

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный  
лесотехнический университет С. М. Кирова»

Кафедра неорганической и аналитической химии

**ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ**

Методические указания к лабораторным работам по общей и  
неорганической химии для студентов, обучающихся по направлениям  
240100, 241000, 151000 и 190600

Санкт-Петербург  
2012

Рассмотрены и рекомендованы к изданию учебно-методической комиссией факультета химической технологии и биотехнологии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета

..... 2012г.

**С о с т а в и т е л и:**

доктор химических наук, профессор **Е. В. Школьников**,  
доктор химических наук, профессор **Ю. Т. Виграненко**  
кандидат химических наук, доцент **В. М. Ушаков**

**Отв. Редактор**

доктор химических наук, профессор **Е. В. Школьников**

**Р е ц е н з е н т**

Кафедра неорганической и аналитической химии СПб ГЛТУ

Общая и неорганическая химия. Углерод, кремний и их соединения: методические указания / сост.: Е. В. Школьников, Ю. Т. Виграненко, В. М. Ушаков. – СПб ГЛТУ, 2012. - ...с.

В методических указаниях кратко изложены теоретические основы химии углерода, кремния и их соединений и представлены практические задания к двум лабораторным работам.

Темплан 2012г. Изд.№

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1. Общая характеристика элементов IVА группы.

К IVА элементам относятся р- элементы: углерод, кремний, германий, олово и свинец. Все они в невозбужденном состоянии имеют на валентных s- и р- подуровнях 4 электрона. В таблице приведены некоторые физико-химические константы элементов IVА группы. Из нее следует, что при переходе от углерода к свинцу возрастают радиусы атомов и ионов, а также плотности простых веществ. В противоположность этим параметрам энергия ионизации уменьшается, что приводит к усилению металлических свойств и ослаблению неметаллических свойств рассматриваемых р- элементов. Так, углерод, который имеет заметно большее значение энергии ионизации – 11,26 эВ, является типичным неметаллом. Кристаллические модификации кремния и германия являются полупроводниками, но белое олово и свинец – металлами.

Из рассматриваемых р-элементов наиболее распространен в природе кремний ( $\approx 28\%$  мас.), занимающий второе место по распространенности в земной коре (литосфере) после кислорода, затем следует углерод (0,15 % мол.), олово, свинец и германий.

### 2. Простые вещества

Для большинства р- элементов IV группы характерна аллотропия. Так, для углерода известны следующие аллотропные модификации: алмаз, графит, карбины и фуллериты. Алмаз и графит представляют собой примеры типичных атомных кристаллов, однако алмаз имеет каркасную кубическую структуру, а у графита – слоистая гексагональная структура с  $\delta\pi$  – связями ( $sp^2$  – гибридизация, валентные углы  $120^\circ$ С).

Таблица 1.

Характеристика р- элементов IV группы и их простых веществ

| Элемент                      | 6 C         | 14 Si       | 32 Ge       | 50 Sn       | 82 Pb       |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Атомная масса                | 12,011      | 28,086      | 72,59       | 118,69      | 207,19      |
| Валентные электроны          | $2s^2 2p^2$ | $3s^2 3p^2$ | $4s^2 4p^2$ | $5s^2 5p^2$ | $6s^2 6p^2$ |
| Ковалентный радиус атома, нм | 0,077       | 0,117       | 0,122       | 0,140       | -           |
| Радиус ионов, нм             |             |             |             |             |             |

|   |                  |       |        |                         |               |
|---|------------------|-------|--------|-------------------------|---------------|
| $\Theta^{2+}$   | -                | -     | 0,065  | 0,102                   | 0,126         |
| $\Theta^{4+}$   | 0,020            | 0,040 | 0,053  | 0,069                   | 0,076         |
| Энергия ионизации $I'$ ( $\Theta + \bar{e} = \Theta^+$ ), эВ                        | 11,26            | 8,15  | 7,90   | 7,34                    | 7,42          |
| Сродство к электрону $F'$ ( $\Theta^+ + \bar{e} = \Theta$ ), эВ                     | 1,26             | 1,22  | 1,11   | 1,23                    | 0,36          |
| Ширина запрещенной зоны при ОК $\Delta E$ , эВ                                      | 5,7<br>(алмаз)   | 1,12  | 0,78   | 0,08<br>( $\alpha$ -Sn) | -<br>(металл) |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>  | 3,52<br>(алмаз)  | 2,33  | 5,33   | 7,28<br>( $\beta$ -Sn)  | 11,34         |
| Твердость по шкале Мооса  | 10<br>(алмаз)    | 7     | 6,3    | 1,8<br>( $\alpha$ -Sn)  | 1,5           |
| $t_{пл}$ , °C   | 3750<br>(графит) | 1415  | 938    | 232                     | 327           |
| $t_{кип}$ , °C  | -                | 3250  | 2850   | 2620                    | 1745          |
| Электродный потенциал $E^0_{298}$ , В<br>( $\Theta^0 = \Theta^{2+}(p) + 2\bar{e}$ ) | -                | -     | + 0,05 | - 0,136                 | - 0,126       |
| $\Delta H^0_{298, атом}$ , кДж/моль   | 716<br>(алмаз)   | 469   | 383    | 301<br>( $\beta$ -Sn)   | 198           |
| Энергия связи $\Theta$ - $\Theta$ в кристалле, кДж/моль                             | 358<br>(алмаз)   | 234   | 192    | 150                     | ~100          |

Делокализация  $\pi$ -связи в макромолекулах (слоях) графита определяет его темно-серый цвет, электропроводность, металлический блеск и заметную химическую активность. Графит окисляется фтором с образованием химически инертного фторида  $CF_2$ , и алмаз при нагревании образует с фтором газ  $CF_4$ .

*Графит* применяется как конструкционный материал, твердая смазка, основа угольных электродов и адсорбентов, в виде кокса в металлургии и химической промышленности.

Алмаз – самый твердый драгоценный камень - встречается в виде бесцветных или окрашенных хрупких кристаллов с характерным сильным блеском и высоким показателем преломления. Тверже алмаза минерал чаокт, некоторые фуллериты и на 60 % специально обработанный минерал лонсдейлит (гексоганальный алмаз).

Жесткие и прочные ковалентные связи и соответственно высокая энергия атомизации (716 КДж/ моль) сочетаются в кристаллах алмаза с тетраэдрической координацией и низкой плотностью упаковки атомов (34 объем.%). Синтетические алмазы получают в основном из графита при высоких температурах 1200 - 1600°C и

давлениях 4,5-8 ГПа или путем наращивания на алмазные затравки при низком давлении 130-650 КПа.

*Технические алмазы* используют для изготовления резцов, сверл, шлифовальных дисков и порошков, фильер, коронок и др. Из природных алмазов (до 200 и более карат, 1 карат = 0,2г) изготавливают бриллианты.

Сравнительно недавно открыты новые аллотропные формы углерода: *карбины* (А. М. Сладков и др., 1960г.) и *фуллериты*, состоящие только из молекул *фуллеренов* C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и др. (Р. Керл, Р. Смолли и Г. Крото, 1985г., нобелевская премия по химии в 1996г.), сначала синтезированные и позднее обнаруженные в природе (в минералах чаоит, графит, шунгит и др.). Термин «фуллерит» используется также для химических соединений фуллеренов (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и т.д.) с другими атомами и молекулами.

В отличие от алмаза и графита *α-карбин* (*полиин*) и *β-карбин* (*поликумулен*) состояли в основном из прямолинейных цепочек  
–C – C – C – (α-карбин),  
=C = C = C = C = (β-карбин),

в которых каждый атом углерода образует две σ- и две π- связи, находясь в состоянии sp-гибридизации. При озонировании в водной среде полиин превращается в щавелевую кислоту, а поликумулен – в угольную кислоту или СО<sub>2</sub>. Карбины получены в виде белых монокристаллов, белых или темных поликристаллов и аморфных порошков. Из сравнения энтальпий сгорания α-карбина (- 360кДж/моль), графита (- 393,5 кДж/моль) и алмаза (- 395,3 кДж/моль) следует, что термодинамически стабилен α-карбин. Для карбинов характерны низкая плотность (1,9 – 3,3 г/см<sup>3</sup>), полупроводниковые свойства, фотопроводимость до 500°C, оптическая активность и химическая стойкость (в кипящей смеси HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в атмосфере Cl<sub>2</sub> до 800°C).

*Фуллериты* в отличие от других модификаций углерода являются не полимерными, а *молекулярными кристаллами*, состоящими исключительно из каркасных замкнутых молекул фуллеренов сферической или сфероидной формы с четным числом атомов углерода (n= 20, 28, 32, 60, 70, 76, 90), расположенных в вершинах правильных пятиугольников и шестиугольников (число последних равно (n-20)/2). *Наиболее стабилен и изучен фуллерит в виде темного порошка из молекул C<sub>60</sub> с примесью молекул C<sub>70</sub>*, обнаруженных в продуктах конденсации паров углерода,

образованных при действии на графит лазерного луча в глубоком вакууме. Молекула  $C_{60}$  – это усеченный по вершинам и косаэдр (20 граней в форме правильного треугольника) так что образуется полиэдр из 32 граней в форме правильных изолированных пентагонов (12 граней) и гексагонов (20 граней), напоминающий кожаный футбольный мяч.

Открытие фуллеренов с поворотными осями симметрии пятого порядка, запрещенными классической кристаллографией, усугубило кризис кристаллографии, вызванный открытием квазикристаллов с необычной симметрией по закону «золотой пропорции» (Д. Шехтман, 1984г., нобелевская премия по химии в 2011г.).

Плотность фуллерита  $C_{60}$  весьма низкая ( $1,65 \text{ г/см}^3$ ), так как насыщенные молекулы  $C_{60}$  полые (диаметр внутренней сферы  $\sim 0,7 \text{ нм}$ ) и свободно вращаются в гранецентрированной кубической решетке с межмолекулярным расстоянием  $\sim 1 \text{ нм}$  и координационным числом 12. Атомы углерода в фуллерене  $C_{60}$  образуют две простые ( $0,145 \text{ нм}$ ) и одну двойную связь ( $0,139 \text{ нм}$ ) с координационным числом 3, как и в слоях графита ( $sp^2$  - гибридизация). При высоких давлениях фуллерит  $C_{60}$  становится твердым как алмаз, но окисляется  $O_2$  (сгорает) при более низкой температуре (соответственно  $230$  и  $900^\circ\text{C}$ ). Поликристаллический фуллерит можно превратить в алмаз при комнатной температуре и давлении  $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ атм}$ .

Уникальной особенностью фуллерита  $C_{60}$  является его способность к образованию истинных растворов с углеводородами и сероуглеродом, а также устойчивых золей с водой. Последние перспективны для применения в медицине и химии в качестве мощных антиоксидантов, каталитически (без расходования) уничтожающих свободные радикалы. Интерес представляют углеродные нанотрубки диаметром  $1 \text{ нм}$  и более на основе фуллеренов и графитовых слоев для развития нанотехнологий (миниатюрные газовые сенсоры и аккумуляторы, зондовые микроскопы и т.д.). На основе фуллеренов синтезировано более трех тысяч новых соединений фуллеритов. Кристаллическая пленка  $RbTl C_{60}$  становится сверхпроводником уже при  $43 \text{ К}$ . Молекулы  $C_{60}$  являются основой

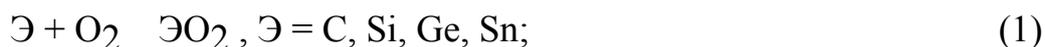
полимерной цепи «нити жемчуга». Фуллериты перспективны как твердые смазки и сорбенты при сверхнизких и высоких температурах.

Электронный вертикальный аналог углерода *кремний* существует в виде аморфной и основной кристаллической модификации со структурой алмаза. Монокристаллы кремния особой чистоты (после зонной плавки и рафинирования) широко используются в полупроводниковой технике и электронике (диоды, транзисторы, фоторезисторы), а также в производстве солнечных батарей и в качестве основы силиконов для легирования сталей и других сплавов. Кристаллические германий и  $\alpha$ -Sn (серое олово ниже  $13^{\circ}\text{C}$ ) имеют структуру алмаза и являются полупроводниками.

### 3. Химические свойства углерода и кремния

Элементы главной подгруппы IV группы имеют в химических соединениях степень окисления от -4 до +4. Кроме свинца. Для них устойчива степень окисления +4 и менее характерна +2. В атоме углерода число валентных электронов ( $2s^2 2p^2$ ) равно числу валентных орбиталей (одна  $2s$ - и три  $2p$ -орбитали). Эта особенность является основной причиной устойчивости связи C-C и исключительной склонности углерода к образованию гомоцепей. Координационное число углерода в соответствии с типом гибридизации атомных орбиталей  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  – принимает значения 2 (карбин,  $CO_2$ ), 3 (графит, фуллерены,  $CO_3^{2-}$ ) и 4 (алмаз,  $CNa_4$ ). Наличие в атоме кремния вакантных  $3d$ - орбиталей повышает координационное число кремния в соединениях до 6 (стишовит  $SiO_2$ ,  $[SiF_6]^{2-}$ ,  $sp^3 d^2$ - гибридизация). Однако для кремния характерны тетраэдрическая координация и  $sp^3$ - связи (кристаллы  $Si$ ,  $SiO_2$ ,  $SiC$ , газ  $SiH_4$ ) и в отличие от углерода не характерны  $sp$ - и  $sp^2$ - гибридные состояния.

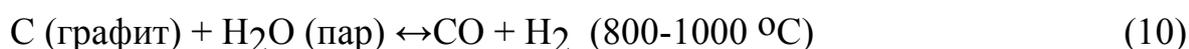
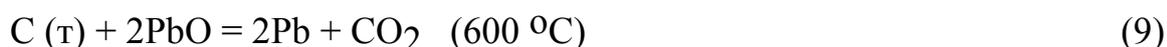
Элементы IV группы реагируют с большинством окислителей, образуя оксиды, кислоты и соли в зависимости от химической активности окислителя и условий реакции:



Здесь и ниже величина  $\Delta G^0$  рассчитана для  $T=298K$ .



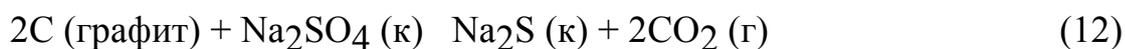
При обычной температуре элементный углерод весьма инертен (реагирует только с фтором). При высокой температуре углерод реагирует с многими неметаллами и оксидами, проявляя свойства восстановителя:



$\Delta G^0 = + 91 \text{кДж}$ ,  $T^* (\Delta G^0 = 0) = \text{синтез газ } 983 \text{К}$

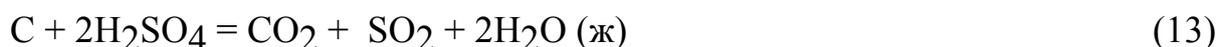


$\Delta G^0 = + 120 \text{кДж}$ ,  $T^* (\Delta G^0 = 0) = 977 \text{К}$ ,  $x (\text{CO}) = 1$  при  $t \geq 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$

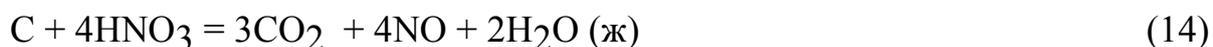


$\Delta G^0 = + 128 \text{кДж}$ ,  $T^* (\Delta G^0 = 0) = 655 \text{К}$

Графит, древесный и животный уголь реагируют с концентрированными серной и азотной кислотами при кипячении:



$\Delta G^0 = + 45 \text{кДж}$ ,  $T^* (\Delta G^0 = 0) = 373 \text{К}$



$\Delta G^0 = - 216 \text{кДж}$

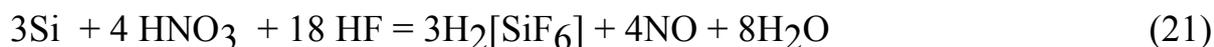
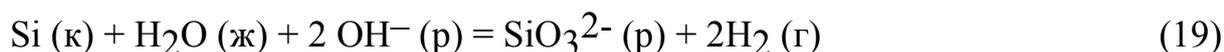
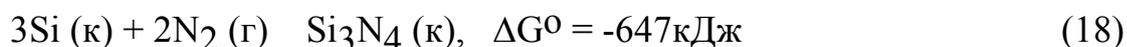
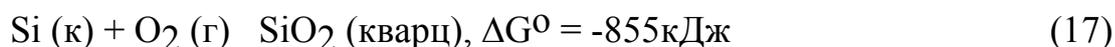
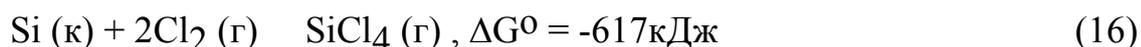
*Окислительные свойства углерода слабые* и проявляются в реакциях с металлами при нагревании с образованием карбидов



или  $3\text{C} (\text{к}) + \text{CaO} (\text{к}) = \text{CaC}_2 (\text{к}) + \text{CO} (\text{г})$ ,

$$\Delta G^0 = +394 \text{кДж}$$

*Кремний (особенно аморфный) химически активнее углерода, хотя устойчив на воздухе и в холодной воде, реагирует с HF (конц.), щелочами, окисляется фтором, а при нагреве хлором, кислородом и азотом:*



Кремний восстанавливается активными металлами с образованием силицидов:  $\text{Si} (\text{к}) + 2\text{Mg} (\text{ж}) \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} (\text{к}), \Delta G^0 = -77 \text{кДж} \quad (22)$

## 4. Кислородные соединения углерода и кремния

### 4.1. Моноксиды ЭО

Элементы IVA группы образуют две группы оксидов ЭО и ЭО<sub>2</sub>, которым соответствуют их степени окисления +2 и +4. Все оксиды довольно устойчивые соединения. Из низших оксидов наименее устойчив SiO, существующий только в газовой фазе при высоких температурах. Оксиды германия, олова и свинца в отличие от оксидов кремния и углерода проявляют амфотерный характер. Из всех моноксидов р-электронов IV группы наиболее детально исследована электронная структура оксида углерода (II). При обычных условиях он представляет собой газ без цвета и запаха (угарный газ с ПДК=0,03 мг/л).

При образовании молекулы CO возникает тройная связь :C O: .

В рамках метода валентных связей две связи образуются за счет непарных 2p-электронов атомов углерода и кислорода, а третья, обозначенная стрелкой, - по донорно-акцепторному механизму за счет свободной 2p-орбитали атома кислорода. Особенности химической связи и свойства CO (рисунок) восемь из десяти валентных электронов в молекуле находятся на связывающих молекулярных орбиталях, а два электрона – на разрыхляющей орбитали  $\sigma^*$ ; разрыхляющие орбитали  $\pi^*_x$ ,  $\pi^*_y$  и  $\pi^*_z$  свободны. Отсюда следует, что порядок связи в молекуле CO равен  $(8-2)/3=3$ , что согласуется с методом валентных связей. Тройная связь в молекуле CO прочнее (1070 кДж/моль) тройной связи в молекуле азота N<sub>2</sub> (938 кДж/моль). Молекула CO не содержит непарных электронов, т.е. является диамагнитной. Экспериментально наблюдаемый момент  $\mu = 0,11D$  объясняется смещением z – электронов к атому углерода и появлением на нем небольшого отрицательного заряда.

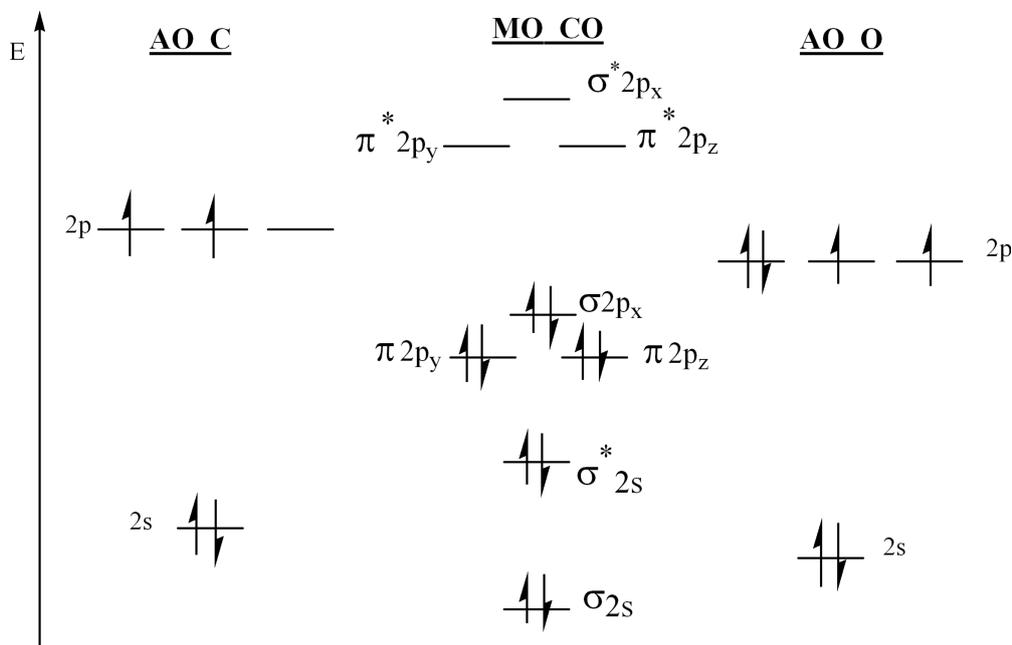
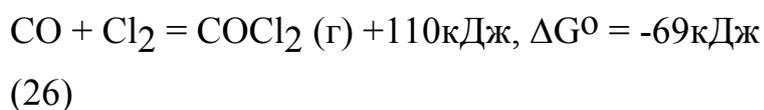
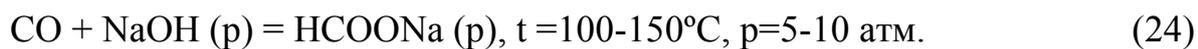
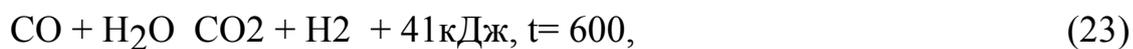


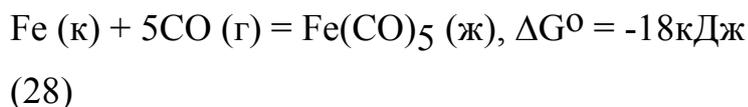
Рис.

Рис.

Молекула CO сочетает свойства - донора и - акцептора. Донорные свойства оксида углерода связаны с наличием электронной пары на связывающей  $\sigma$  - молекулярной орбитали, а акцепторные свойства обусловлены наличием двух свободных орбиталей  $z$  и  $y^*$ .

*По химическим свойствам монооксид углерода является восстановителем, кроме того он образует комплексы с рядом переходных металлов - карбонилы. Вышесказанное иллюстрируется уравнениями реакций:*





## 4.2. Диоксиды ЭО<sub>2</sub>

Высшие оксиды p-элементов IV группы ЭО<sub>2</sub> проявляют кислотный характер, который ослабевает при переходе от углерода к свинцу.

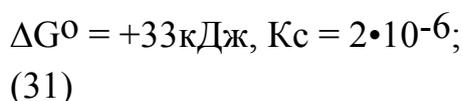
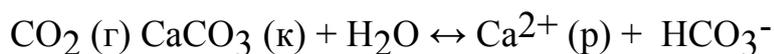
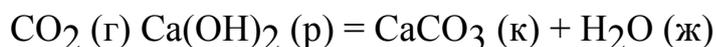
Наиболее распространен в природе диоксид кремния SiO<sub>2</sub> в виде минерала кварца, который является его кристаллической модификацией, состоящей из тетраэдрических структурных единиц SiO<sub>4/2</sub>.

Из других кристаллических форм диоксида кремния известны тридимит и кристобалит с тетраэдрической структурой стишовит (из октаэдров SiO<sub>6/3</sub>) и др. Диоксид углерода CO<sub>2</sub> является составной частью атмосферного воздуха (~ 0,3%) и образуется в процессах горения, дыхания и других видах жизнедеятельности растений и животных.

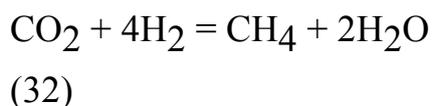
Все диоксиды p-элементов IV группы образуют со щелочами и гидроксидами щелочеземельных металлов соли



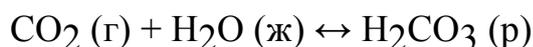
где Э = C, Si, Ge, Sn, Pb;



Диоксид углерода восстанавливается водородом до метана:



При давлении ~ 50 атм. и охлаждении  $\text{CO}_2$  легко переходит в жидкое и твердое («сухой лед») состояния; малорастворим в воде (0,88л/л  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ ), образуя моногидрат  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который медленно изомеризуется (на 0,4%) в угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :



$$\Delta G^0 = +8,7 \text{кДж}, K_c = 0,03 \quad (33)$$

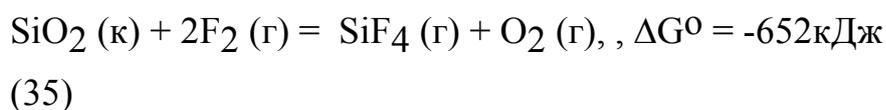
Согласно методу валентных связей, в линейной молекуле  $\text{CO}_2$  атом углерода находится в состоянии  $sp$ -гибридизации и образует с двумя атомами кислорода две двойные связи, каждая из которых представляет сочетание  $\sigma$  и  $\pi$  связей. Две связи образованы двумя  $sp$ -гибридными орбиталями углерода и  $2p$  орбиталями атома кислорода.

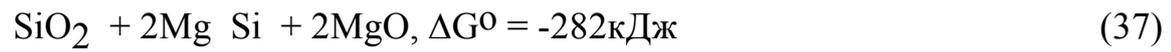
Негибридизированные  $2p_x$ - и  $2p_y$ - орбитали атома углерода, перекрываясь с аналогичными атомными орбиталями кислорода, образуют две  $\pi$  связи. Длина связи  $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  равна 0,116нм, а ее средняя энергия 806кДж/моль. Из-за симметричного расположения атомов кислорода на полярность связей.

Диоксид кремния (особенно кварцевое стекло  $\text{SiO}_2$ ) легко вступает в реакцию травления фторидом водорода:



В более жестких условиях протекают реакции с фтором, карбонатом натрия и магнием:





Кварцевое стекло и кремнезем  $\text{SiO}_2$  являются основой разнообразных силикатных стекол и ситаллов, метасиликатов  $\text{M SiO}_3$  (при сплавлении) и ортосиликатов  $\text{M SiO}_4$  (в растворе).