

Углерод

Характерные степени окисления:

В большинстве:

+4; +2; +3

Важнейшие соединения:

CO , карбонилы металлов, CO_2 , соли H_2CO_3 – карбонаты, HCN – синильная кислота и её соли цианиды, $HCNS$ – роданиды.

Fe_3C , CaC_2 – карбиды и др.

CS_2 – сероуглерод

$CoCl_2$ – фосген

CCl_4 – четырех хлор. углерод

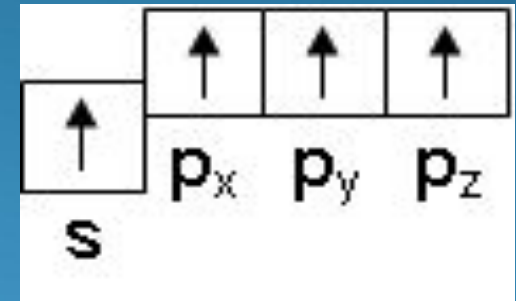
Природные ресурсы:

В земной коре 0,14 %. Большая часть его входит в состав карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3), нефти, каменного и бурого угля, сланцев, природного газа. Хотя содержание CO_2 в атмосфере невелико (всего ~ 0,03%), но его общая масса составляет около 600 млн тонн. Углерод входит в состав всего живого + графит, алмаз, карбин и т.д.

Свойства и получение

Углерод имеет уникальное строение $1s^2 2s^2 2p^2$.

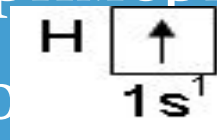
В валентном состоянии: $1s^2 2s p_x p_y p_z$



Он имеет неспаренных электрона и во внешнем электронном слое отсутствуют как свободные квантовые ячейки, так и неподеленные электронные пары.

Такое электронное строение и расположение углерода посередине шкалы электроотрицательностей обуславливает свойства данного элемента, благодаря чему существует огромное многообразие органических соединений.

Промежуточное значение электроотрицательности приводит к тому, что углерод образует ковалентные связи со всеми реакционноспособными элементами периодической таблицы, стоящими от него справа (O, N, галогены) и снизу (Si, Ge, Sn, Pb). Невозможность донорно-акцепторного взаимодействия обуславливает примерно одинаковую прочность связей с водородом и с другими атомами.



Четырехвалентность углерода предоставляет широкие возможности для разветвления цепей и образования циклических структур.

Формирование цепей $\dots - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \dots$ энергетически выгоднее, чем молекул C_2 , в которых углерод двухвалентен и образует менее прочную π -связь, чем σ -связь в цепях.

В подавляющем большинстве углерод четырехвалентен (исключение CO и существующие в плазме $\bullet\text{CN}$; $\bullet\text{CH}_3$; $:\text{CH}$). Координационные числа выше 4 для углерода нехарактерны, т.к. его атом не имеет d -орбиталей в валентном слое (исключение – некоторые карбиды).

Известно несколько аллотропных форм С:

графит. Его кристаллическая решетка состоит из плоских слоев атомов, которые находятся на расстоянии 334 пм, и слабо связаны между собой, поэтому графит легко разделяется на чешуйки.

Графит – электропроводен, теплопроводен, похож на металлы, самое тугоплавкое из простых веществ $t_{пл}$ 3800°C. Природный графит встречается редко, используется искусственный, получаемый t° в электропечи при 2200°-2800° углей или нефтяного кокса. В зависимости от условий получения различают стеклографит, пирографит, графитовое волокно. Благодаря структуры в него могут внедряться $B, F, Na, K, H_2SO_4, FeCl_3, FeS_2$ и т.д. При этом образуется $C_8K, C_{64}Na$ и т.д.

Разновидностями графита следует считать также сажу и древесный уголь. Одним из широко применяемых адсорбентов является *активный (активированный уголь)*. Его получают обработкой древесного угля перегретым водяным паром (удаляют смолистые вещества из пор).

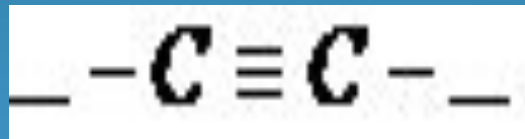
Пиролизом определенных сортов каменного угля получают кокс. Это углерод (графит) + зола.

Другой аллотропной модификацией является алмаз. В кристаллической решетке алмаза каждый атом 4 ковалентные связи (sp^3 гибридизация,

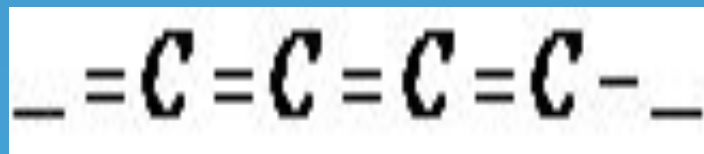
$d(C-C) = 154$ пм). Известны кристаллы алмаза кубической и гексагональной сингоний. (очень редко встречаются в природе).

Окрашенные (очень редкие алмазы) очень ценятся. Масса алмаза выражается в каратах. 1 карат составляет 0,2 г. Стоимость зависит от размера. Самый большой весит 600 г. Создаются искусственные алмазы (школа Лейпунского 1939 г. и Верещагина Л.Ф.).

В 1963 удалось получить новую модификацию углерода, путем каталитического окисления ацетилен, которую называли α -карбином).



Позднее она была найдена в природе. Это линейный полимер. Это черный мелкокристаллический порошок. Получен также ρ -карбин



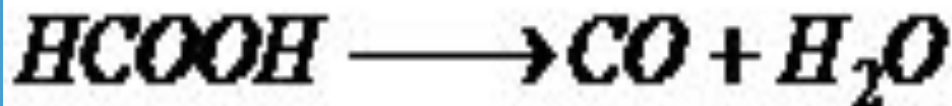
Соединения

Водородные соединения изучаются в органической химии (CH_4 и т.д.). Известно несколько кислородных соединений углерода – CO , CO_2 , C_3O_2 , C_5O_2 , C_6O_9 и циклические соединения (эфиры) $\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ и $(\text{C}_4\text{O}_3)_n$.

CO и CO_2 – являются наиболее распространенными оксидами.

CO – бесцветный, малорастворимый в воде газ, без запаха. Очень ядовитый «угарный газ».

В лабораторных условиях CO получают, действуя на муравьиную кислоту водоотнимающими средствами H_2SO_4 и P_2O_5 .

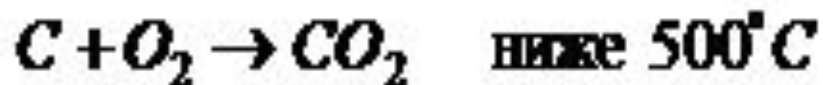


CO – несолеобразующий оксид, образуется при горении угля при недостатке O_2 или при очень высоких t° .

Получение:

1) промышленное:

пропускают воздух через слой расплавленного угля.

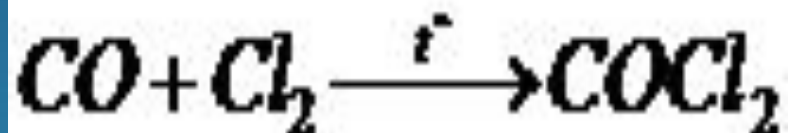


Смесь **CO** с азотом воздуха – генераторный газ.

CO – сильный восстановитель (используется в металлических процессах).

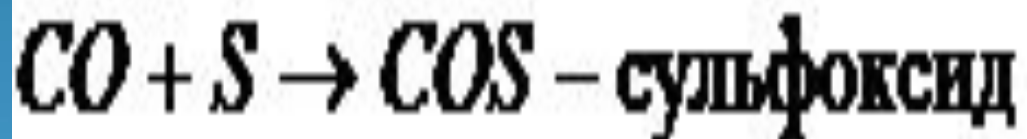
CO образует ряд реакций присоединения:

с хлором (COCl_2 – фосген, оксохлорид углерода)

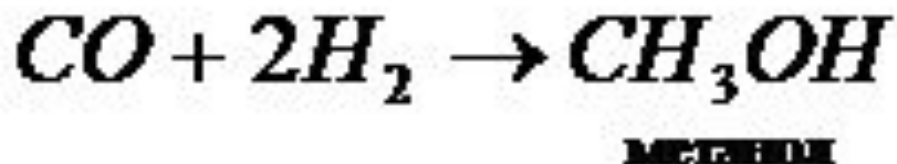


COCl_2 – бурый газ, очень ядовит.

с серой:



с водородом под давлением, t°



Для поглощения CO используется конц. водный раствор.



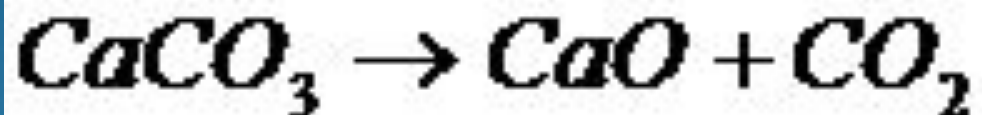
Продукты присоединения CO к атомам металлов многочисленны, их известно около 1000. Связь в них, как у комплексных соединений. Имеют широкое применение в препаративной химии.

CO_2 – газ.

Две sp -гибридные орбитали углерода образуют две σ -связи с O_2 , а оставшиеся негибридизованными p -орбитали углерода дают с двумя p -орбиталями O π -связи. CO_2 имеет линейное строение. Твердый CO_2 испаряется при 78°C , не плавясь (сухой лед). 10 % содержание CO_2 в воздухе смертельно.

Получение:

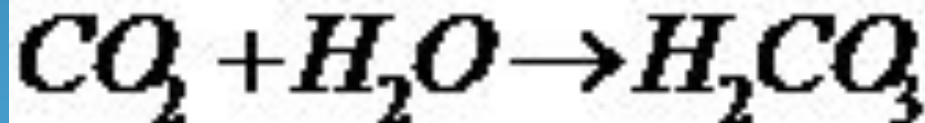
1) в промышленности обжигом известняка



2) в лаборатории (в аппарате Кипна)



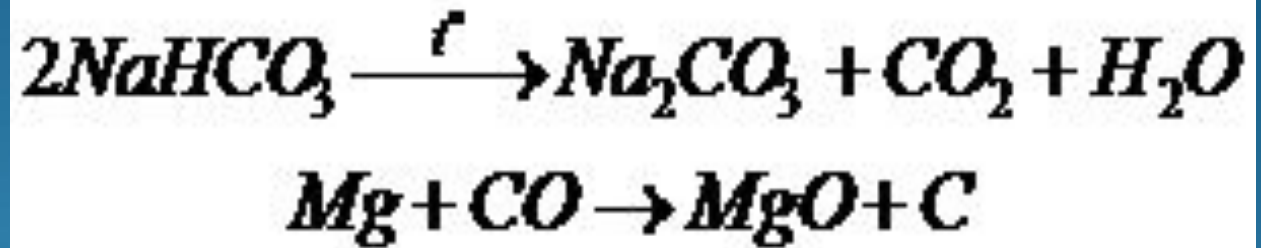
CO_2 растворим в воде:



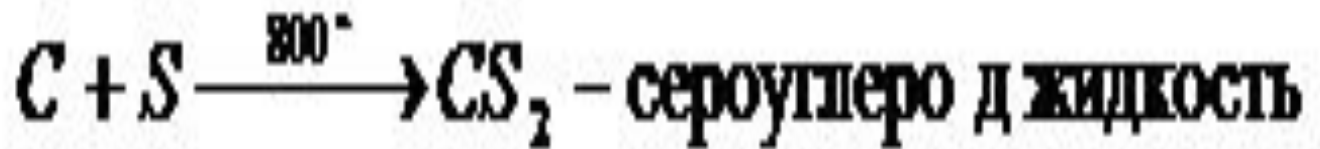
но реакция смещена влево,

H_2CO_3 – угольная кислота слабая.

Молекулы H_2CO_3 находятся только в растворе. Соли угольной кислоты – карбонаты, мало растворимы в воде. Для щелочных металлов известны гидрокарбонаты – $NaHCO_3$, которые при t° разлагаются:



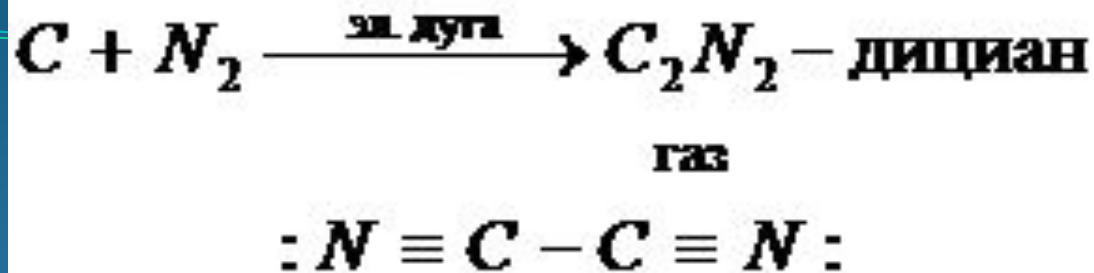
1) при t° углерод реагирует с серой:



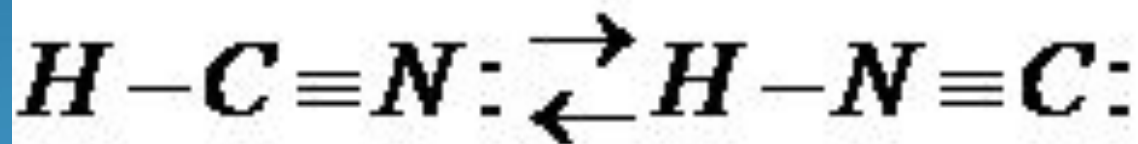
2) углерод имеет много соединений с галогенами: простейшие CF_4 .

Практическое применение имеют CCl_4 и CF_4 .
 CF_2Cl_2 (газ) – фреон (холодильники)

3) с азотом при t° :

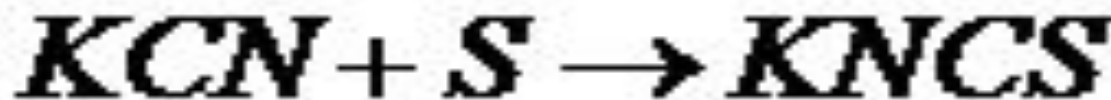


HCN – летучая жидкость – сильный яд, слабая кислота, состоит из двух видов, находится таутомерном равновесии:



Соли цианиды подвержены гидролизу, **KCN**, **NaCN** и т.д.

При действии серы на цианиды щелочных металлов, образуются роданиды: соли роданистоводородной кислоты:



соли называются роданиды. ($AgCNS$, $NaCNS$ и т.д.)

$HCNS$ – сильная кислота, соли гидролизу не подвергаются.

4) карбиды – это соединения углерода с элементами имеющими меньшую электроотрицательность, чем C .

карбиды делят на 3 группы:

а) солеподобные связь ковалентная – ионная, Be_2C , Mg_2C_3 , CaC_2 , Al_4C_3 , Mn_3C и т.д.

б) внедрения – металлоподобные, очень прочные, TiC , VC и т.д.

в) ковалентные SiC , B_4C – ковалентная связь.

Применение

Каменный уголь, нефть, природный газ -топливо.
кокс.

углерод – сталь.

углеграфитовые материалы – граф. электроды,
плавильные тигли, облицовка ванн в металлургии, в
ядерных реакторах и т.д.

графитовое волокно – детали самолетов и ракет.

Активированный уголь – адсорбент.

Сажа – наполнитель в резиновых изделиях.

Алмазы для бурения и обработки твердых
материалов.

Измеряя радиоактивность CO_2 , полученного сжиганием исследуемого образца органического происхождения (дерево, ткань и т.д.) определяют соединение ^{14}C (5569 лет полураспада). Зная период полураспада ^{14}C и его соединение в атмосферном CO_2 , вычисляют возраст находки «археологические часы».

CO_2 – сухой лед для пищевых продуктов.

CO_2 – для тушения огня.

цианиды – для извлечения золота из руд.

CaC_2 – карбид Ca для получения ацетилена.

Кремний – Si

Степени окисления +4 – SiO_2 , Na_2SiO_3 и др.

Природные ресурсы:

27,6 % кремния в природе, второй после O_2 элемент.

В свободном состоянии не встречается, входит в состав алюмо- и силикатных материалов.

SiO_2 – сильно распространен

кварц → горный хрусталь (некоторые весят десятки тонн)

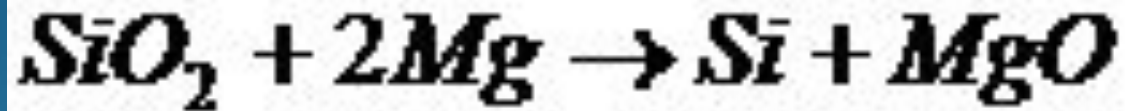
песок

SiO_2 – кизельгур (инфузорная земля), остатки водорослей диатомовых.

гранит содержит SiO_2

Получение:

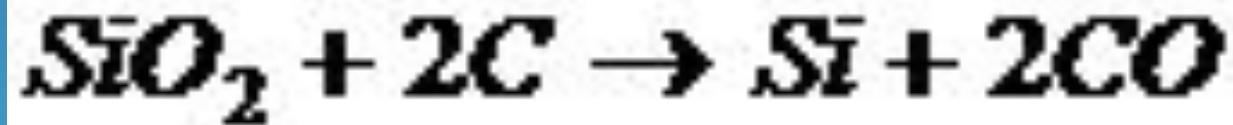
1) в лаборатории восстановлением SiO_2 магнием.



поджигают горящую ленту магния MgO удаляют HCl .

2) в промышленности:

SiO_2 восстанавливают углеродом в эл. печи.



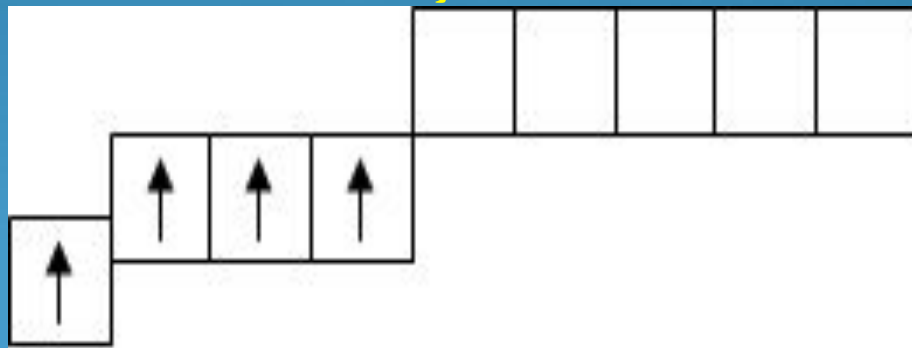
Кремний высокой чистоты готовят восстановлением водородом соединений SiCl_4 или разложением SiH_4 силана.

Свойства

Обычной формой *Si* является «алмазоподобная» модификация – темно-серая, почти черное твердое вещество с металлическим блеском. Полупроводник. Существует также аморфная форма, тугоплавкая, большая твердость, химически стоек, бурого цвета.

Электронная конфигурация *Si* – $3s^2p^2$,

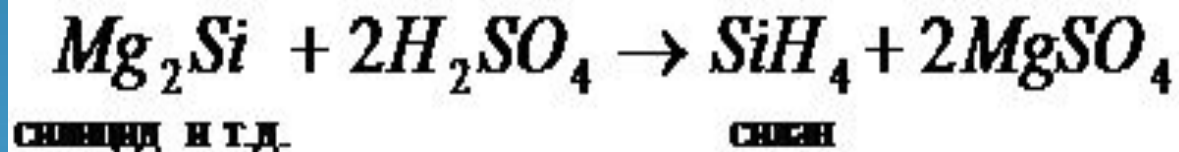
в возбужденном состоянии $3s p_x p_y p_z$



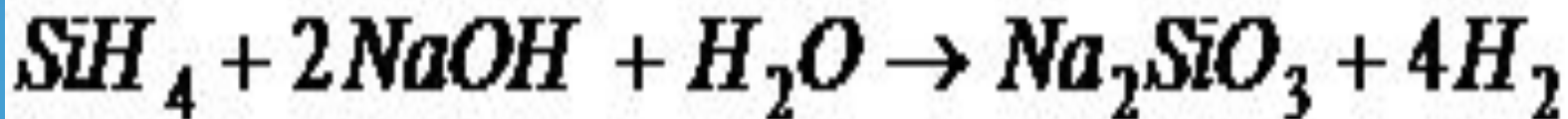
Координационное число = 4, но может быть и равным 6.

По многим свойствам *Si* похож на бор (диагональное сходство). Оба неметаллы, имеют высокие температуры плавления, образуют кислотные оксиды, ковалентные гидриды и т.д.

1) *Si* не реагируют с водородом
кремневодороды (силаны) получают косвенными
методами:



Силаны – легколетучие ядовитые вещества, являются сильными восстановителями.



2) с галогенами силаны реагируют бурно (со взрывом), получаются SiF_4

3) При t° Si реагируют с O_2 , получают SiO_2 , или SiO при высокой температуре.

SiO_2 существует в нескольких модификациях:

β - кварц

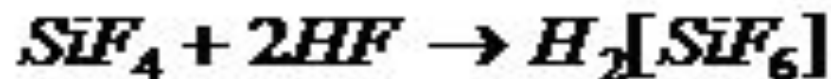
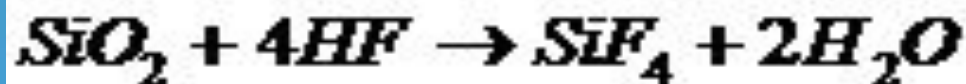
α - кварц – обычная форма.

При охлаждении SiO_2 образуется стекловидная форма.

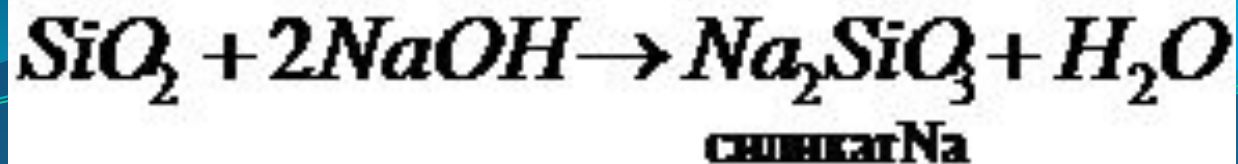
кварц. Стекло

На SiO_2 не действуют никакие кислоты кроме HF

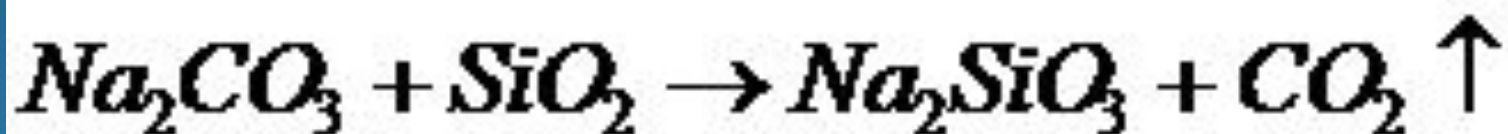
а)



б)



в) кислотный оксид SiO_2 реагирует:



В воде хорошо растворимы только силикаты щелочных металлов.

Na_2SiO_3 – при сплавлении образуется жидкое стекло.



H_2SiO_3
гель кремниевой
кислоты

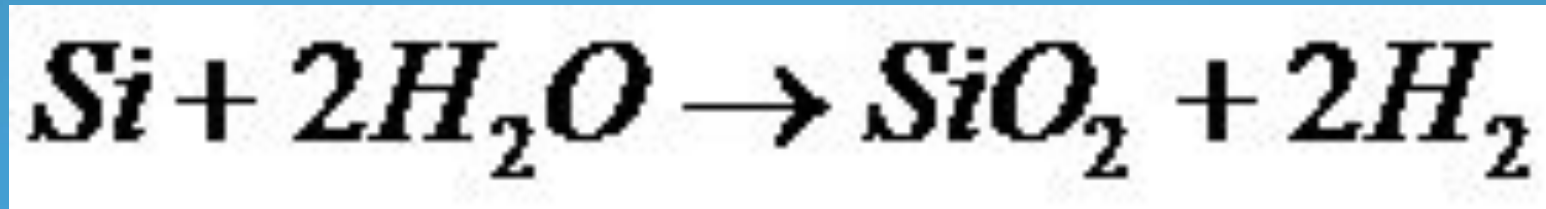
Если этот осадок высушить, то при t° , то образуется силикагель SiO_2 в виде прозрачных крупинок. Он обладает пористостью и имеет огромную удельную поверхность. Силикагель – широко испол. адсорбент и носитель катализатора.

Кремниевые кислоты слабее угольной. Они выпадают в осадок при действии CO_2 сильно гидролизуются.

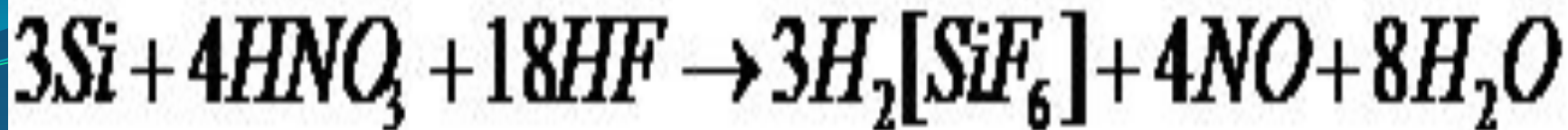
H_2SiO_3 – метакремниевая кислота (силикаты)

H_4SiO_4 – ортокремниевая кислота (ортосиликаты)

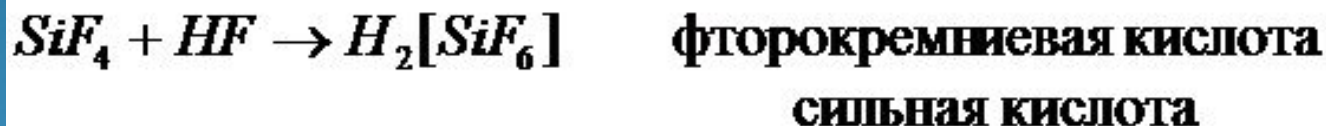
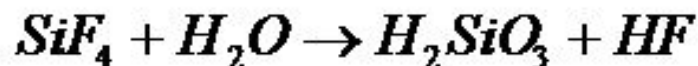
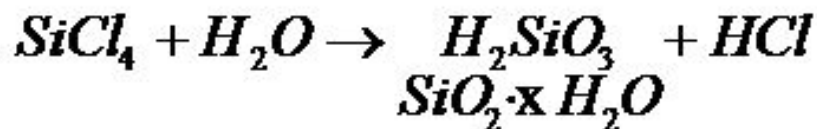
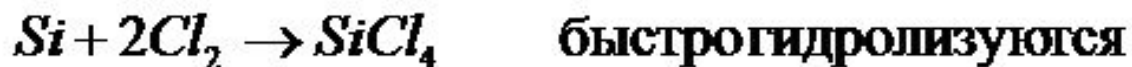
1) Si реагируют с водой при t° высокой:



2) *Si* вытесняет из соединений некоторые *Me*



3) *Si* реагирует с галогенами



4) с серой образуется *SiS₂*

5) с азотом *Si₃N₄*

6) с углеродом *SiC* (карборунд) при $t^\circ 1300^\circ C$

Известно очень много кремнийорганических веществ.

7) с металлами образует силициды

(*Mg₂Si*, *FeSi*, *Cr₃Si* и т.д.) похожи по свойствам на интерметаллиды

Применение

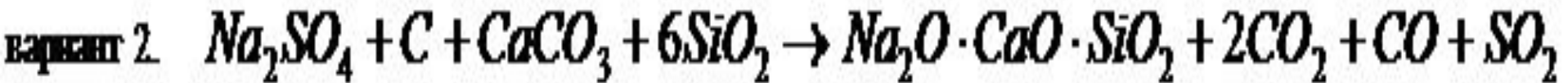
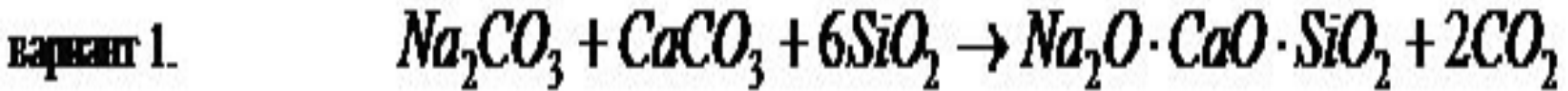
Si используется для получения сплавов
2-4 % Si увеличивает магнитную проницаемость
 Si связывает O_2 в стали и т.д.

Особо чистый кремний применяется для
изготовления раб. элементов полупроводниковых
устройств (ЭВМ, солнечные батареи и т.д.)

Из кварца делают аппаратуру в лабораториях и на
производстве.

Стекло

$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ получают при $t^\circ 1500^\circ C$



Состав стекла может изменяться цемент, керамика, кирпич, фаянс, фарфор, асбест и т.д.