

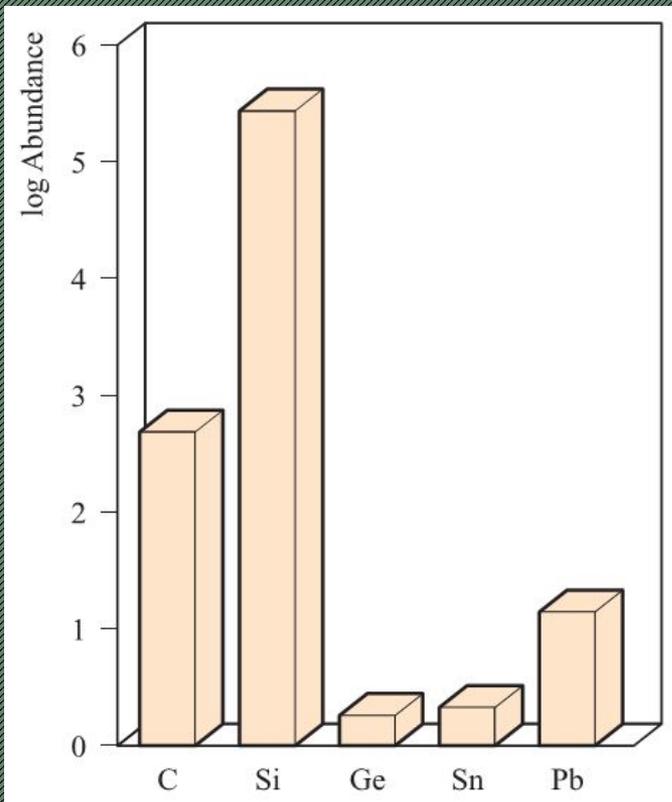
# ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП



## *ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА*

Селезнев Р. В.

# Основные минералы



графит



антрацит



каменный уголь



бурый уголь



горючий сланец



торф

# Основные минералы



кварцевый песок  
 $\text{SiO}_2$



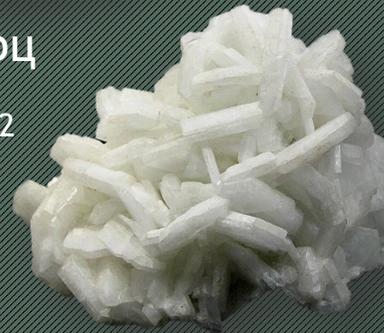
кварц  
 $\text{SiO}_2$



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



кремень  
 $\text{SiO}_2$



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

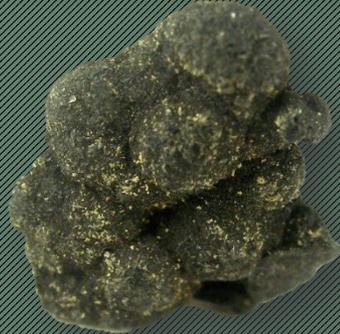


анортит  
 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

# Основные минералы



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



аргиродит  
 $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$



касситерит  
 $\text{SnO}_2$



станнин  
 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$



галенит  
 $\text{PbS}$



церуссит  
 $\text{PbCO}_3$



англезит  
 $\text{PbSO}_4$

# Получение

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



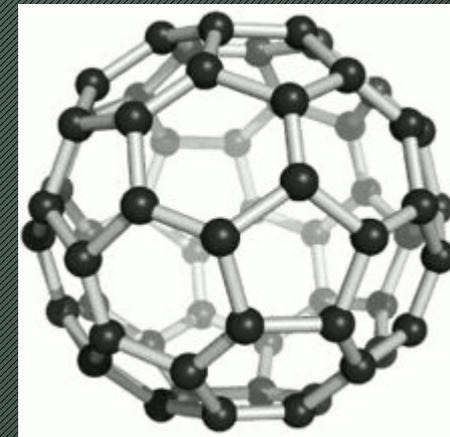
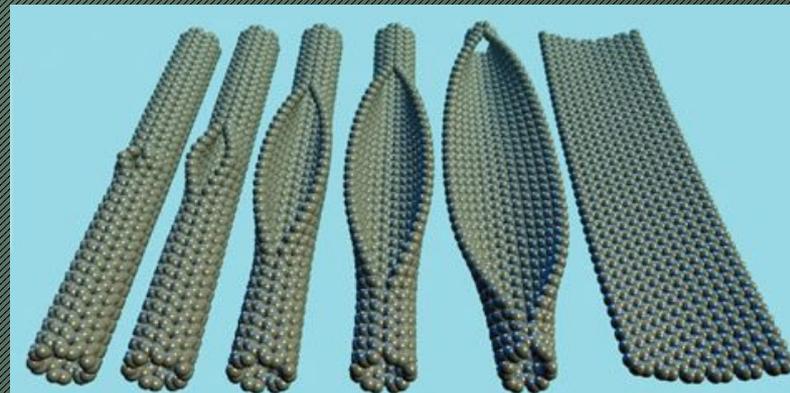
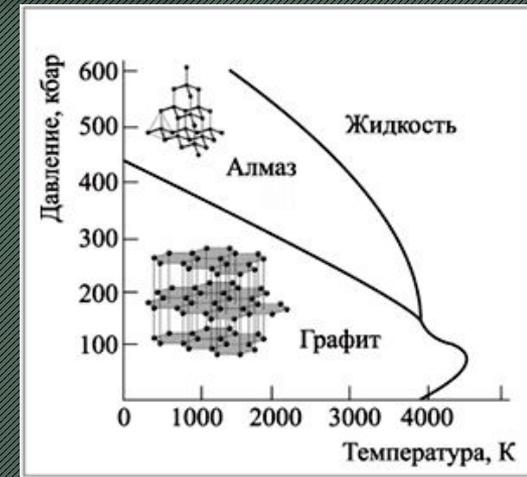
# Атомные и физические свойства

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 <sup>3</sup>	3,514	2,336	5,323	5,769	11,342

# Углерод АЛЛОТРОПИЯ

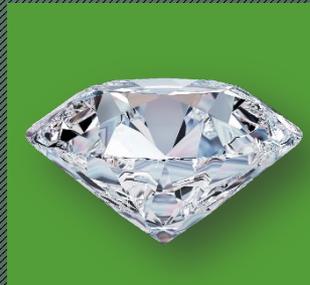


- известно большое количество аллотропных модификаций углерода
  - $\alpha$ - и  $\beta$  графит
  - алмаз
  - лонсдейлит (гексагон. алмаз)
  - карбин
  - фуллерены
  - графен
  - УНТ и др.



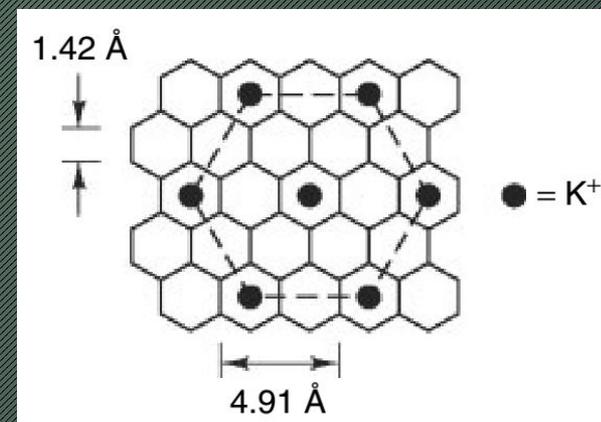
# Углерод

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



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

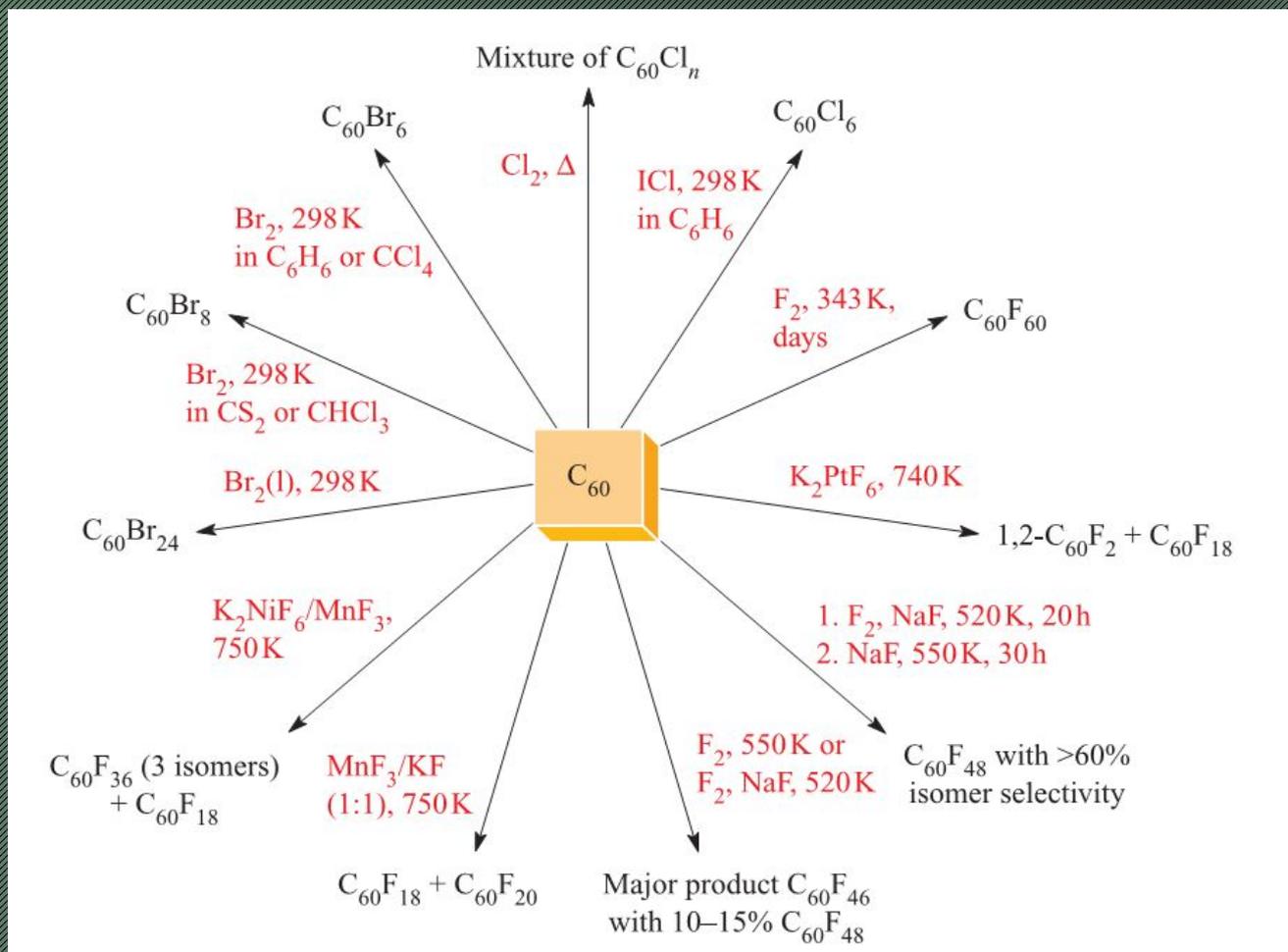
Соединение	Цвет
$\text{KC}_8$	золотой
$\text{KC}_{24}$	голубой
$\text{KC}_{36}$	голубой
$\text{RbC}_8$	золотой
$\text{RbC}_{24}$	голубой
$\text{CsC}_8$	золотой
$\text{CsC}_{24}$	голубой



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

# Углерод

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



# Оксиды углерода

- углерод образует оксиды  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , а также  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_5\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{O}_9$  и др.
- угарный газ образуется при дегидратации муравьиной или щавелевой кислоты, при реакции угля с парами воды
- в молекуле  $\text{CO}$  одна из связей образована по донорно-акцепторному механизму
- $\text{CO}$  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  $^{14}\text{C}$

# 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 <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-205,1	-56,6 (5,2 атм.)	-112,5
T <sub>кип.</sub> , °C	-191,5	-78,5 (возг.)	6,7
ΔH° <sub>обр.</sub> , кДж/моль	-110,5	-393,7	+97,8
l(C—O), пм	112,8	116,3	116
l(C—C), пм	—	—	128
E <sub>св.</sub> (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 фотолизе образуется  $C_2O$

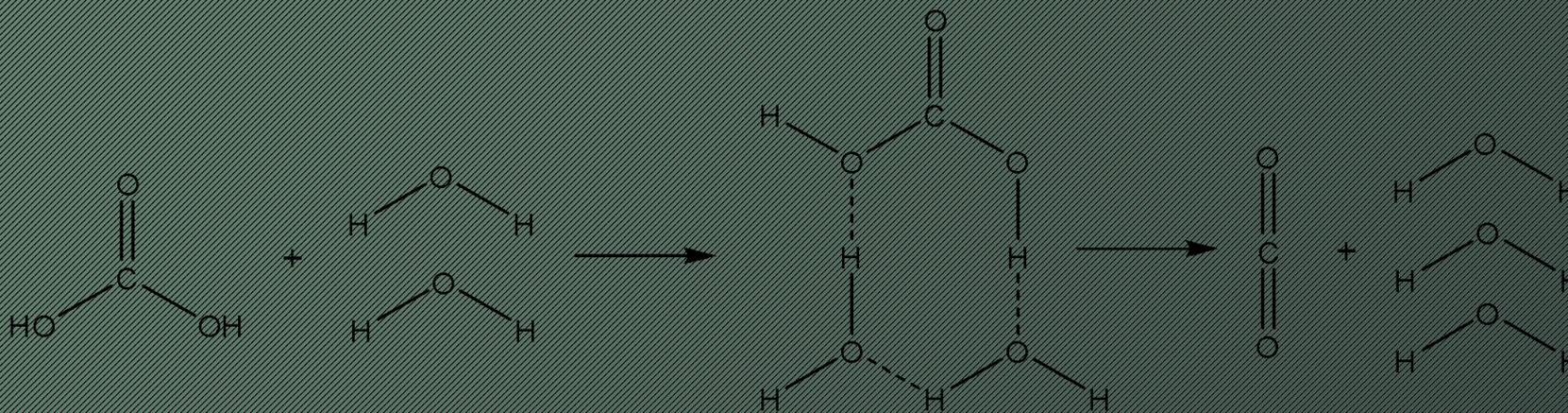
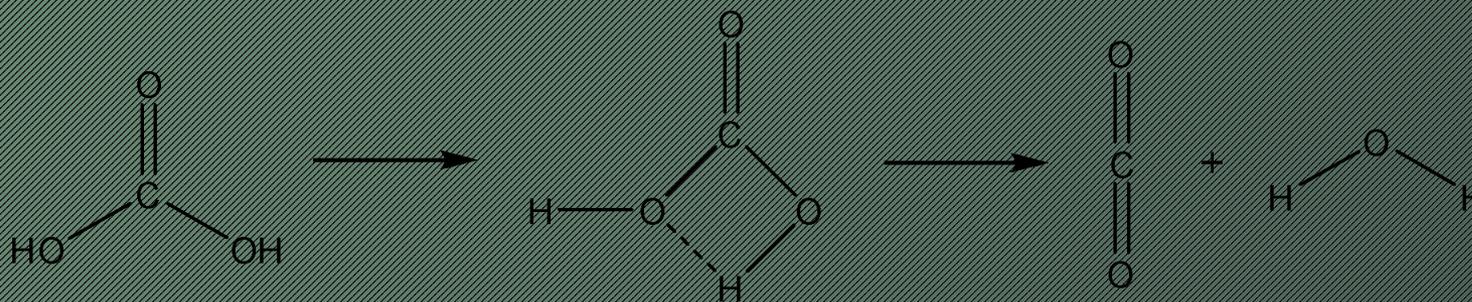
# Кислоты и оксоанионы углерода

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



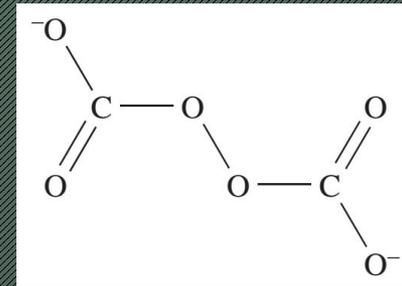
- угольную кислоту в чистом виде можно получить, протонируя суспензию  $\text{KHCO}_3$  в диметиловом эфире сухим  $\text{HCl}$  при  $-110^\circ\text{C}$  или при нагревании  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в вакууме
- в чистом виде кислота более устойчива, чем в растворе

# Кислоты и оксоанионы углерода



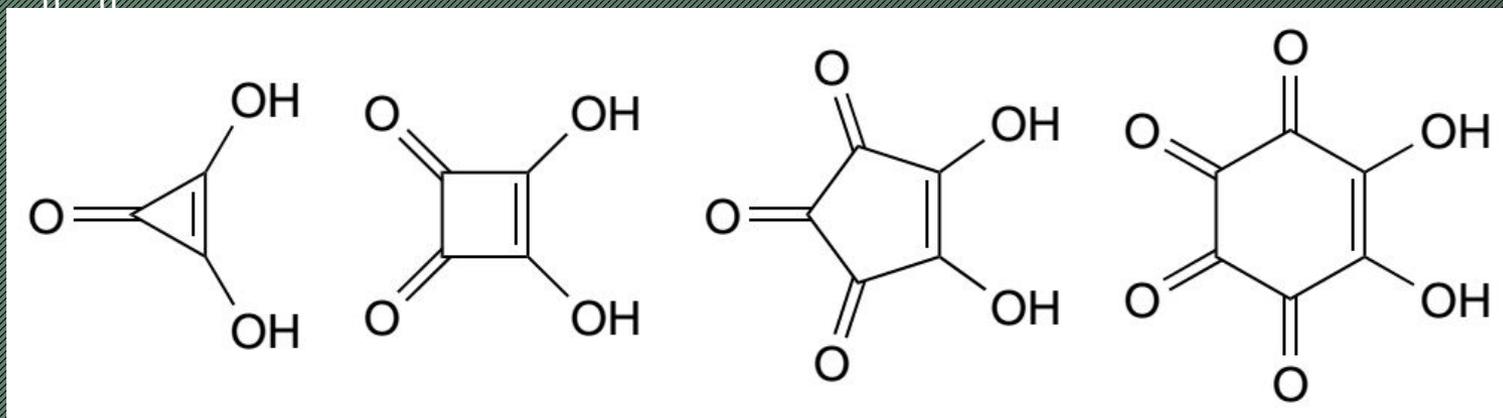
# Кислоты и оксоанионы углерода

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



# Кислоты и оксоанионы углерода

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

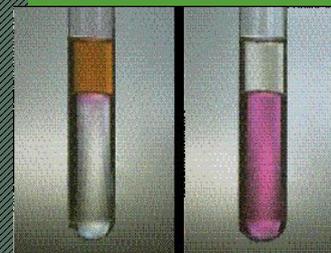


- в 1834 г. Либих, пропуская CO над калием получил соединение  $K_2C_2O_2$ , однако принял его за карбонил
- экспериментируя с квадратной кислотой J. K. Terlouw в 1986 обнаружил в газовой фазе  $(HOC)_2$ , а в 1995 Г. Майер получил это соединение при фотолизе квадратной кислоты в матрице твердого аргона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

# Галогениды углерода

- фторид углерода можно получить при взаимодействии  $\text{SiC}$  с  $\text{F}_2$  или при фторировании  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  или  $\text{COCl}_2$  фторидом серы (IV)
- в промышленности получают фторированием фреонов
- химически инертен по отношению к большинству веществ вплоть до  $600^\circ\text{C}$
- хлорид получают при реакции  $\text{CS}_2$  (кат.  $\text{Fe}$ ) или  $\text{CH}_4$  ( $250\text{--}400^\circ\text{C}$ ) с хлором
- бромид получают бромированием метана или при взаимодействии  $\text{CCl}_4$  с  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  при  $100^\circ\text{C}$
- иодид получают при взаимодействии  $\text{CCl}_4$  с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  в присутствии  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

# Галогениды углерода



Свойство	CF <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	CBr <sub>4</sub>	CI <sub>4</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-183,5	-29,9	90,1	171*
T <sub>кип.</sub> , °C	-128,5	76,7	189,5	—
ρ, г/см <sup>3</sup>	1,96	1,594	2,961	4,32
E <sub>св.</sub> (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  $900^{\circ}\text{C}$ )
- 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  $300^{\circ}\text{C}$ , с бромом и иодом — при  $500^{\circ}\text{C}$

# 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  $\text{SiO}_2$
  - обменной реакцией

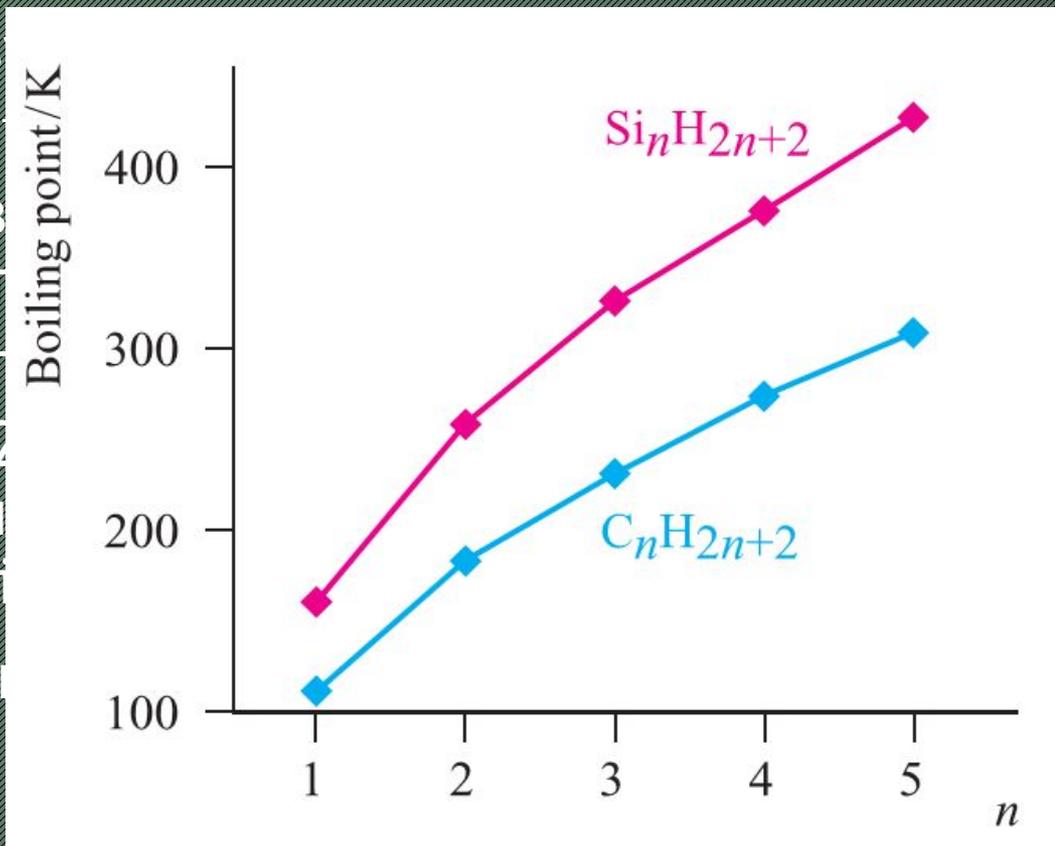
# Силициды

## 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

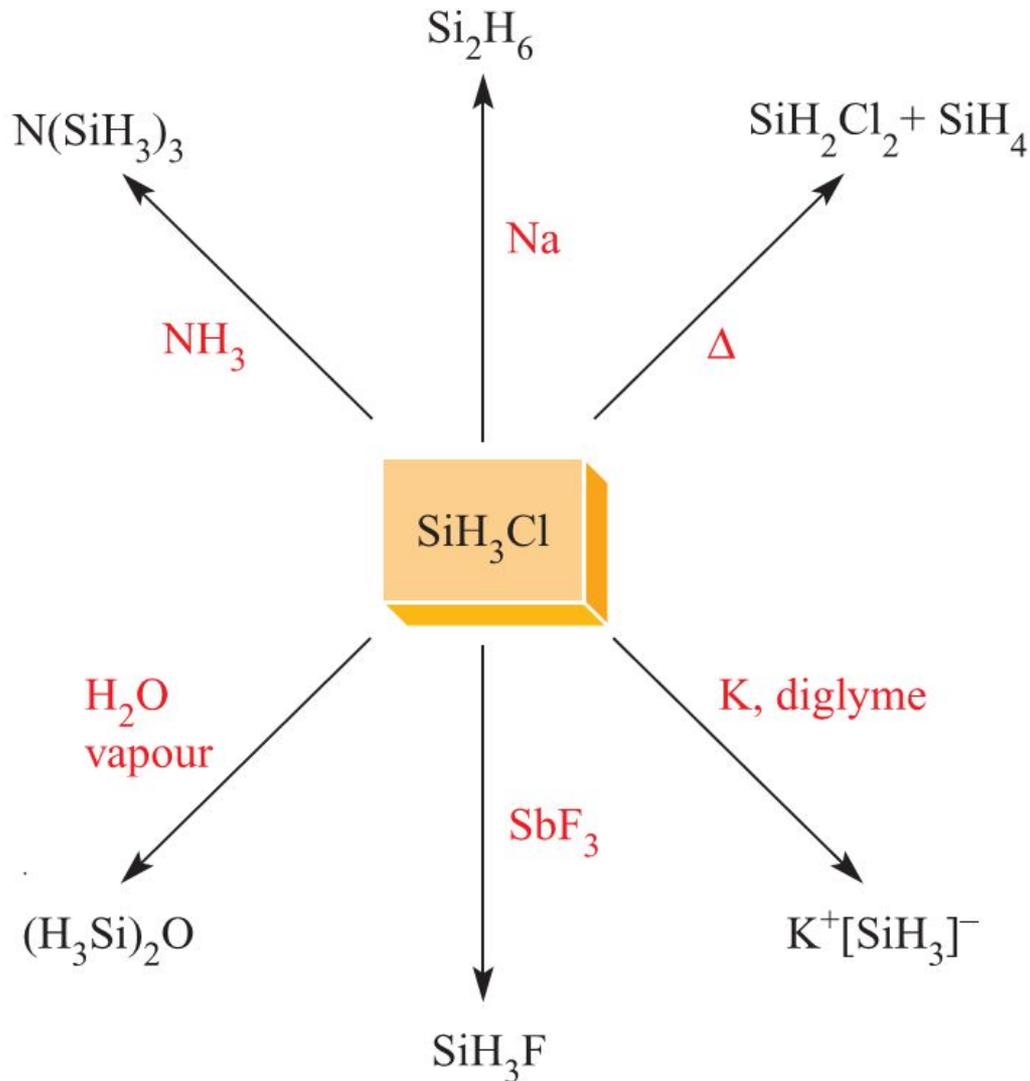
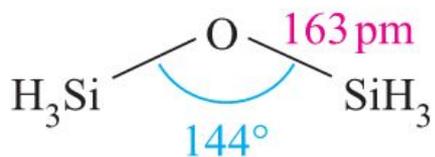
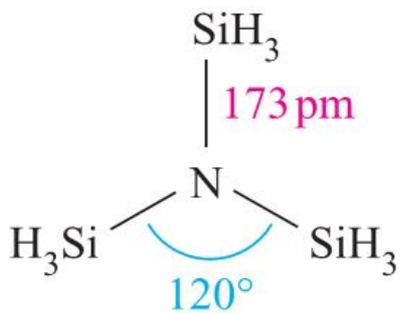
# Силаны

- образуются при взаимодействии кремния с водородом ( $n = 1, 2, 3, 4$ )
- впервые синтезированы в 1857 г. немецким химиком кремнийорганическим химиком Фридрихом Вюрцелем
- в 1902 г. американским химиком Вильямом Бэндином
- чистые силиконы получают из тетрафторида кремния  $\text{SiF}_4$  с органическими соединениями



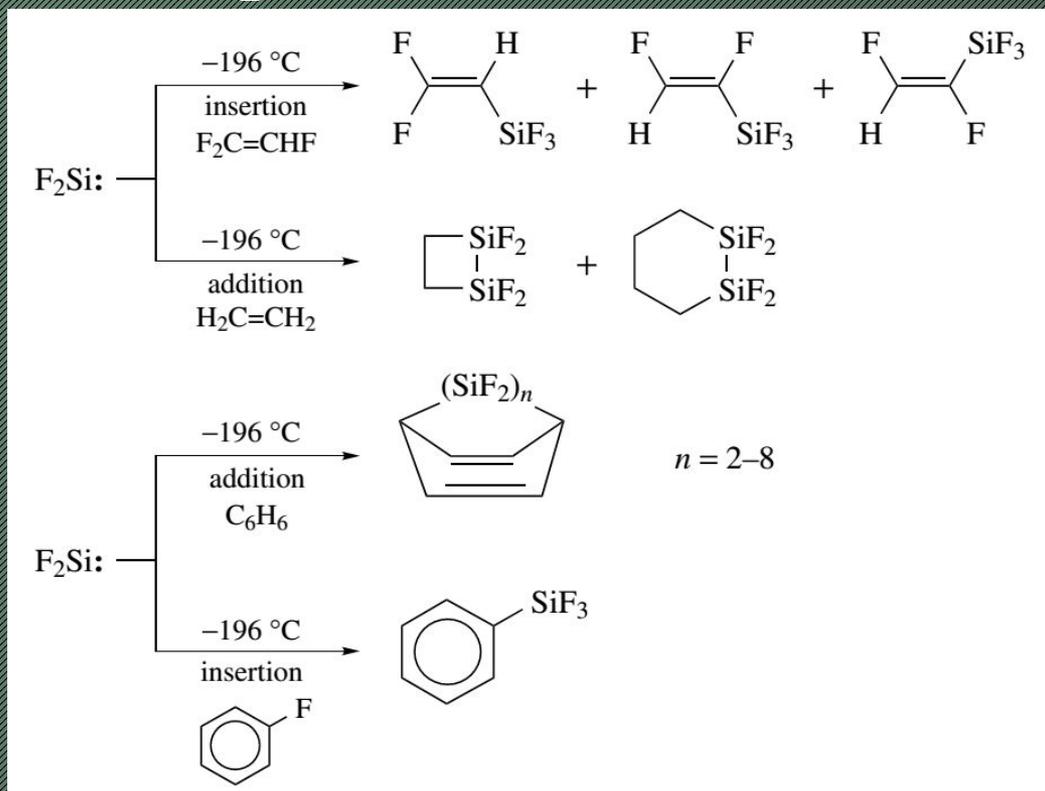
ОМ В  
лав  
ВИИ  
Ь  
ЛИ

# Силаны



# Дигалогениды кремния

- из 2-хвалентных галогенидов наиболее устойчив  $\text{SiF}_2$



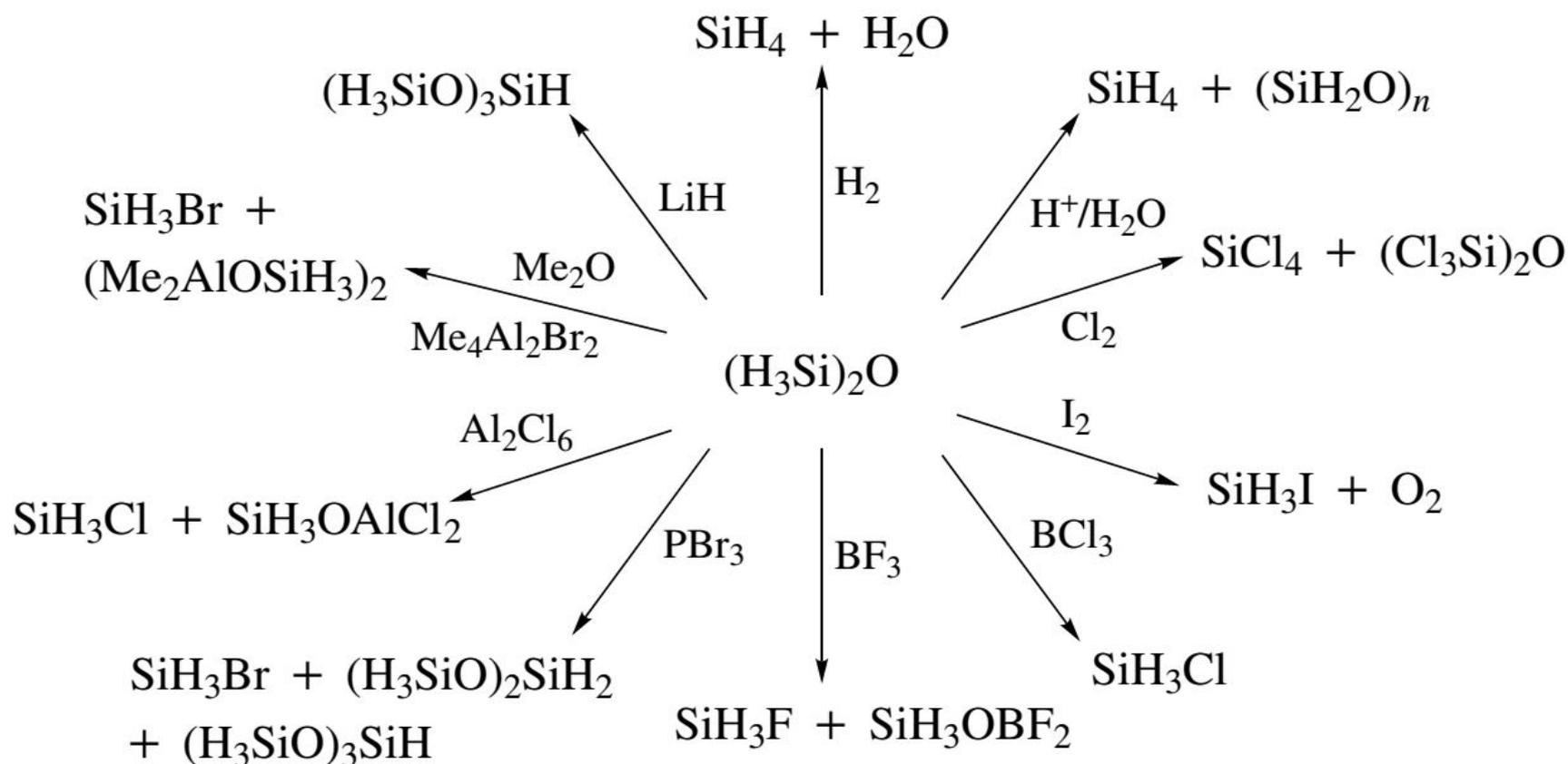
# Тетрагалогениды кремния

- получают
  - прямым синтезом
  - реакцией галогенсилана с  $\text{HX}$  или  $\text{X}_2$  и др.

Свойство	$\text{SiF}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SiI}_4$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-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

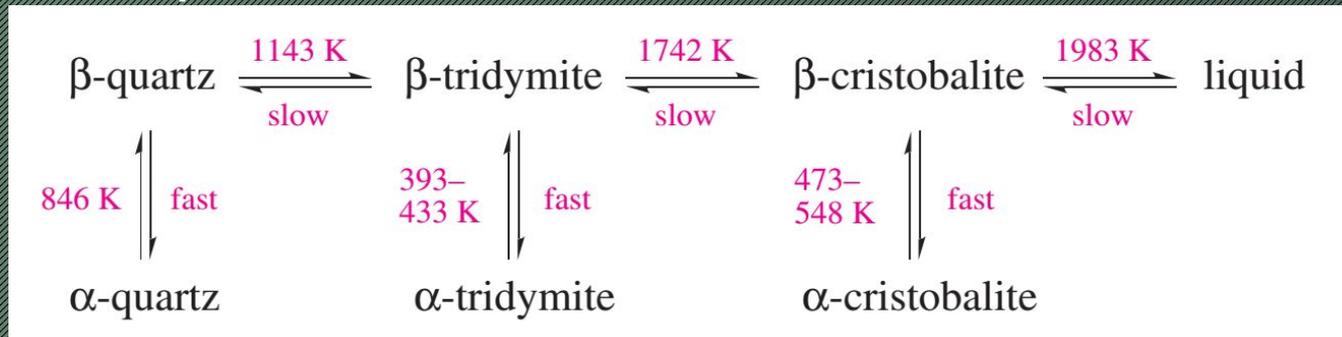
# Силоксан



# Оксиды кремния



- диоксид кремния существует во множестве форм, каждая из которых содержит тетраэдр  $\text{SiO}_4$
- при атмосферном давлении существует 3 модификации



- при быстром охлаждении жидкого  $\text{SiO}_2$  получается стеклоподобная форма (размягчается при  $1470^\circ\text{C}$ )

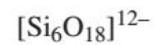
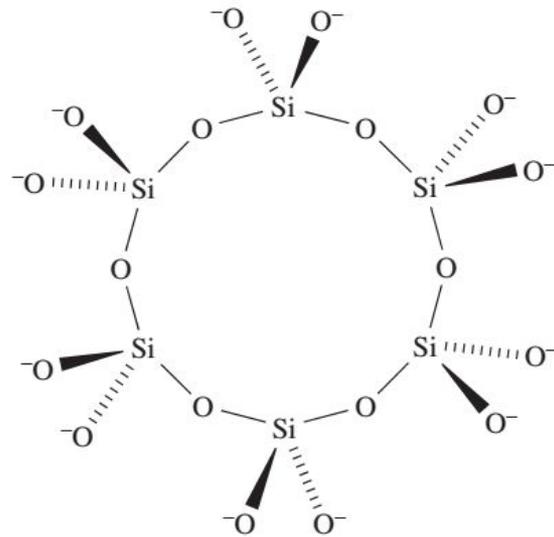
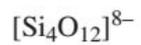
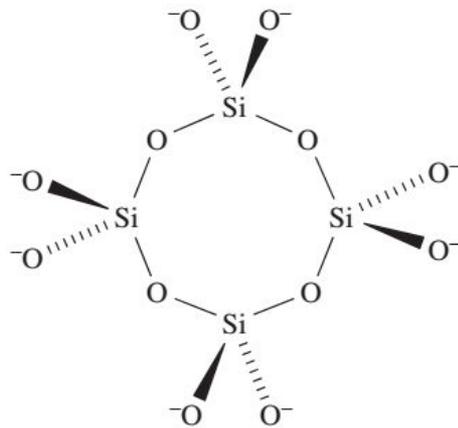
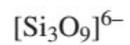
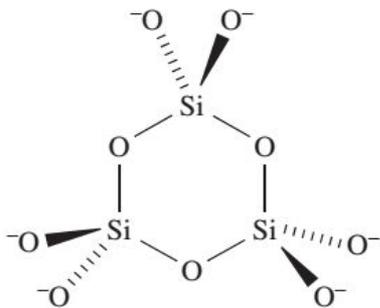
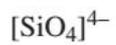
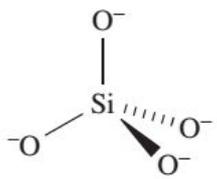
# Оксиды кремния



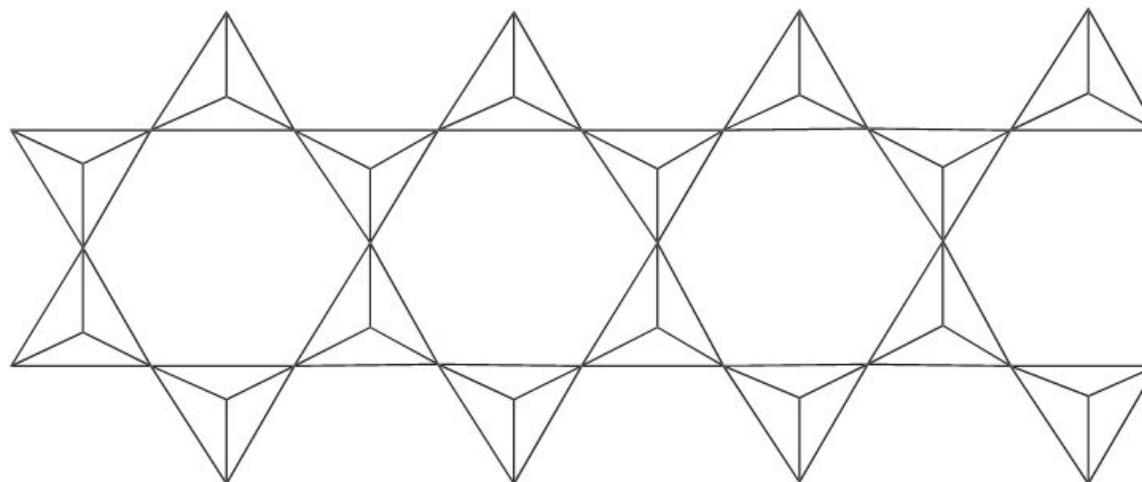
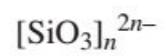
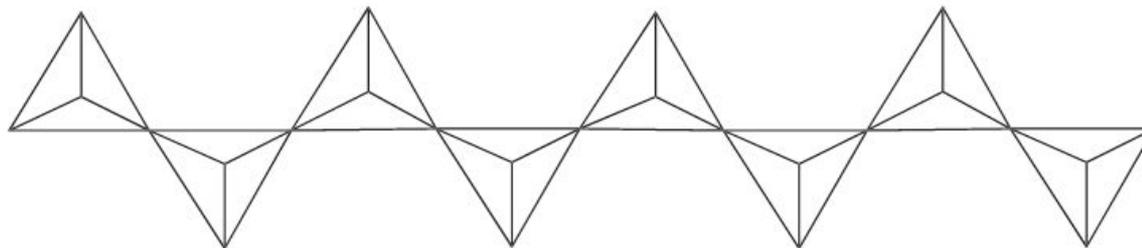
- $\text{SiO}_2$  инертен почти ко всем реактивами при комнатной температуре
- исключения:  $\text{HF}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{F}_2$  и др.
- при  $1500^\circ\text{C}$  сплавляется с карбонатом натрия, образуя «жидкое стекло»
- при добавлении кислоты к нему получается силикагель



# Силикаты

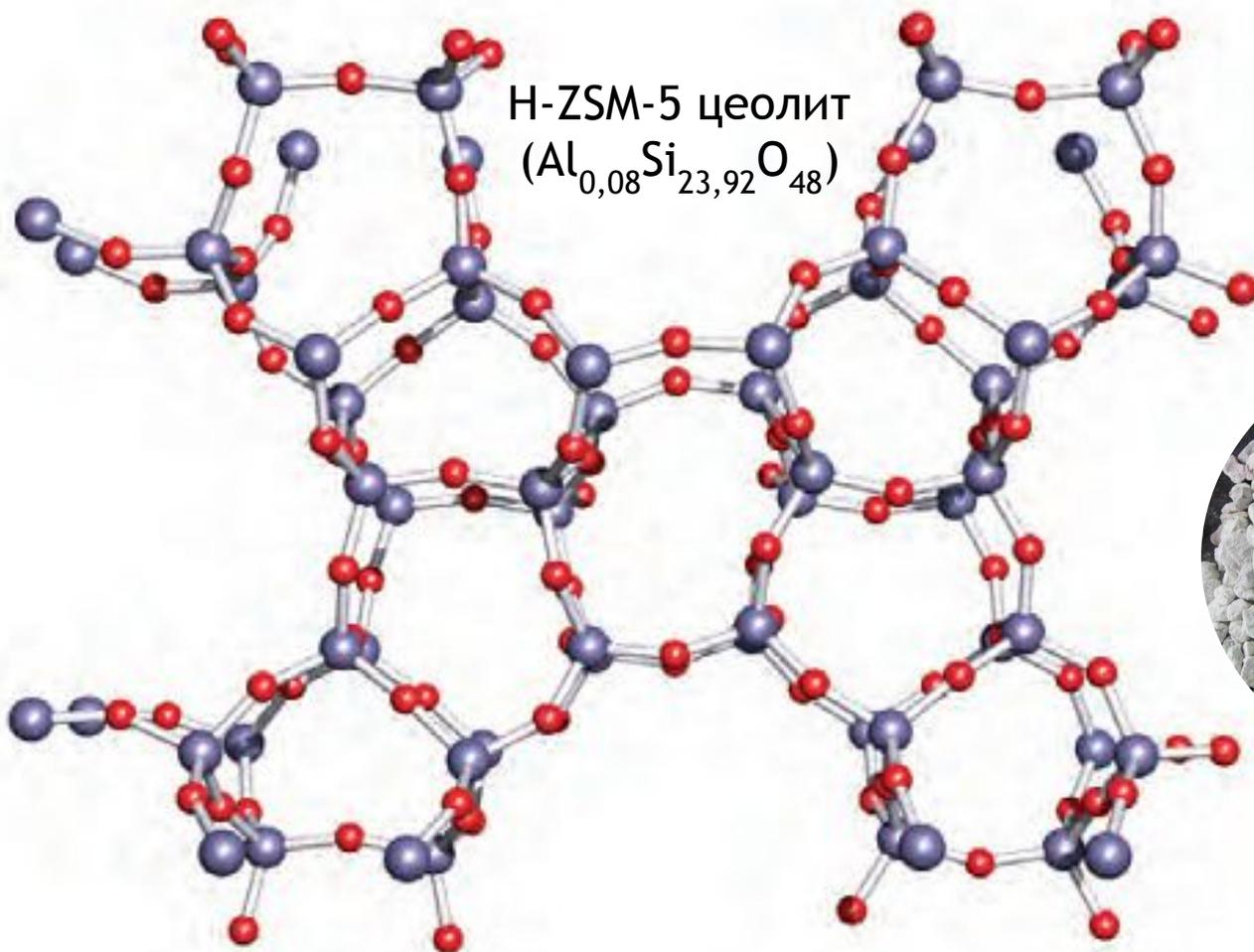


# Силикаты



# 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.  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , не растворяется в разбавленных кислотах в щелочах без присутствия окислителя
- с расплавами щелочей образует германаты
- с расплавами ЦМ образует кластерные германиды  $\text{Ge}_4^{2-}$ ,  $\text{Ge}_9^{2-}$  и др.

# Гидриды германия

- $\text{GeH}$ ,  $\text{GeH}_2$ ,  $\text{GeH}_{0,9-1,2}$  — в основном полимеры
- получаются гидролизом  $\text{Na}_2\text{Ge}$  или  $\text{CaGe}$
- $(\text{GeH}_2)_n$  — белое твердое вещество, разлагается при  $-33^\circ\text{C}$  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  $\text{GeH}_3^-$ , и реагируют со ЩМ, образуя  $\text{MeGeH}_3$  белого цвета
- образуют галогенпроизводные

# Оксиды и гидроксиды германия



- германий образует 2 оксида:  $\text{GeO}$  и  $\text{GeO}_2$
- монооксид получается при нагревании германия с диоксидом до  $1000^\circ\text{C}$ , при восстановлении диоксида  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в растворе  $\text{HCl}$ , при термическом разложении  $\text{Ge}(\text{OH})_2$
- стабилен при комнатной температуре, при нагревании на воздухе до  $550^\circ\text{C}$  окисляется
- не реагирует с растворами  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$
- с хлороводородом при  $175^\circ\text{C}$  образует  $\text{GeHCl}_3$
- 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:  $\text{GeO}_3^{2-}$ ,  $\text{GeO}_4^{4-}$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_7^{6-}$ ,  $\text{Ge}_3\text{O}_8^{8-}$ ,  $\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$ ,  $\text{Ge}_5\text{O}_{12}^{4-}$ ,  $\text{Ge}_6\text{O}_{18}^{12-}$ ,  $\text{Ge}_8\text{O}_{17}^{2-}$  и  $\text{Ge}_9\text{O}_{20}^{4-}$
- между германатами и силикатами нет структурного сродства

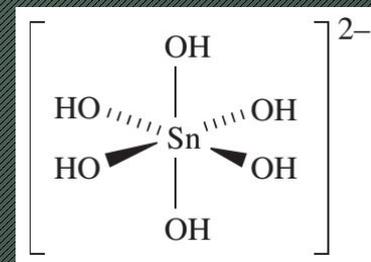
# Галогениды германия



- тетрагалогениды мономерны
- все галогениды  $\text{GeX}_4$  можно синтезировать из простых веществ ил при реакции раствора  $\text{HCl}$  с  $\text{GeO}_2$
- $\text{GeF}_4$  также получается при разложении  $\text{BaGeF}_6$
- легко гидролизуются, образуя оксид и  $\text{HX}$
- в отличие от  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  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,  $\text{H}_2\text{O}$  свинцовый порошок пирофорен
- при нагревании на воздухе образуются  $\text{SnO}_2$  и  $\text{PbO}$
- олово растворяется в разб.  $\text{HNO}_3$ , конц.  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в горячих растворах щелочей
- свинец медленно раств. в  $\text{HCl}$ , быстро — в  $\text{HNO}_3$
- галогены окисляют олово до  $4+$ , а свинец — до  $2+$



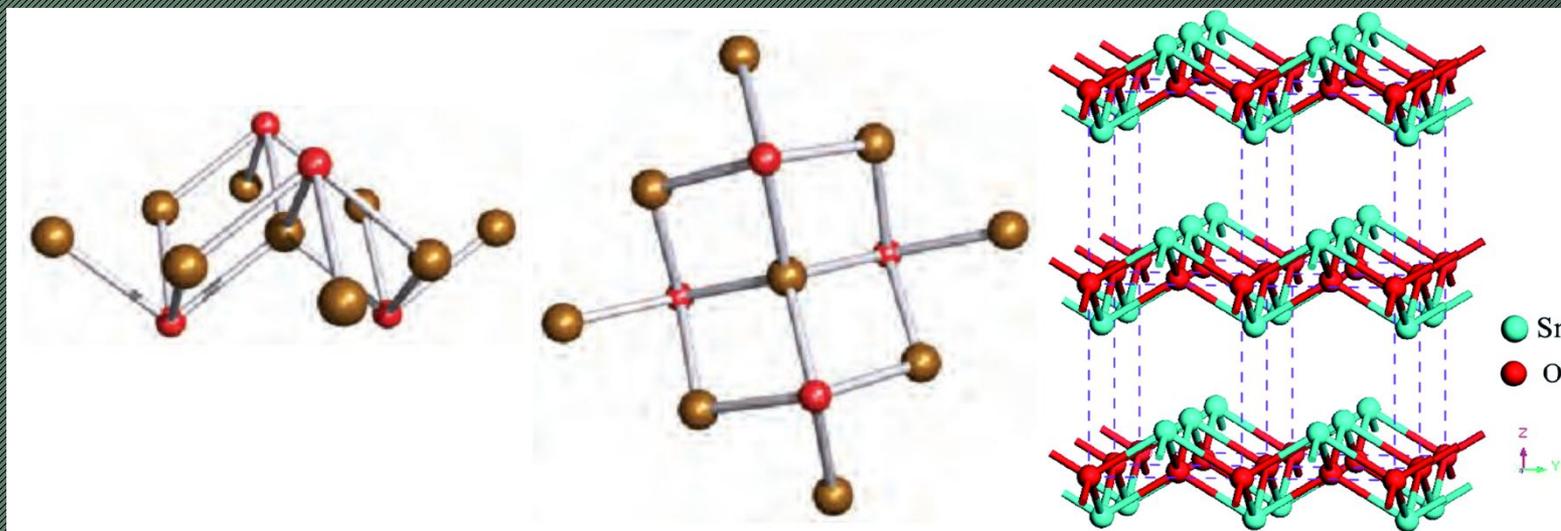
# Гидриды олова и свинца

- $\text{SnH}_4$  — станнан,  $\text{PbH}_4$  — 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



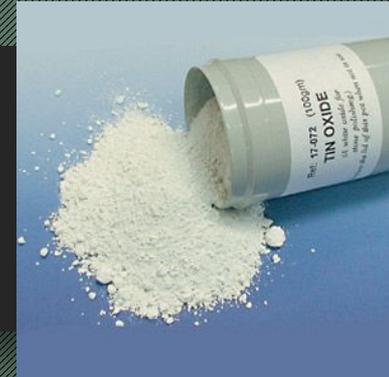
- монооксид получается при дегидратации гидрата оксида, выпадающего в осадок в результате щелочного гидролиза  $\text{Sn}^{2+}$ , или при термическом разложении оксалата



# 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

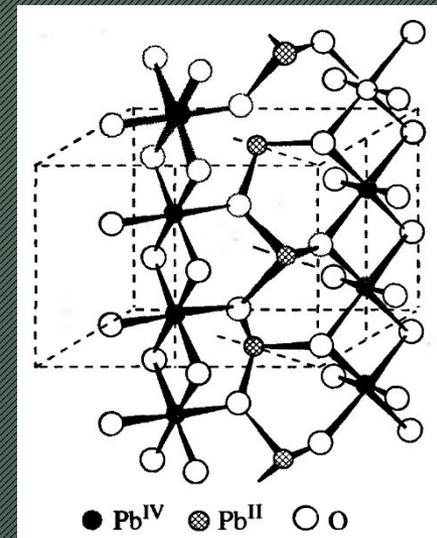


- диоксид образуется при прямом окислении металла или при дегидратации гидрата оксида
- нерастворим в воде и разбавленных растворах щелочей, но легко растворяется в их расплавах
- гидроксид олова (IV) неизвестен, при щелочном гидролизе образуется  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

# Оксиды и гидроксиды свинца

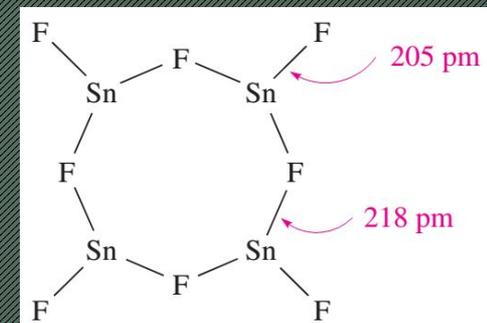
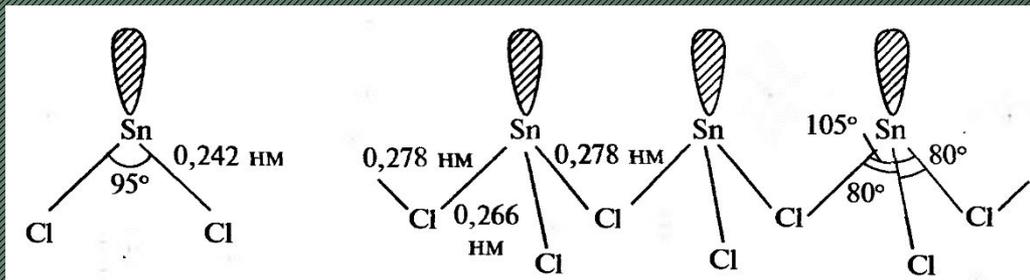


- монооксид свинца существует в двух модификациях
- глет имеет структуру SnO
- образуется при прямом окислении кислородом при нагревании, но нагревание при  $490^\circ\text{C}$  приводит к образованию  $\text{Pb}_3\text{O}_4$
- гидроксид свинца (II) не образуется, при  $\uparrow\text{pH}$  растворов  $\text{Pb}^{2+}$  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

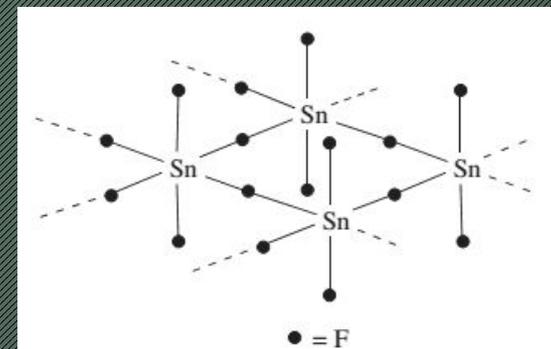
- фторид олова получается при реакции  $\text{SnO}$  с  $\text{HF}$  (40%), состоит из тетрамеров
- хлорид олова (II) можно получить при нагревании олова в токе  $\text{HCl}$



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

# Галогениды олова

- тетрафторид олова получается действием б/в HF на  $\text{SnCl}_4$ 
  - 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  $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$

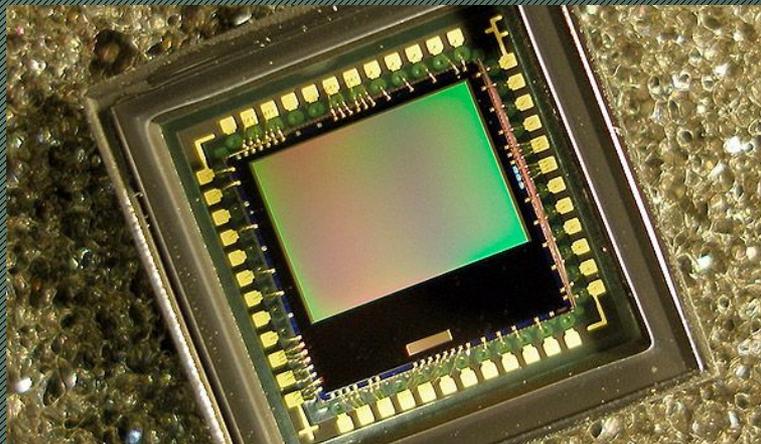
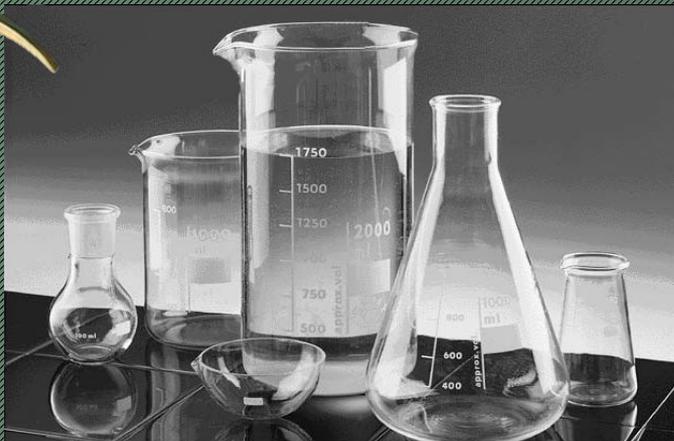


# Галогениды свинца

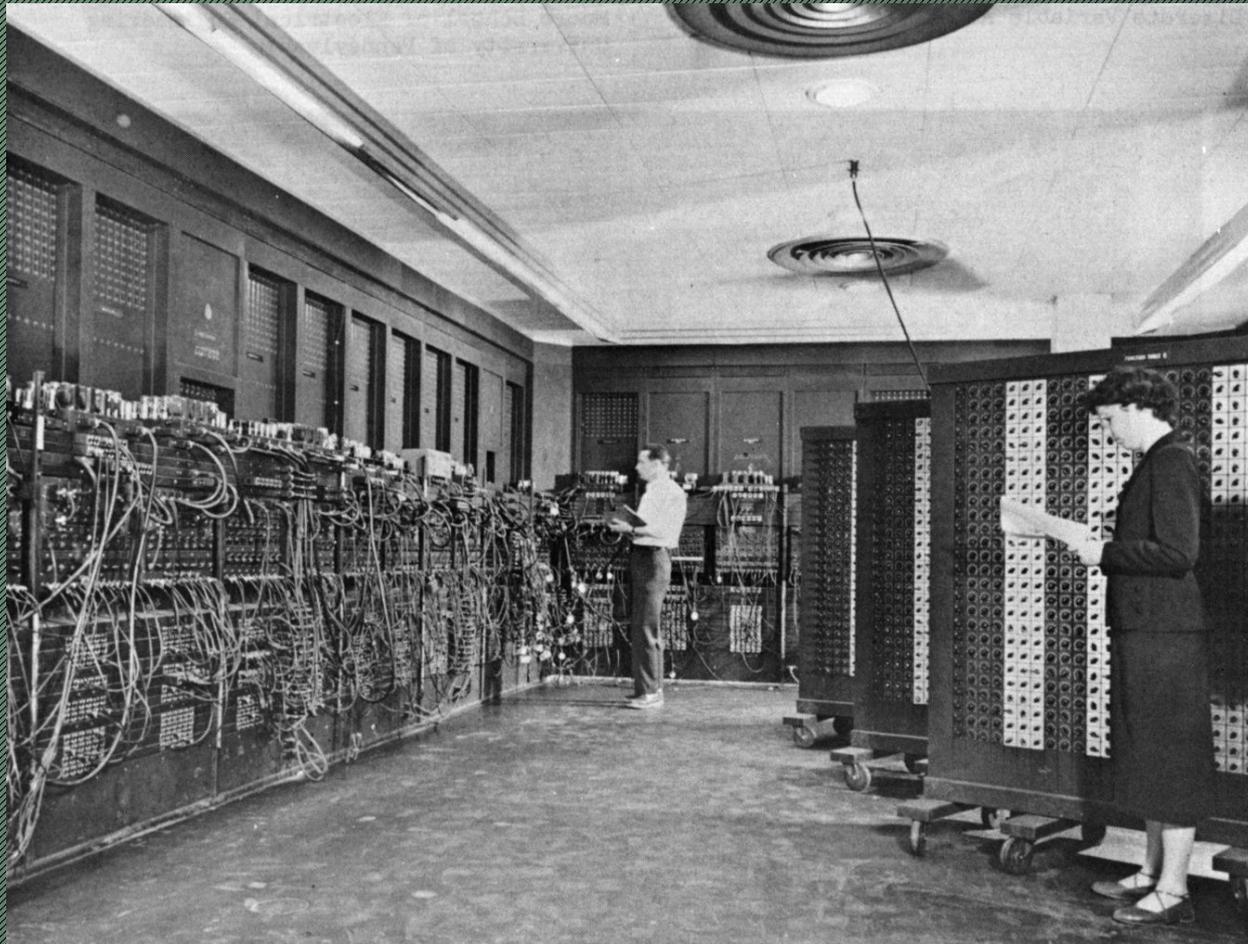
- из тетрахлоридов свинца устойчивы только фторид и хлорид
  - фторид — твердый, обладает полимерной структурой
  - хлорид — маслянистая жидкость — получается при действии конц. серной кислоты на гексахлороплюмбат пиридина, разлагается со взрывом на хлор и дихлорид выше  $50^{\circ}\text{C}$
- дигалогениды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

Свойство	$\text{PbF}_2$	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbBr}_2$	$\text{PbI}_2$
$t_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	818	500	367	400
$t_{\text{кип.}}, ^{\circ}\text{C}$	1290	953	916	860-950*

# Применение



# Применение



# Применение

