

**Общая и неорганическая химия**  
**ЛЕКЦИИ**

**Лекция 11. Углерод, кремний, германий, олово, свинец**

Свойства простых веществ					
	С (графит)	Si	Ge	Sn*	Pb
Темп. плавл., °С	3500	1420	936	232	327
Темп. кипен., °С		3700	2850	2620	1745
Радиус атома, пм	77	117	122	158 (мет)	175 (мет)

\*Данные для белого (металлического) олова; при температурах ниже +13,2°С более устойчиво серое олово (полупроводник).

Аллотропные модификации углерода					
	графит	алмаз	карбин	C <sub>60</sub>	нанотрубки
ΔH <sup>0</sup> образования, кДж/моль	0	+1,83		+42	
Теплота сгорания, кДж/моль	-393,5	-395,3	-360		

**Применение простых веществ**

Мировое производство синтетических алмазов – до 120 т/год. На заводе ГАЗ за год расходуется в инструментах до 400 тыс. каратов (80 кг) синтетических алмазов.

Перспективный метод синтеза алмазов – взрывной. Из смеси тротила с гексогеном (50/50) получается до 10% микроалмазов (2-20 нм) от массы ВВ.

Параметры взрыва: скорость детонационной волны 7-8 км/с, давление 20-30 ГПа (1 ГПа = 10<sup>4</sup> атм), T = 3000-4000 К. При взрывном укрупнении получают кристаллы до 0,6 мм [1].

Кристаллы чистого графита позволяют получить на свежих сколах “атомно-чистые” поверхности и потому широко используются в качестве электропроводящих подложек для образцов, исследуемых туннельной микроскопией [2].

Блоки из графита служат замедлителями нейтронов в реакторах атомных электростанций. Из графита и стеклографита делают рулевые пластины реактивных двигателей. Графитовые аноды используют в промышленных электролизерах для получения алюминия.

Все шире применяется новый материал – вспененный графит, сочетающий гибкость и высокую химическую и термическую стойкость.

Получаемая при пиролизе метана сажа – основной наполнитель резины для автомобильных покрышек.

Особо чистые кремний и германий в настоящее время – основные полупроводниковые материалы (особенно кремний).

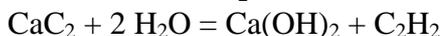
Примерно половина производимого в мире олова расходуется на покрытие стальной жести – для консервных банок.

2 млн. т. свинца (50% мирового производства) ежегодно расходуются для изготовления аккумуляторов.

## Углерод

### Карбиды

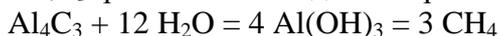
Карбид кальция:



Ацетилен выделяют при реакции с водой и карбиды цинка, кадмия, лантана и церия:



$\text{Be}_2\text{C}$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$  разлагаются водой с образованием метана:



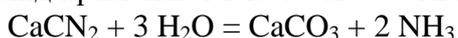
В технике применяют карбиды титана  $\text{TiC}$ , вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  (твердые сплавы), кремния  $\text{SiC}$  (карборунд – в качестве абразива и материала для нагревателей).

### Неорганические соединения углерода с азотом и кислородом

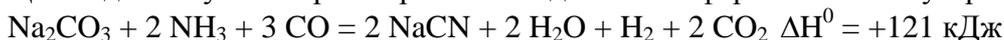
В промышленности получают **цианамид** кальция:



Цианамид применяют в качестве азотного удобрения, поскольку он гидролизуеться:



**Цианиды** получают при нагревании соды в атмосфере аммиака и угарного газа:



Синильная кислота  $\text{HCN}$  – важный продукт химической промышленности, широко применяется в органическом синтезе. Ее мировое производство достигает 200 тыс. т в год.

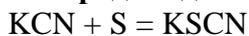
Электронное строение цианид-аниона аналогично оксиду углерода (II), такие частицы называют изоэлектронными:



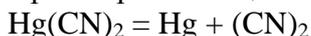
Цианиды (0,1-0,2%-ный водный раствор) применяют при добыче золота :



При кипячении растворов цианидов с серой или сплавлении твердых веществ образуются **роданиды**:



При нагревании цианидов малоактивных металлов получается дициан:



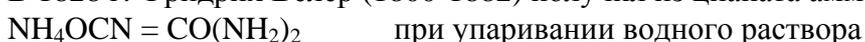
Растворы цианидов окисляются до **цианатов**:



Циановая кислота существует в двух формах:



В 1828 г. Фридрих Вёлер (1800-1882) получил из цианата аммония мочевины:



Это событие обычно рассматривается как победа синтетической химии над "виталистической теорией".

Существует изомер циановой кислоты – **гремучая кислота**  $\text{H-O-N=C}$

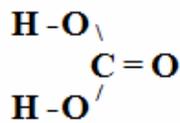
Ее соли (гремучая ртуть  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ ) используются в ударных воспламенителях.

Синтез **мочевины** (карбамида) :

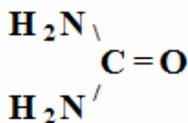


При  $130^\circ\text{C}$  и 100 атм.

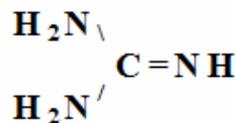
Мочевина является амидом угольной кислоты, существует и ее “азотный аналог” – гуанидин:



угольная  
кислота



мочевина



гуанидин

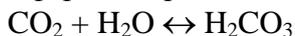
### Карбонаты

Важнейшие неорганические соединения углерода – соли угольной кислоты (карбонаты).  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – слабая кислота ( $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ ). Карбонатный буфер (см. лекцию 5) поддерживает **углекислотное равновесие** в атмосфере.

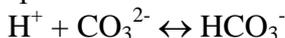
Мировой океан обладает огромной буферной емкостью, потому что он является открытой системой. Основная буферная реакция – равновесие при диссоциации угольной кислоты:



При понижении кислотности происходит дополнительное поглощение углекислого газа из атмосферы с образованием кислоты:



При повышении кислотности происходит растворение карбонатных пород (раковины, меловые и известняковые отложения в океане); этим компенсируется убыль гидрокарбонатных ионов:



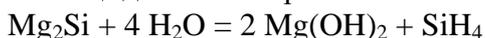
Твердые карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты. Именно этот процесс химического растворения избыточного углекислого газа противодействует “парниковому эффекту” – глобальному потеплению из-за поглощения углекислым газом теплового излучения Земли [3].

Примерно треть мирового производства (30,5 млн. т. в 1990 г.) соды (карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) используется в производстве стекла.

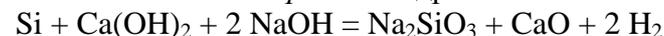
### Кремний

Кремний – один из основных элементов земной коры (27,7 вес %).

**Силициды** обычно разлагаются с выделением силана:



Кремний легко растворяется в щелочах. Известна пиромесь на основе кремния, *горящая с выделением водорода* – гидрогенит:



Выделяется до 370 л водорода на 1 кг смеси.

В отличие от углерода, наиболее прочные структуры кремний образует с кислородными мостиками.

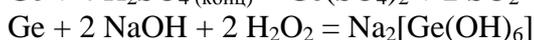
Кристаллический кварц в воде практически не растворим (0,0005% при 25<sup>0</sup>С), очень слабую (слабее угольной) кремниевую кислоту невозможно выделить в виде H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, она выпадает при подкислении растворов силикатов щелочных металлов в виде студня xSiO<sub>2</sub>\*yH<sub>2</sub>O. Широко используется как осушитель – силикагель.

Наиболее распространенное **стекло** варят при 1400<sup>0</sup>С:  

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6 \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2 \text{CO}_2 \uparrow$$

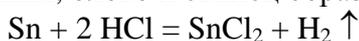
## Германий

Его соединения похожи на соединения кремния. Менее активен, чем кремний и олово – растворяется только в кислотах-окислителях и в щелочах в присутствии пероксида.

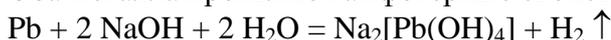


## Олово и свинец

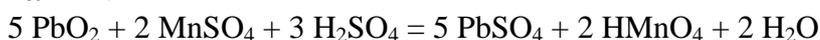
Явно выражены металлические свойства. В отличие от более легких элементов IV группы, олово и свинец образуют преимущественно соли со степенью окисления +2:



Оба металла проявляют амфотерные свойства:



Концентрированная азотная кислота окисляет олово (и германий) до соответствующих кислот H<sub>2</sub>ЭO<sub>3</sub>, а свинец – до соли Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Соединения свинца (IV) получаются только при действии сильных окислителей и сами являются сильными окислителями:



Оксид олова (IV) – полупроводник, причем прозрачный для видимого света. Поэтому его используют (вместе с оксидом индия) для изготовления токопроводящих дорожек жидкокристаллических индикаторов и дисплеев, а также для нагревателей стеклянной посуды [4] и химических датчиков (сенсоров) [5]. К последним относятся популярные сейчас датчики CO/CH (угарный газ и углеводороды) на постах экологического контроля автомобилей.

Свинцовые **аккумуляторы** (см. лекцию 5): ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости; емкость 3-4 Ач/кг. Выпускается 100 млн. свинц. аккумуляторов в год.



(+)

(-)

## Содержание в живом организме и биологическое действие

В организме человека содержится 21,15% углерода, 10<sup>-3</sup>% кремния (печень, надпочечники, волосы, хрусталик глаза), 10<sup>-5</sup>% германия, 10<sup>-4</sup>% олова, 10<sup>-6</sup>% свинца.

Токсические свойства соединений углерода [6]						
	CO <sub>2</sub>	CO	(CN) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CN	KCN	COCl <sub>2</sub>
Температура кипения, <sup>0</sup> С	-78,5(в)	-191,5	-20,7	+25,7	-	+8,2
ПДК (8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	9800	20	1,2	0,3	0,3	0,5

Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м <sup>3</sup>	13,6%	2000	600	10000	0,12г*	5
---	-------	------	-----	-------	--------	---

\*средняя разовая смертельная доза для человека

Углекислый газ в малых концентрациях возбуждает дыхательный центр, в больших - угнетает.

СО вытесняет кислород из оксигемоглобина крови благодаря образованию прочного комплекса с железом.

Синильная кислота и цианиды блокируют дыхательные ферменты, "выключая" дыхательный и сосудодвигательный рефлекс. Ткани перестают потреблять кислород (алая окраска венозной крови).

Фосген поражает капилляры легких - резко повышается проницаемость для воды и белка капилляров и стенок альвеол. В результате развивается отек легких, сопровождаемый денатурацией белка (повышается вязкость крови).

### **Тетраэтилсвинец**

“Этиловая жидкость” – антидетонационная добавка к бензину, состоит из тетраэтилсвинца  $Pb(C_2H_5)_4$  (61%), дибромэтана (25-35%), дихлорэтана (до 9%), хлорнафталина (до 8%) [7]. При добавлении 0,82 г ТЭС к 1 кг изооктана октановое число увеличивается от 100 до 110 [8]. Но...

Воздействие ТЭС на нервную систему (при вдыхании паров) [9]: “Отравленный буйствует, ломает все, что попадает под руку, нередко делает попытки к самоубийству. ... Последствия: токсическая энцефаллопатия с симптомокомплексом слабоумия, эпилептиформным и психопатоподобным”.

В настоящее время содержание свинца в организме американцев в 400 раз выше “естественного” (доиндустриального) уровня [10].

В Германии запрещено добавлять более 0,15 г ТЭС на 1 л бензина.

В США с 1986 г. норма содержания ТЭС в бензине – не более 0,0265 г/л.

В России допускается не более 0,17 г/л ТЭС в бензине А-76 (А-80) и не более 0,37 г/л ТЭС в бензинах АИ-93 и АИ-98.

### **Углеродное (углеводородное) сырье**

Разведанные запасы:

Запасы нефти на Земле:  $1,5 \cdot 10^{11}$  т,

природного газа  $1,76 \cdot 10^{14}$  м<sup>3</sup>

угля  $9,74 \cdot 10^{12}$  т

Дополнительно метан содержится в гидратах (клатратах), соотношение до  $CH_4 : H_2O = 1 : 5,75$ . Таких запасов очень много - от  $10^{15}$  до  $10^{18}$  м<sup>3</sup>, наиболее вероятный объем  $2 \cdot 10^{16}$  м<sup>3</sup>.

В 2004 году средняя добыча нефти в 84 мл. баррелей в день (1 баррель = 159 л) дала годовую добычу в  $4,05 \cdot 10^9$  т

Получается по грубой оценке, что разведанных запасов нефти хватит на:  $(1,5 \cdot 10^{11} \text{ т}) / (4,05 \cdot 10^9 \text{ т}) = 37$  (лет)

### **Библиография к лекции 11**

- Новиков С.А. Искусственные алмазы, образующиеся при детонации взрывчатых веществ Соросовский Образовательный журнал, №2, 1999, с.104-109
- Яминский И.В. Сканирующая зондовая микроскопия В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с.

3. Химия и жизнь (Солтерсовская химия) часть II Химические новеллы: Пер. с англ – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997 – 437 с., с.348-349
4. Нагревание полупроводниковыми пленками Интернет: <http://anytech.narod.ru/eFilm.htm>
5. Будников Г.К. Что такое химические сенсоры Соросовский Образовательный журнал, №3, 1998, с.72-76
6. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
7. Лебедев Ю.А. Второе дыхание марафонца (о свинце) – М.: Металлургия, 1990 – 144 с., с.65
8. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия – М.: “Аванта+”, 2000. – 640 с., с.585
9. Лебедев Ю.А. Второе дыхание марафонца (о свинце) – М.: Металлургия, 1990 – 144 с., с.65
10. Эйхлер В. Яды в нашей пище: Пер. с нем. – М.: Мир, 1993. – 189с., с.60-62

---

<sup>1</sup>. Новиков С.А. Искусственные алмазы, образующиеся при детонации взрывчатых веществ Соросовский Образовательный журнал, №2, 1999, с.104-109

<sup>2</sup>. Яминский И.В. Сканирующая зондовая микроскопия В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с.

<sup>3</sup>. Химия и жизнь (Солтерсовская химия) часть II Химические новеллы: Пер. с англ – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997 – 437 с., с.348-349

<sup>4</sup>. Нагревание полупроводниковыми пленками Интернет: <http://anytech.narod.ru/eFilm.htm>

<sup>5</sup>. Будников Г.К. Что такое химические сенсоры Соросовский Образовательный журнал, №3, 1998, с.72-76

<sup>6</sup>. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

<sup>7</sup>. Лебедев Ю.А. Второе дыхание марафонца (о свинце) – М.: Металлургия, 1990 – 144 с., с.65

<sup>8</sup>. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия – М.: “Аванта+”, 2000. – 640 с., с.585

<sup>9</sup>. Лебедев Ю.А. Второе дыхание марафонца (о свинце) – М.: Металлургия, 1990 – 144 с., с.65

<sup>10</sup>. Эйхлер В. Яды в нашей пище: Пер. с нем. – М.: Мир, 1993. – 189с., с.60-62