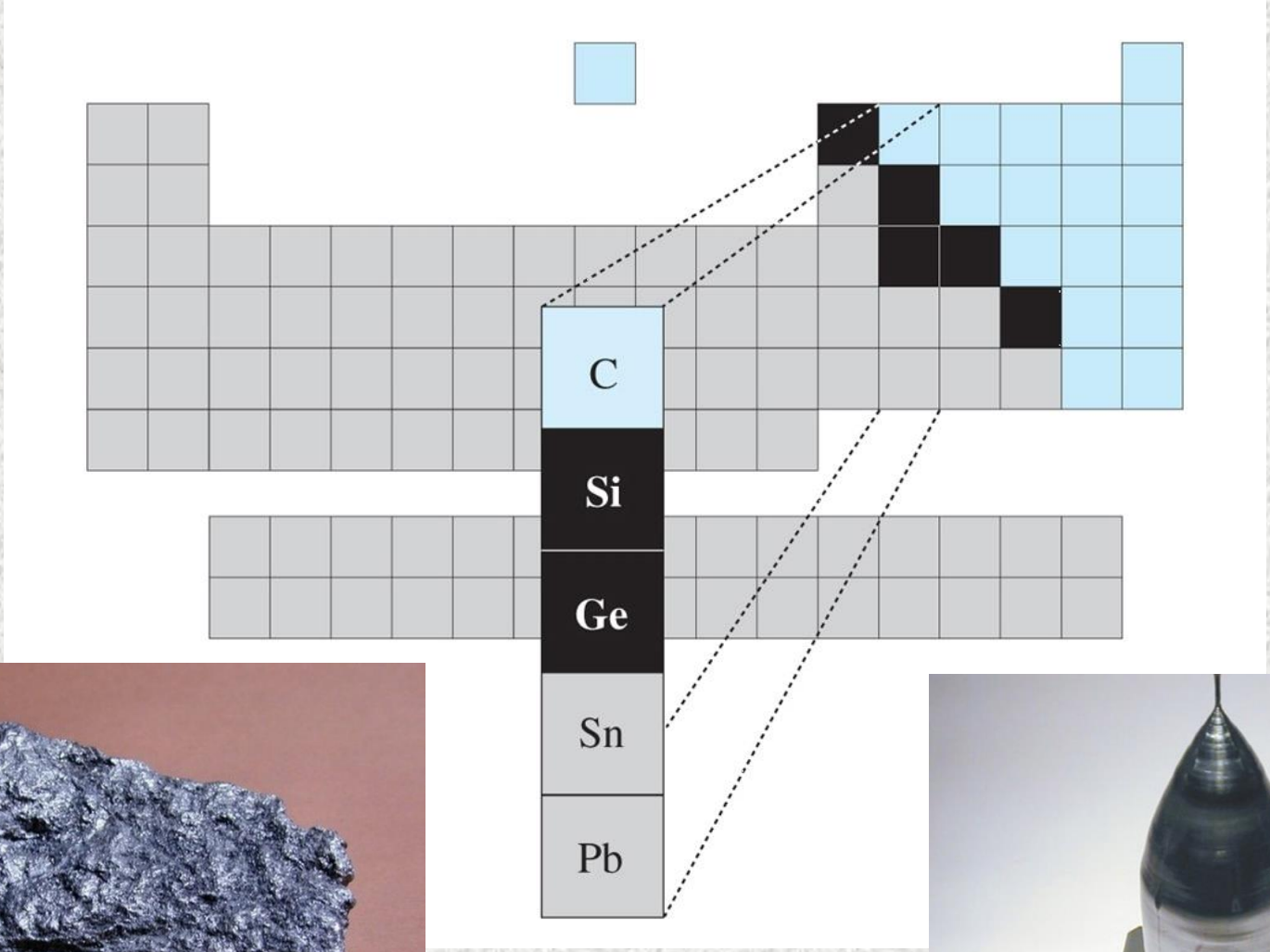
IV (14) группа периодической системы

C, Si, Ge, Sn, Pb



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. graphit.jpg

Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. silicium-einkristall.jpg

Распространенность и минералы

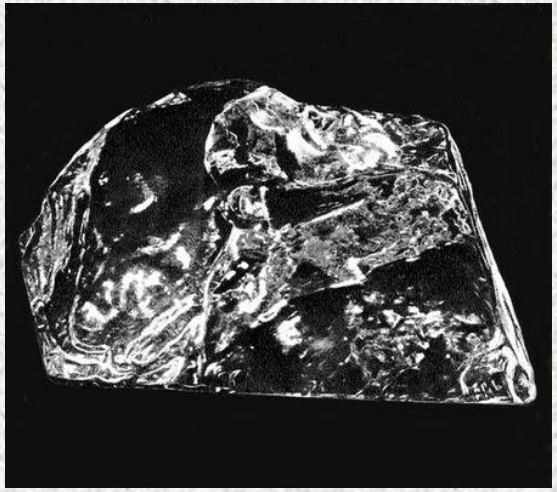
C – 11 место, CO_2, $CaCO_3$ (известняк, кальцит, мрамор), уголь, нефть, прир. газ

Si – 2 место; SiO_2 (кремнезем, кварц), силикаты, алюмосиликаты

Ge – 54 место, Cu_3GeS_4 (германит)

Sn – 27 место, SnO_2 (касситерит)

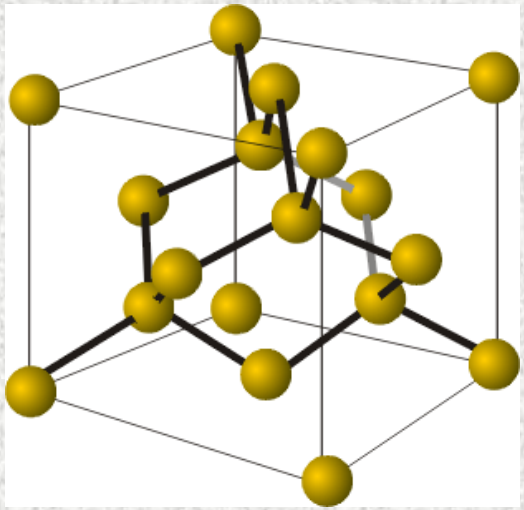
Pb – 60 место, PbS (галенит), $PbSO_4$, $PbCO_3$

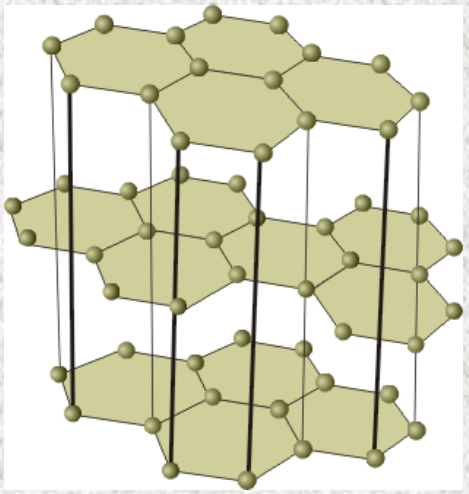


Открытие элементов

- C –известен с древнейших времен; лат. «карбон» - уголь
- Si – 1823 г., швед Берцелиус; от лат. «силекс» - кремень
- Ge - предсказан Менделеевым в 1871 г., открыт нем. Винклером в 1885 г., в честь Германии
- Sn – известен давно, от лат. «станнум» - стойкий
- Pb – известен давно, происхождение названия не ясно

Аллотропные модификации С





Алмаз, d(C-C) = 1,54 Å

sp^3 гибридизация

Графит, d(C-C) = 1,42 Å -

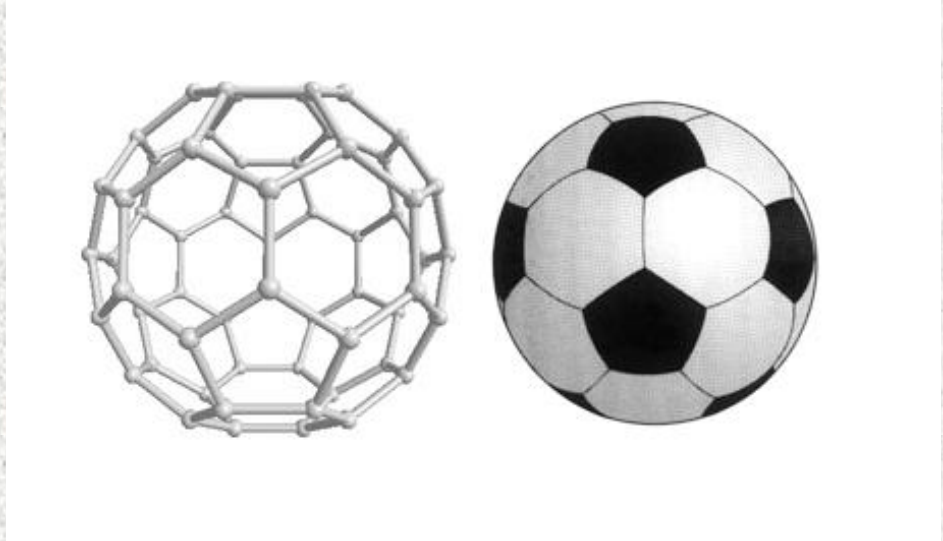
sp^2 гибридизация; 3,35 Å

С(графит) = С (алмаз) (Т, Р, катализатор)

$\Delta_r G^o$ = +2,9 кДж/моль

Фуллерены

C_{60}



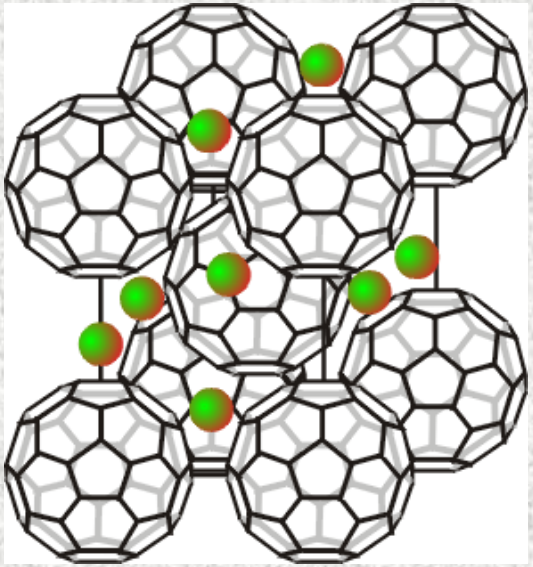
Открыты в 1980 г., Нобелевская премия по химии

ПОЛУЧЕНИЕ: Электрическая дуга между угольными электродами, далее сложная очистка

Молекулярная структура, растворимы в органических растворителях

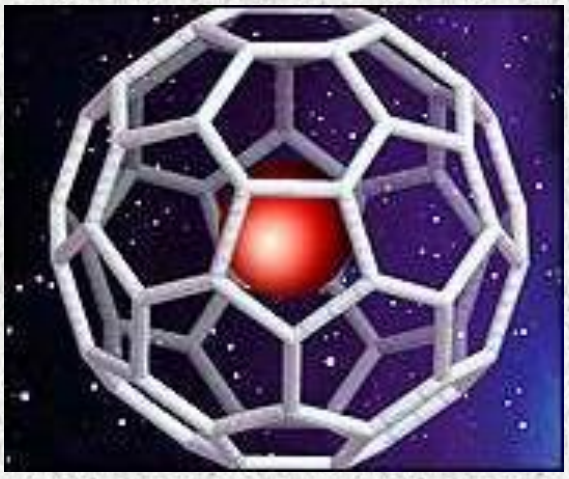
Сочетание 5-ти и 6-ти членных циклов

Фуллерены



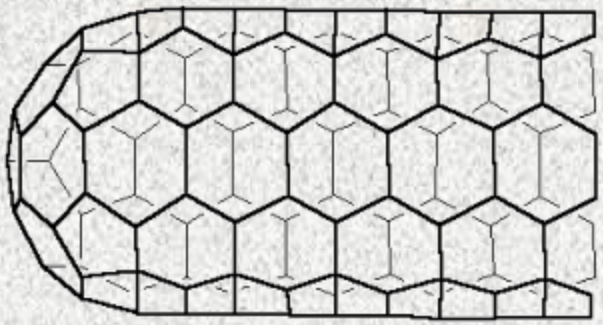
K_3C_{60} – сверхпроводник

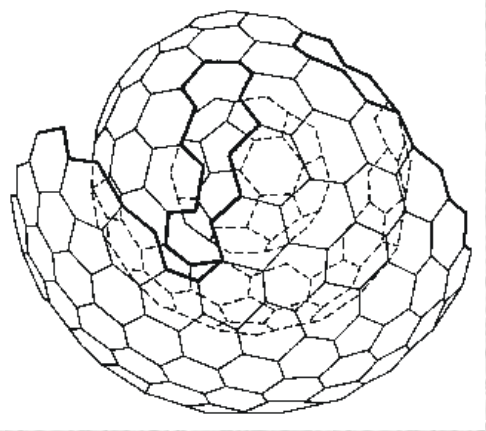
при T_c = 18K



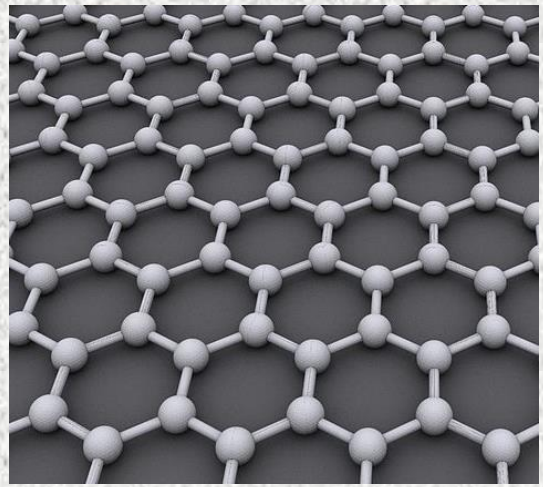
Gd@C60

Углеродные нанотрубки и луковицы





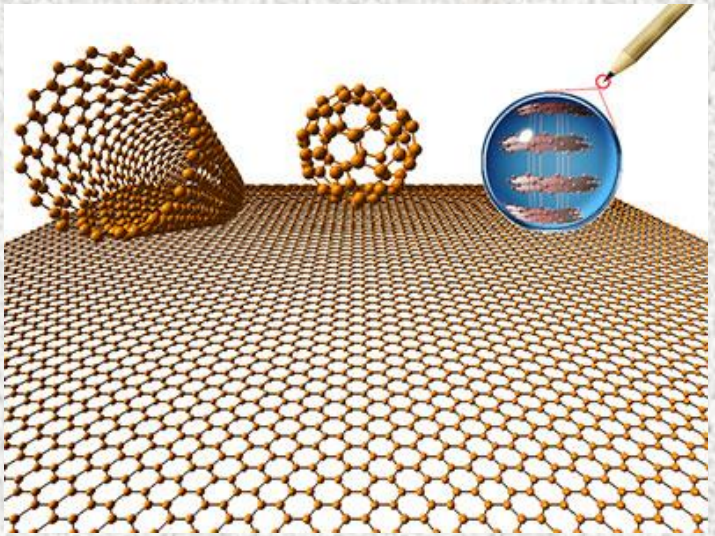
Углеродные нанотрубки – однослойные и многослойные; открытые и закрытые; модификация поверхности и интеркалирование.

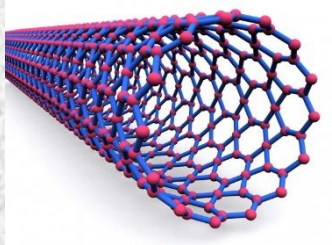


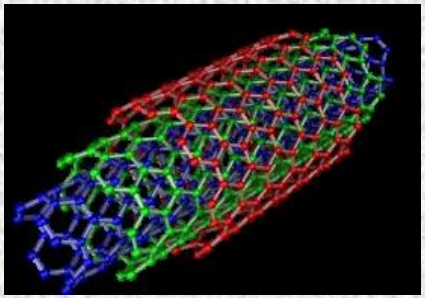
- Графен

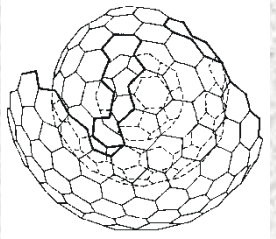
Нобелевская премия по физике (2010)

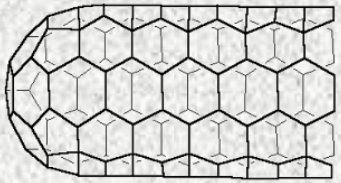
Новые углеродные структуры

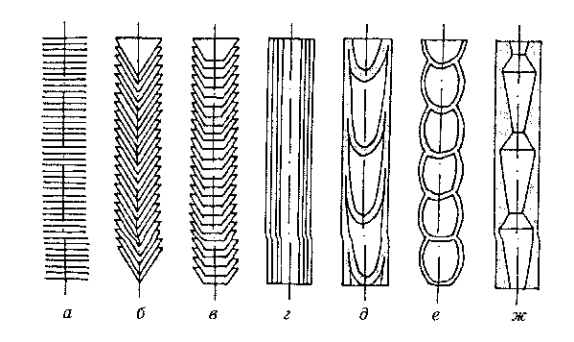


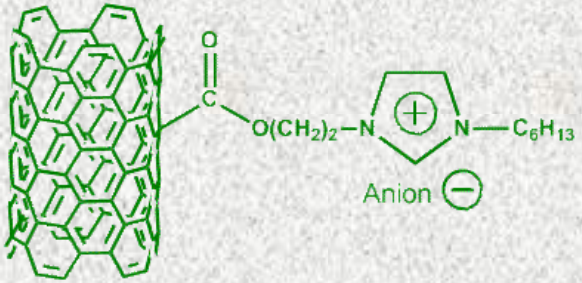








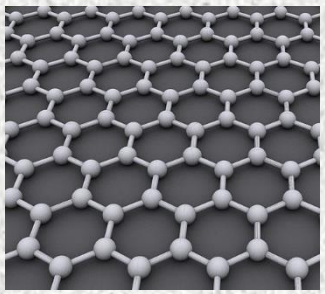


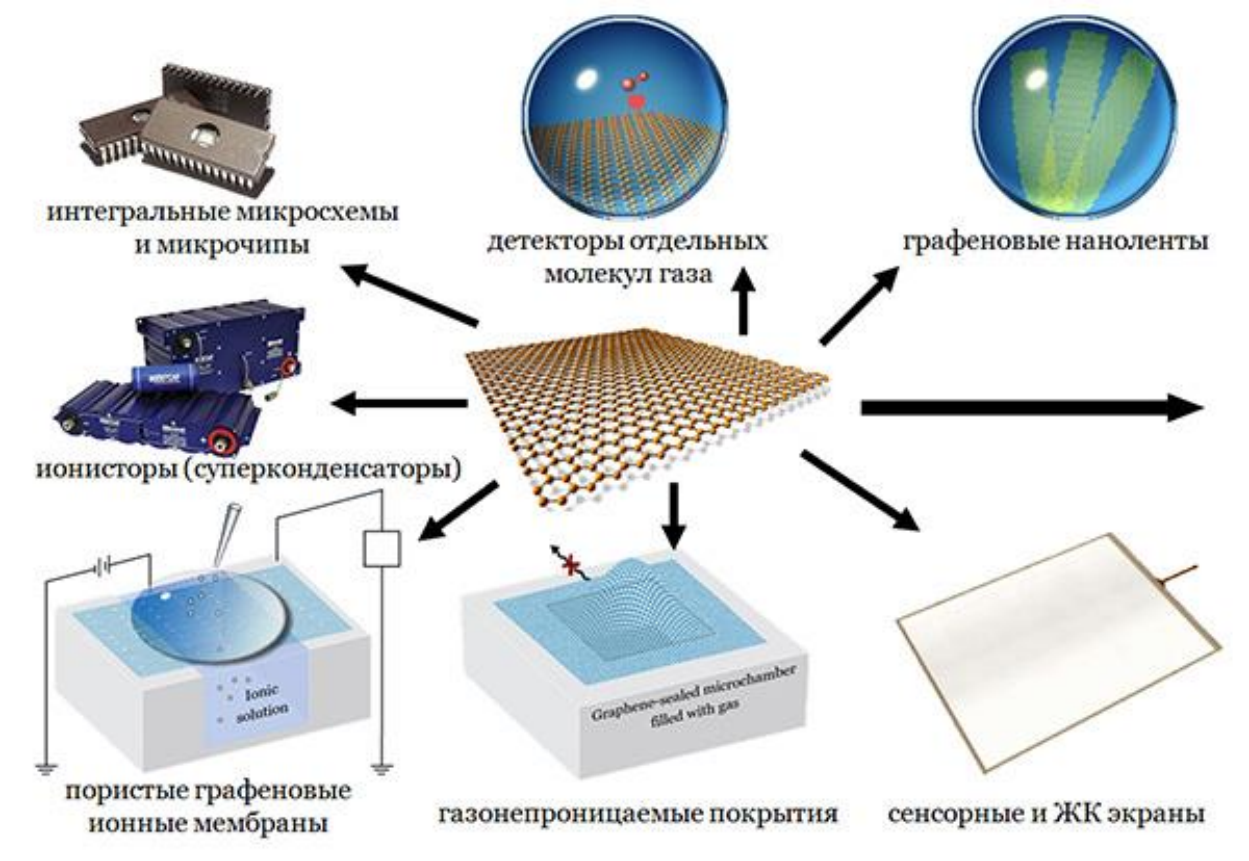


Anion = Cl, Br, CH_3COO, NO_3, SO_4 - водорастворимость
Anion = ClO_4, BF_4, PF_6, $(CF_3SO_2)N$ - органорастворимость

$$C_xH_yCl_z \rightarrow \mathbf{C\ (CM)} + H_2 + HCl \qquad \text{(Ni-kat)}$$

Новые углеродные структуры





Карбиды

Ионные – щелочные и щелочноземельные металлы и Al.

Металлоподобные – d и f металлы, металлический блеск, проводимость, очень твердые. WC – режущие инструменты, аппаратура высокого давления. Fe_3C – составная часть чугуна и стали.

Ковалентные – B_4C (правильнее $B_{12}C_3$) и SiC (карборунд, структура алмаза, хрупкий), очень твердые

Карбиды

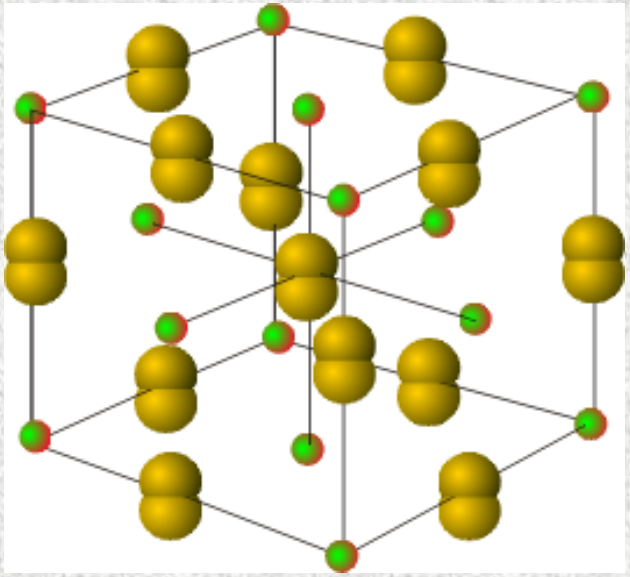
Ионные карбиды – метаниды (Be_2C, Al_4C_3), ацетилениды ($M^{II}C_2$, $M^{I}_2C_2$)

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO \text{ (высокая T)}$$

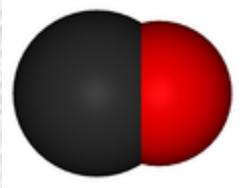
$$CaO + 3C = CaC_2 + CO \text{ (высокая T)}$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$



CO (угарный газ)



Получение в промышленности

$CO_2 + C_{кокс} = 2CO$ (при Т)

$C + H_2O = CO + H_2$ (при Т)

Получение в лаборатории

$HCOOH = CO + H_2O$ (в конц. H_2SO_4)

$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$ (в конц. H_2SO_4)

Свойства CO

Солеобразующий оксид:

$CO + NaOH_{р-р} = HCOONa$ (120°C, 5 атм.)

Восстановительные свойства:

$2CO + O_2 = 2CO_2$

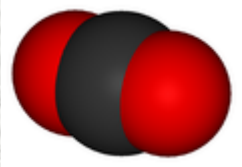
$CO + PdCl_2 + H_2O = Pd + CO_2 + 2HCl$

Комплексы (карбонилы):

$Ni + CO = Ni(CO)_4$

$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$

CO_2



Получение в промышленности:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \ (1000^oC)$$

Получение в лаборатории:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

(в аппарате Киппа)

СВОЙСТВА:

Окислитель: Активные металлы (Mg, Na, K) горят в CO_2

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

Карбонаты и гидрокарбонаты

Растворимость в воде: 1V CO_2 в 0,9V H_2O

Кислотные св-ва: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$

($K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$)

$2NaOH_{изб.} + CO_2 = Na_2CO_3$ (техническая сода)

$NaOH + CO_{2\ изб.} = NaHCO_3$ (питьевая сода)

Растворимые соли: Na^+, K^+, NH_4^+

Нерастворимые соли MCO_3 (M = Mg, Ca, Cu, Zn, Pb, Ba)

Растворимые карбонаты слабых оснований (M= Al, Fe, Cr) гидролизуются полностью:

$2M^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2M(OH)_3 + \uparrow 3CO_2$

Галогениды и оксогалогениды

CX_4, X = F, Cl, Br, I (газ --> твердое),

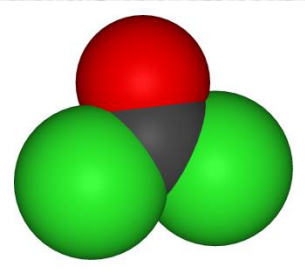
не реагируют с водой

(хотя термодинамически эти реакции разрешены)

$$CCl_4 + 4Na = 4NaCl + C$$ **(ВЗРЫВ)**

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Фосген - газ, сильно ядовит



$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$$

Соединения с S

CS_2 – сероуглерод, $T_{кип}$ = 44°C, легко возгорается, растворитель P_4, S_8, I_2

$C + 2S = CS_2$ (пары серы и раскаленный уголь)

$CS_2 + K_2S = K_2CS_3$ тиокарбонат

$K_2CS_3 + 2HCl = 2KCl + H_2CS_3$

тиоугольная к-та $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 7 \cdot 10^{-9}$

$H_2CS_3 = H_2S + CS_2$ (медленно при T)

Соединения с N

HCN – циановодород, $t_{кип.}$ = 26°C, ядовит, растворим в воде

Таутомерия: H-C≡N ⟺ H-N=C

99,5% 0,5%

(равновесие в воде сдвинуто сильно влево)

CH_3-C≡N нитрилы (слабый яд, слабый запах, $t_{кип.}$ = 60°C)

CH_3-N=C изонитрилы (сильный яд, сильный запах, $t_{кип.}$ = 80°C)

Соединения с N

ПОЛУЧЕНИЕ:

$CaC_2 + N_2 = Ca(CN_2) + C$ 1100°C,
цианамид кальция (производное цианамида NH_2-C≡N)

$Ca(CN_2) + C + Na_2CO_3 = 2NaCN + CaCO_3$

Синильная кислота HCN слабая, pKa = 9.

Соли цианиды гидролизуются:

$$KCN + H_2O = HCN + KOH$$

Соединения с N

CN^- образует многочисленные комплексы:

$K_4[Fe(CN)_6]$ – желтая кровяная соль

$K_3[Fe(CN)_6]$ – красная кровяная соль

Восстановительные свойства:

$$2Cu^{2+} + 10CN^- = (CN)_2\uparrow + 2[Cu(CN)_4]^{3-}$$

Соединения с N и S

HSCN – родановодородная (тиоциановая) кислота, сильная ($К_а$ = 0,5)

Таутомерия: H-S-C≡N ⟺ H-N=C=S

$KCN_{тв.}$ + S = KSCN

роданид, не гидролизуется

Качественная реакция на Fe^{3+}:

$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$ красный

Соединения с N и S

ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА:

Pt^{2+}, Ag^{+} - донорный атом S (тиоцианаты)

$M \longleftarrow :SCN^{-}$

Cr^{3+}, Co^{2+} - донорный атом N (изотиоцианаты)

$M \longleftarrow :NCS^{-}$

«Фараонова змея»

$$2Hg(SCN)_2 + 5O_2 = 2HgO + 2SO_2 + 2CO_2 + 2N_2$$