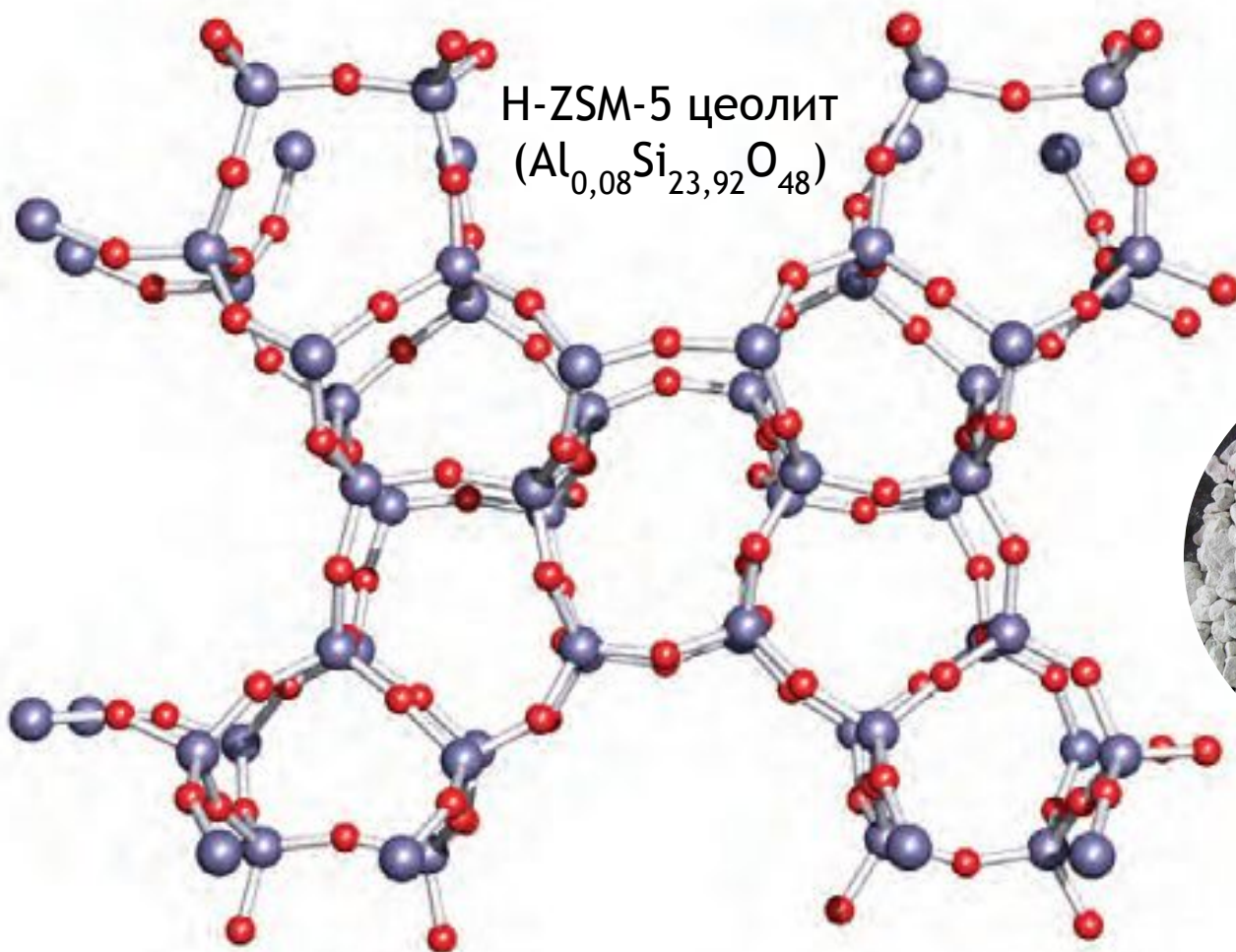


Силикаты

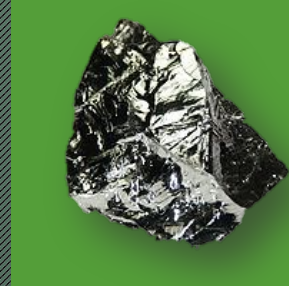


Цеолиты

H-ZSM-5 цеолит
($\text{Al}_{0,08}\text{Si}_{23,92}\text{O}_{48}$)



Германий



- по свойствам похож на кремний, но более электроположителен
- германий стабилен на воздухе и в воде
- медленно растворяется в конц. HCl и HNO₃, не растворяется в разбавленных кислотах в щелочах без присутствия окислителя
- с расплавами щелочей образует германаты
- с расплавами ЦМ образует кластерные германиды Ge₄²⁻, Ge₉²⁻ и др.

Гидриды германия

- GeH , GeH_2 , $\text{GeH}_{0,9-1,2}$ — в основном полимеры
- получаются гидролизом Na_2Ge или CaGe
- $(\text{GeH}_2)_n$ — белое твердое вещество, разлагается при -33°C на моногерман и желтый полимер $(\text{GeH})_n$
- германы образуют гомологический ряд $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1-9$)
- по свойствам (химическим и физическим) очень напоминают силаны

Германы

- получение

- кислотный гидролиз Mg_2Ge (Ge1—Ge5 + изомеры)
- реакция диоксида германия с $LiAlH_4$ или $NaBH_4$ (Ge1—Ge3)
- тихий электрический разряд через GeH_4 (высшие германы)

- свойства

Свойство	GeH_4	Ge_2H_6	Ge_3H_8	Ge_4H_{10}	Ge_5H_{12}
$t_{пл.}, ^\circ C$	-164,8	-109	-105,6	—	—
$t_{кип.}, ^\circ C$	-88,1	29	110,5	176,9	234

Германы

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- менее реакционноспособны, чем силаны
- не самовозгораются на воздухе
- не реагируют с кислотами и щелочами (до 30%)
- растворы в жидком аммиаке ведут себя как кислоты, образуя ионы GeH_3^- , и реагируют со ЩМ, образуя MeGeH_3 белого цвета
- образуют галогенпроизводные

Оксиды и гидроксиды германия



- германий образует 2 оксида: GeO и GeO_2
- монооксид получается при нагревании германия с диоксидом до 1000°C , при восстановлении диоксида H_3PO_2 в растворе HCl , при термическом разложении $\text{Ge}(\text{OH})_2$
- стабилен при комнатной температуре, при нагревании на воздухе до 550°C окисляется
- не реагирует с растворами HCl , H_2SO_4 и NaOH
- с хлороводородом при 175°C образует GeHCl_3
- хлор и бром окисляют монооксид до диоксида и тетрагалогенида

Оксиды и гидроксиды германия



- гидроксид германия (II) получается при гидролизе дигалогенидов в виде желтого тв. вещества
- диоксид образуется при гидролизе тетрахлорида, при прямом окислении германия
- существует в трех модификациях
- образует большое разнообразие германат ионов: GeO_3^{2-} , GeO_4^{4-} , $\text{Ge}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Ge}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$, $\text{Ge}_5\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{Ge}_6\text{O}_{18}^{12-}$, $\text{Ge}_8\text{O}_{17}^{2-}$ и $\text{Ge}_9\text{O}_{20}^{4-}$
- между германатами и силикатами нет структурного сродства

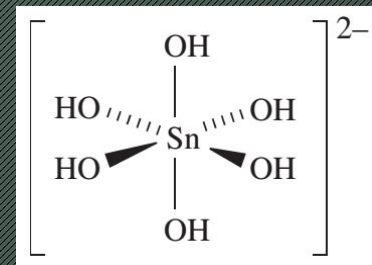
Галогениды германия



- тетрагалогениды мономерны
- все галогениды GeX_4 можно синтезировать из простых веществ ил при реакции раствора HCl с GeO_2
- GeF_4 также получается при разложении BaGeF_6
- легко гидролизуются, образуя оксид и HX
- в отличие от SiCl_4 , GeCl_4 может присоединять хлорид, образуя анион
- реагируя с германием конмутируют
- дигалогениды легко гидролизуются
- окисляются кислородом и галогенами
- сильные кислоты Льюиса

Олово и свинец

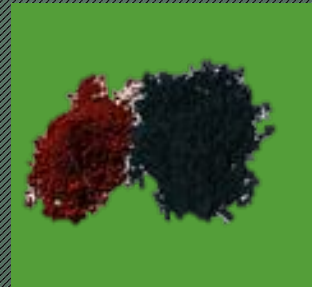
- металлы более реакционноспособны, чем германий
- при комн. температурах устойчивы на воздухе и в воде, H_2O свинцовый порошок пирофорен
- при нагревании на воздухе образуются SnO_2 и PbO
- олово растворяется в разб. HNO_3 , конц. HCl и H_2SO_4 , в горячих растворах щелочей
- свинец медленно раств. в HCl , быстро — в HNO_3
- галогены окисляют олово до $4+$, а свинец — до $2+$



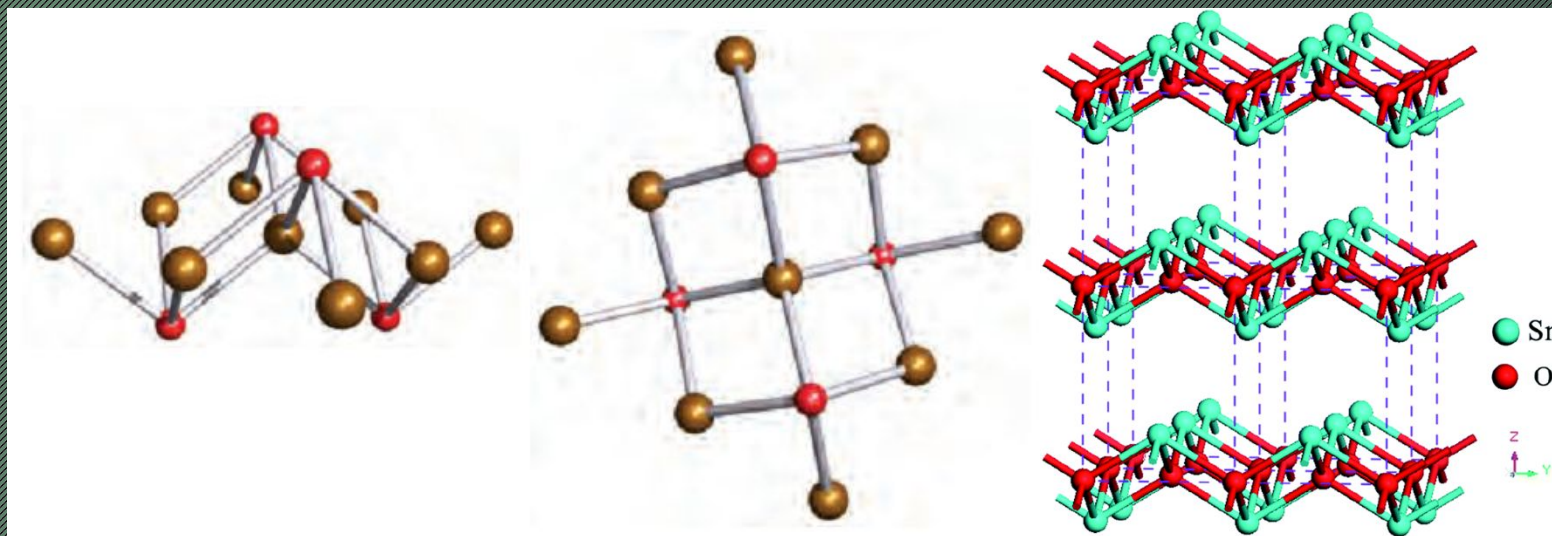
Гидриды олова и свинца

- SnH_4 — станнан, PbH_4 — плюмбан
- станнан получается при взаимодействии хлорида олова (IV) аланатом лития
- образуется также при восстановлении солей олова (II) цинком или магнием в солянокислой среде
- бесцветный газ ($t_{\text{пл.}} = -146^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -52,5^\circ\text{C}$)
- на воздухе самовозгорается и горит голубым пламенем
- при комнатной температуре медленно разлагается
- не взаимодействует с разбавленными кислотами и щелочами

Оксиды и гидроксиды олова



- монооксид получается при дегидратации гидрата оксида, выпадающего в осадок в результате щелочного гидролиза Sn^{2+} , или при термическом разложении оксалата



Оксиды и гидроксиды олова

- гидроксид олова (II) не получается в водном растворе, вместо него выпадает гидрат состава $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- получается в виде аморфного белого вещества с использованием металлоорганики в неводных растворах
- и оксид и гидроксид олова (II) амфотерны
- растворяясь в щелочах дают пирамидальные ионы $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$

Оксиды и гидроксиды олова

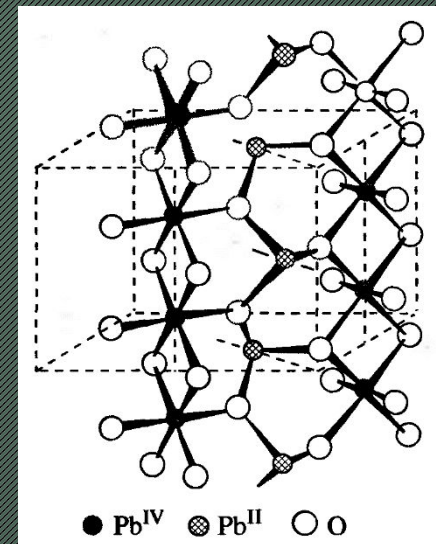


- диоксид образуется при прямом окислении металла или при дегидратации гидрата оксида
- нерастворим в воде и разбавленных растворах щелочей, но легко растворяется в их расплавах
- гидроксид олова (IV) неизвестен, при щелочном гидролизе образуется $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Оксиды и гидроксиды свинца

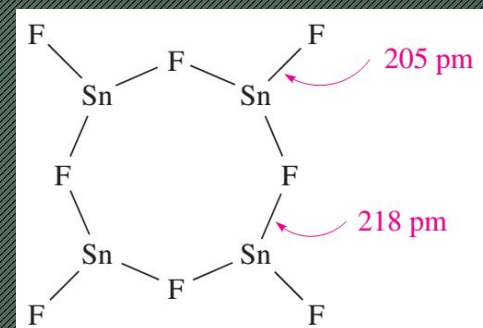
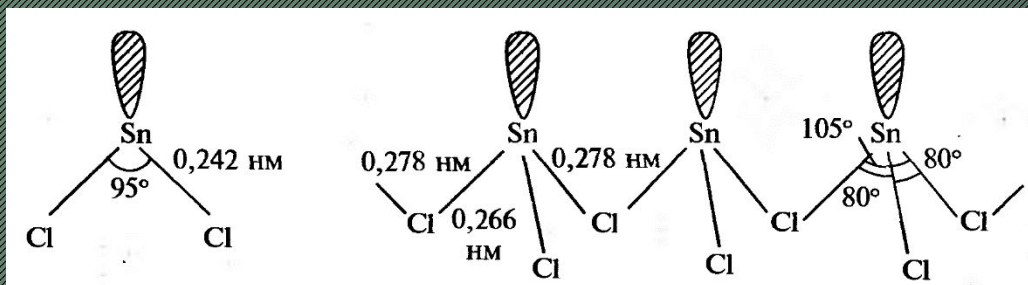


- монооксид свинца существует в двух модификациях
- глет имеет структуру SnO
- образуется при прямом окислении кислородом при нагревании, но нагревание при 490°C приводит к образованию Pb_3O_4
- гидроксид свинца (II) не образуется, при $\uparrow\text{pH}$ растворов Pb^{2+} образуется $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$
- диоксид свинца также существует в двух модификациях
- получается при окислении монооксида, например, гипохлоритами
- при нагревании разлагается
- проявляет кислотные свойства



Галогениды олова

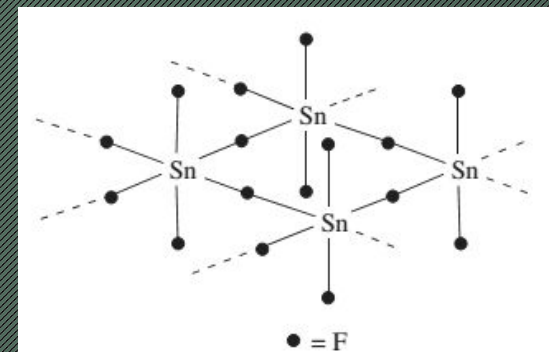
- фторид олова получается при реакции SnO с HF (40%), состоит из тетрамеров
- хлорид олова (II) можно получить при нагревании олова в токе HCl



- дигалогениды могут выступать в реакциях как кислоты Льюиса
- тетрагалогениды более устойчивы

Галогениды олова

- тетрафторид олова получается действием б/в HF на SnCl_4
 - белые гигроскопичные кристаллы
 - обладает полимерной структурой
- другие галогениды можно получить прямым синтезом
- они представляют собой летучие жидкости или твердые вещества
- легко гидролизуются
- как кислоты Льюиса, образуют аддукты состава $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$

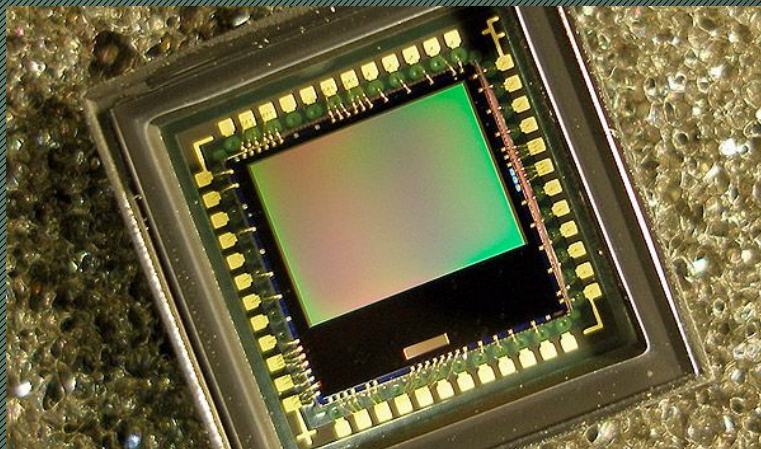


Галогениды свинца

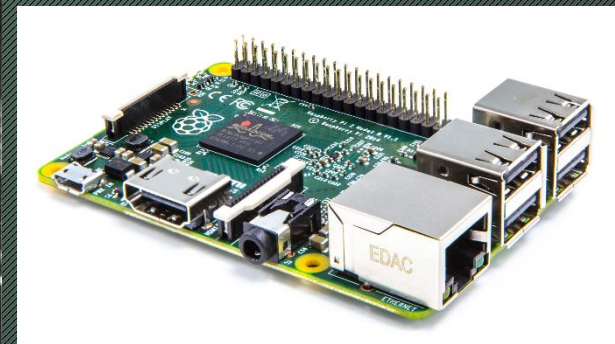
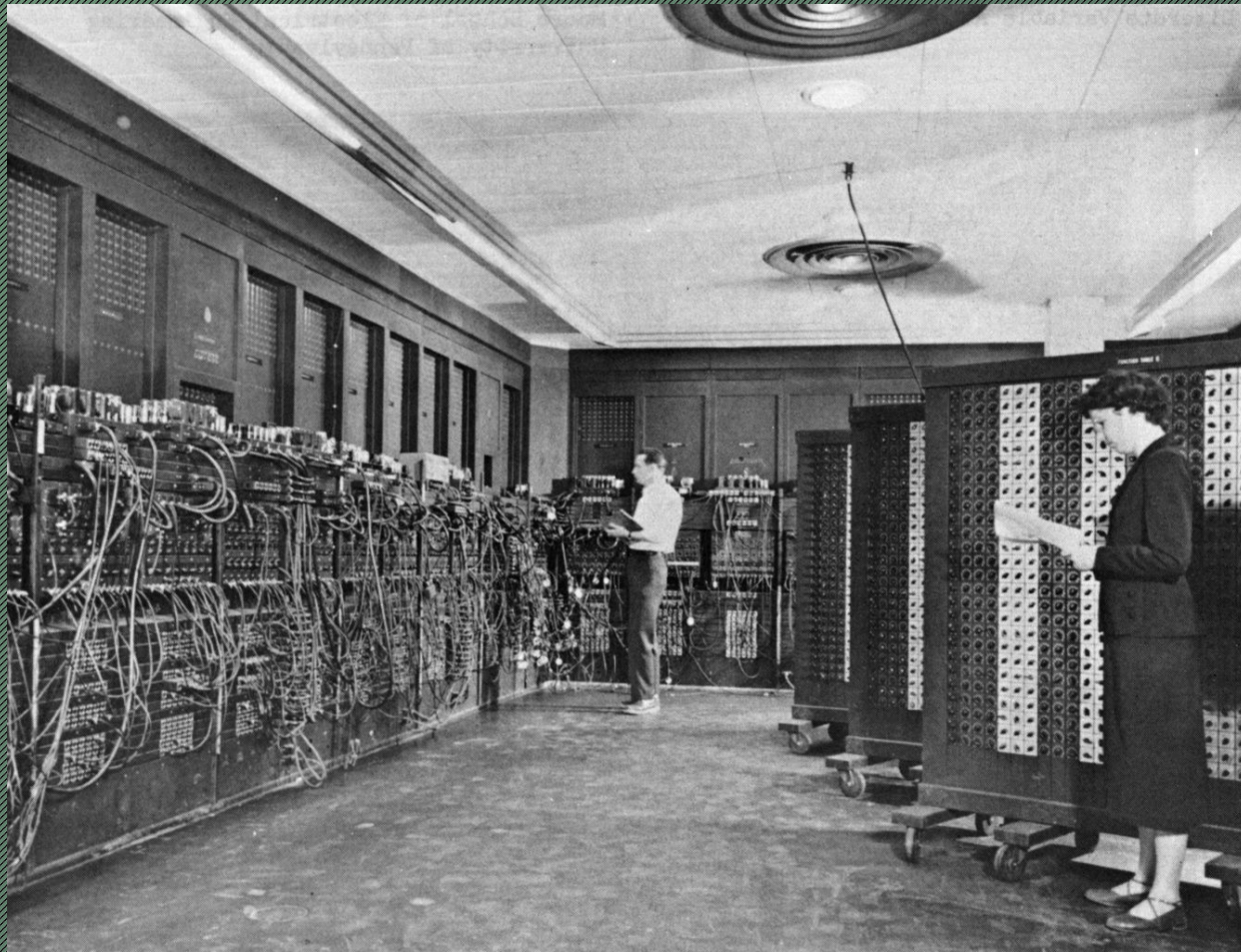
- из тетрахлоридов свинца устойчивы только фторид и хлорид
 - фторид — твердый, обладает полимерной структурой
 - хлорид — маслянистая жидкость — получается при действии конц. серной кислоты на гексахлороплюмбат пиридина, разлагается со взрывом на хлор и дихлорид выше 50°C
- дигалогениды более устойчивы
- образуются в виде осадков в обменных реакциях

Свойство	PbF_2	PbCl_2	PbBr_2	PbI_2
$t_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	818	500	367	400
$t_{\text{кип.}}, ^{\circ}\text{C}$	1290	953	916	860-950*

Применение



Применение



Применение

