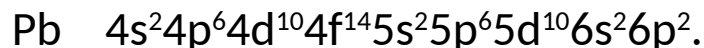
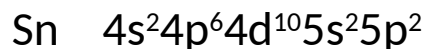
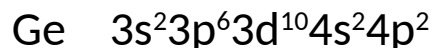
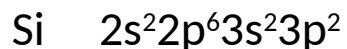
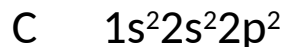


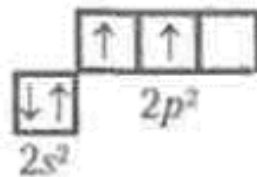
Хімія елементів IV А групи. КАРБОН



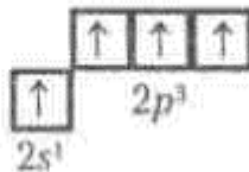
В основному стані атоми мають електронну конфігурацію зовнішнього шару $ns^2 np^2$.

У ряду C – Si – Ge – Sn – Pb атомні радіуси збільшуються, енергії іонізації при переході від C до Pb зменшуються, що зумовлює підсилення металевих властивостей. У IV А групі різниця між властивостями першого та останнього елемента є максимальною.

Електронна конфігурація зовнішньої оболонки атому Карбону $2s^2 2p^2$



Для Карбону характерним є утворення чотирьох ковалентних зв'язків, обумовлене збудженням зовнішньої оболонки до стану $2s^1 2p^3$:



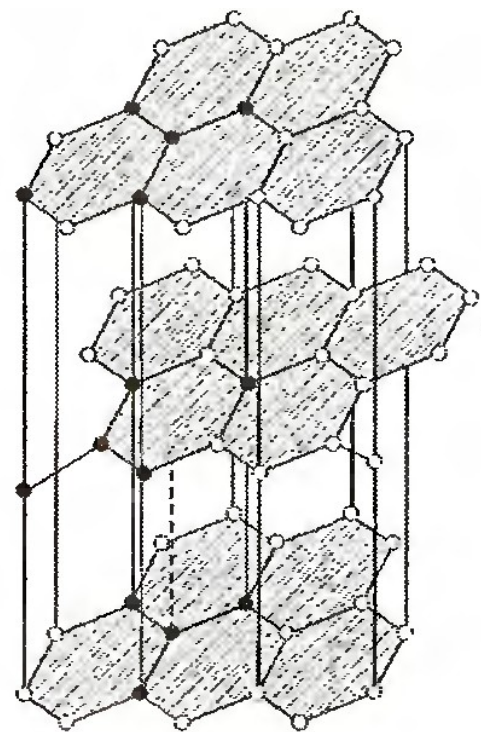
Тому Карбон здатний однаковою мірою як притягати, так і віддавати електрони.

Карбон утворює декілька алотропних модифікацій: природних, як наприклад, графіт, алмаз, фуллерен чи вуглецеві нанотрубки або штучних, зокрема графен, карбін та інші.

Кожен шар **графіту** побудований з шестичленних кілець, в яких три електрони кожного атома карбону утворюють три sp^2 -гібридні σ -зв'язки в площині шару. Четвертий електрон знаходиться на орбіталі, перпендикулярній шару, та утворює систему делокалізованих π -зв'язків. Це пояснює характерний блиск, високу температуру плавлення та високу електропровідність графіту.

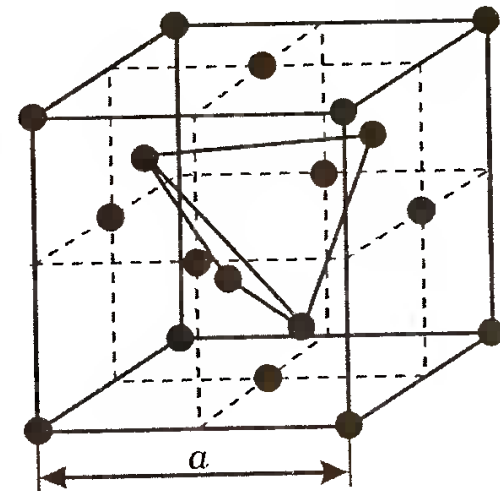
Гексагональні шари графіту зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами, до того ж, міцність зв'язку в шарі набагато вища, ніж між шарами, тому графіт легко розшаровується, що дозволяє використовувати його як тверде мастило, матеріал для грифелів олівців.

Шарувата структура графіту пояснює анізотропію його властивостей – наприклад, вздовж шару електропровідність у 500 разів вища, ніж поперек.



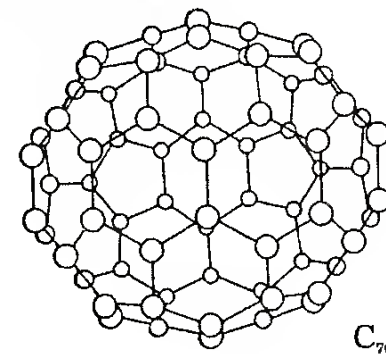
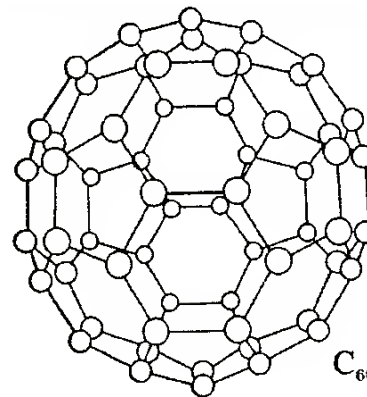
Алмаз утворює безкінечну тривимірну структуру, в якій кожен атом карбону знаходиться в стані sp^3 -гібридизації та зв'язаний рівноцінними ковалентними σ -зв'язками з чотирма сусідніми атомами, що утворюють тетраедр. Елементарні тетраедри сполучаються в нескінчений ізотропний кубічний кристал.

Внаслідок симетричного розподілу електронної густини відштовхування між валентними електронними парами мінімальне, а каркасна атомна структура відрізняється дуже високою енергетичною стійкістю.



Нові модифікації карбону - фуллерени, знайдені в продуктах конденсації парів графіту.

Молекула фуллерена C_{60} має сферичну форму. Вона побудована із з'єднаних між собою п'яти- та шестичленних циклів, які містять карбон як у стані sp^3 -гібридизації, так і в стані sp^2 -гібридизації. Крім того, виділені фуллерени з більшою чи меншою кількістю атомів карбону в молекулі.



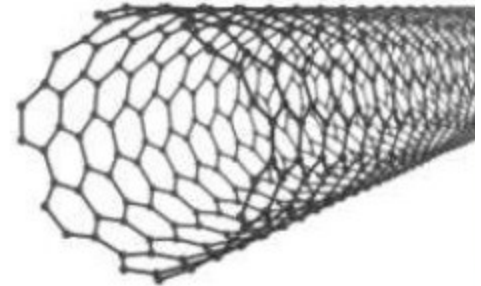
Конструкція фуллерену складається із 20 шестикутників і 12 п'ятикутників, причому два шестикутники і один п'ятикутник знаходяться в одній вершині.



Для твердого вуглецю (кокс, сажа, деревне вугілля) характерним є також стан із неупорядкованою структурою — «аморфний» вуглець, який не являє собою самостійної модифікації; в основі його будови лежить структура дрібнокристалічного графіту.

Нагрівання деяких різновидів «аморфного» вуглецю вище за 1 500-1 600 °С без доступу повітря викликає їхнє перетворення на графіт. Фізичні властивості «аморфного» вуглецю залежать від дисперсності частинок і наявності домішок. Густина, теплоємність, теплопровідність і електропровідність «аморфного» вуглецю завжди вища, ніж графіту.

Вуглецеві нанотрубки – довгі циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до декількох мікрон, складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних графітових площин.



Карбін отриманий штучно. Він являє собою дрібнокристалічний порошок чорного кольору (густина ρ (4 °С) = 1,9-2 г/см³). Побудований з довгих ланцюжків атомів Карбону, розташованих паралельно.

В сполуках карбон виявляє ступені окиснення -4; +2; +4. За звичайних умов карбон хімічно інертний, за високих температур з'єднується з багатьма елементами, виявляючи відновні властивості.

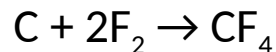
Всі форми карбону стійкі до лугів і кислот і повільно окиснюються тільки дуже сильними окиснювачами, наприклад, киснем



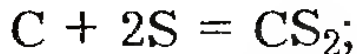
Графіт розчиняється в концентрованих розчинах кислот-окисників:



Аморфний вуглець реагує з фтором при кімнатній температурі.

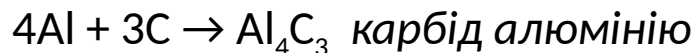
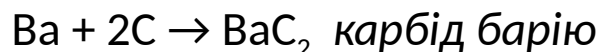


За високих температур аморфний вуглець реагує з багатьма елементами – металами, воднем, киснем, сіркою

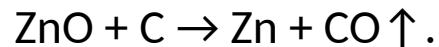
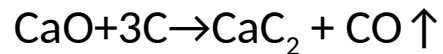
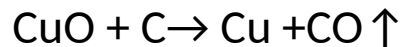


Графіт і алмаз реагує з фтором при нагріванні. З бромом і йодом вуглець не реагує. Безпосередній зв'язок з хлором утворюється в електричній дузі.

При температурі вище 1000 °C вуглець взаємодіє з металами, утворюючи карбіди, проявляє окиснювальні властивості.



Всі форми вуглецю при нагріванні відновлюють оксиди металів з утворенням вільних металів (Zn, Cd, Cu, Pb) або карбідів (Mo_2C , WC).

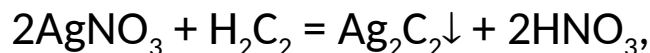


Сполуки карбону зі ступенем окислення -4

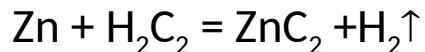
Умовно за будовою, характером зв'язку та хімічною поведінкою карбіди можна поділити на три великі класи: іонні, ковалентні та металоподібні.

Іонні карбіди поділяються на ацетиленіди, метаніди та карбіди, які руйнуються кислотами.

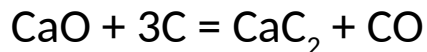
Ацетиленіди утворюються по обмінних реакціях в розчинах:



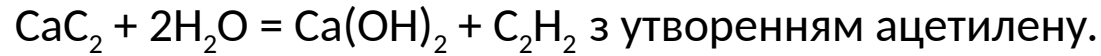
або безпосередньою взаємодією ацетилену C_2H_2 з деякими металами при нагріванні:



Найбільше значення має ацетиленід кальцію CaC_2 (карбід), який отримують нагріванням кальцій оксиду з вугіллям в електричних печах:



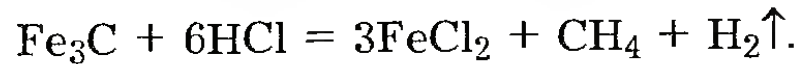
Ацетиленіди легко розкладаються водою:



Метаніди – з виділенням метану

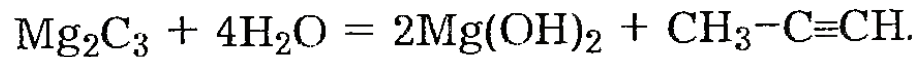


Прикладами карбідів третього типу є Fe_3C , Co_3C та деякі інші. Кислотами вони руйнуються відповідно до рівняння



Водночас утворюються й інші газоподібні вуглеводні.

До окремого типу слід віднести карбід магнію Mg_2C_3 , який утворюється з MgC_2 за умов відщеплення вуглецю при температурі 500 °С. Під час взаємодії з водою Mg_2C_3 утворює чистий пропін:

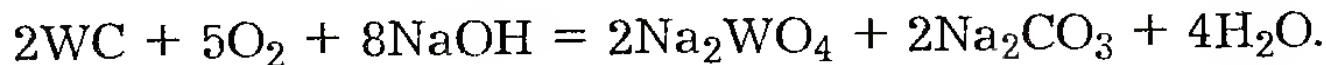


Ковалентні карбіди мають атомну кристалічну ґратку, надзвичайно тверді і інертні. Найпоширеніший карборунд SiC і B_4C .

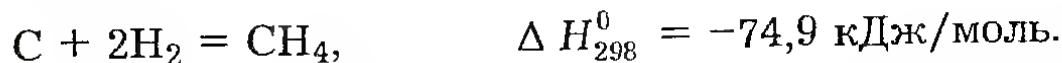
Металоподібні карбіди утворюють хром, молібден, вольфрам, ванадій, тантал та інші елементи. Атоми карбону в них вкорінились між вузлами кристалічної ґратки металів. Наприклад,



Такі карбіди руйнуються лише лужними розплавами:



Сполуки з воднем

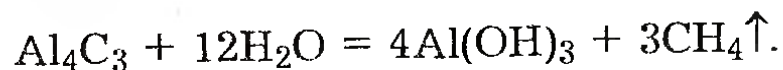


У бік утворення метану реакція йде під час нагрівання реагентів за наявності подрібненого нікелевого каталізатора за високих тисків.

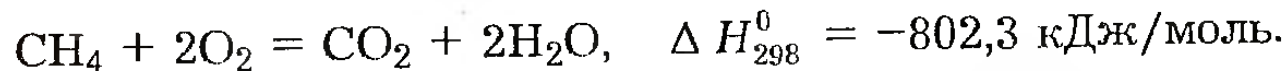
У лабораторії метан можна добувати нагріванням суміші ацетату натрію з натронним вапном (суміш CaO і NaOH):



або гідролізом карбіду алюмінію:



Метан легко займається на повітрі, у суміші з киснем згорає з виділенням великої кількості теплоти:



У хімічному відношенні метан, як і інші насичені вуглеводні, за звичайних умов дуже інертний. Він не окиснюється такими сильними окисниками, як розчини KMnO_4 і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Важливими є реакції його часткового окиснення:



та конверсії:

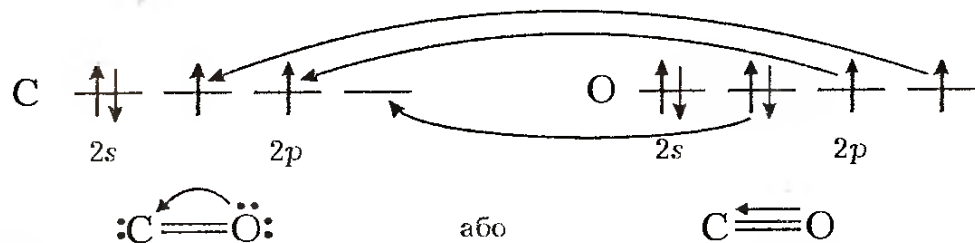


Кисневі сполуки Карбону.

З киснем Карбон утворює стійкі сполуки – монооксид карбону (II) – CO та оксид карбону (IV) – CO_2 .

Карбон(II) оксид, карбон монооксид

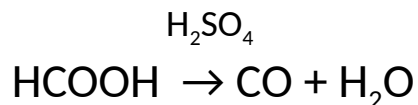
Атом Карбону в цьому оксиді перебуває в основному стані (${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$) і має одну вакантну р-орбіталь. У його молекулі є два зв'язки між атомами С та О, що утворюються за обмінним механізмом, і ще один зв'язок — за донорно-акцепторним механізмом:



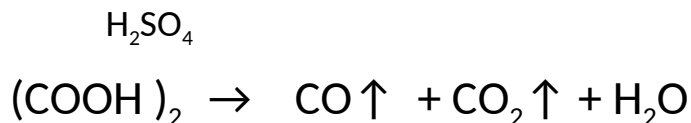
Отже, валентність Карбону й Оксигену в CO — III.

Добування карбон(II) оксиду

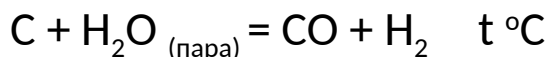
У лабораторії добувають при нагріванні мурашиної кислоти за наявності концентрованої сульфатної кислоти:



При нагріванні суміші щавлевої і сульфатної кислоти:



У промисловості добувають кількома способами: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} \quad t^\circ\text{C}$



Хімічні властивості карбон(II) оксиду

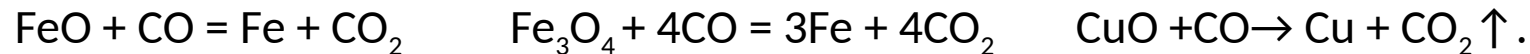
Карбон(II) оксид CO — несолетворний оксид, не розчиняється у воді, у розчинах лугів і кислот. Типовий відновник:

- горить синім полум'ям з утворенням вуглекислого газу: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$
- реагує з водяною парою:

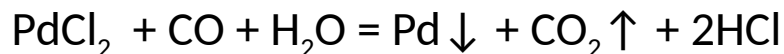


рівновага реакції до 830 °C зміщується праворуч, вище 830 °C – ліворуч

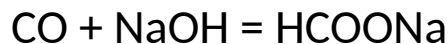
- чадний газ легко відновлює метали з оксидів металічних елементів:



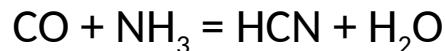
- відновлює солі Ag, Pd, Pt, Au. Реакцію взаємодії паладій (II) хлориду PdCl₂ з чадним газом використовують для виявлення CO (утворюється чорний осад паладію):



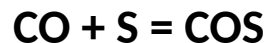
- із твердим натрій гідроксидом CO взаємодіє під тиском, утворюючи форміат натрію :



- при нагріванні і та дії тиску чадний газ CO сполучається з аміаком, утворюючи ціанідну (синильну) кислоту:



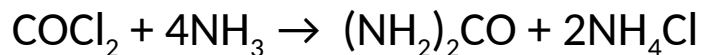
• При нагріванні взаємодіє з сіркою утворюючи карбоніл сульфід **COS** :



• При опроміненні або в присутності каталізатора CO взаємодіє з хлором, утворюючи оксохлорид COCl_2 :



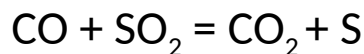
енергійно реагує з аміаком з утворенням карбаміда та амонію хлориду:



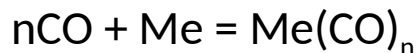
Дана реакція використовується для експрес-виявлення витоків фосгену – із змоченого розчином аміаку тампона в присутності фосгену починає помітно виділятися білий дим.

• За аналогічними реакціями можуть бути отримані COF_2 (карбонілфторид) и COBr_2 (карбонілбромід). Карбоніл йодид не отриманий.

• Карбон оксид відновлює SO_2



З перехідними металами утворює горючі та отруйні сполуки — карбоніли, такі як $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_9$ та ін.



Карбон (IV) оксид

- ❑ Карбон (IV) оксид (карбон діоксид, вуглекислий газ, вугільний ангідрид) CO_2 . Структурна формула: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.
- ❑ Молекула утворюється за допомогою ковалентного полярного зв'язку.
- ❑ Карбон (IV) оксид — газ без кольору і запаху, важчий за повітря, погано розчиняється у воді.
- ❑ За атмосферного тиску у рідкому стані не існує: при $-78,5\text{ }^\circ\text{C}$ твердне — утворюється сухий лід, який має молекулярні кристалічні ґратки. Сухий лід не плавиться, а переходить у газоподібний стан (сублімує). Температура плавлення (під тиском) $-57\text{ }^\circ\text{C}$.

Добування карбон (IV) оксиду

У природі вуглекислий газ утворюється постійно при повільному окисненні під час біохімічних процесів, а саме дихання, бродіння, гниття.

У лабораторії вуглекислий газ добувають дією хлоридної кислоти на вапняк :



Можливе і використання інших карбонатів, $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

зокрема гідрогенкарбонатів: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \quad t\text{ }^\circ\text{C}$

У промисловості вуглекислий газ добувають випалюванням вапняку:

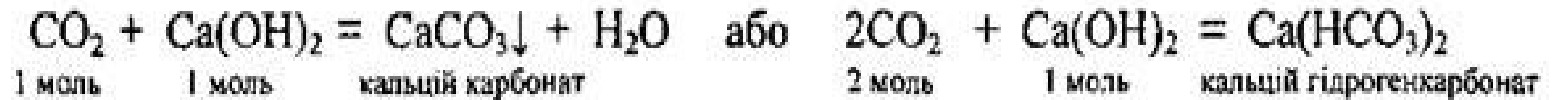


Хімічні властивості карбон (IV) оксиду

CO₂ — кислотний оксид зі слабо вираженими (при дуже високих температурах) окислювальними властивостями.

Має загальні властивості кислотних оксидів:

- при розчиненні у воді утворюється невелика кількість карбонатної кислоти:
- взаємодіє з лугами, утворюючи кислі або середні солі:



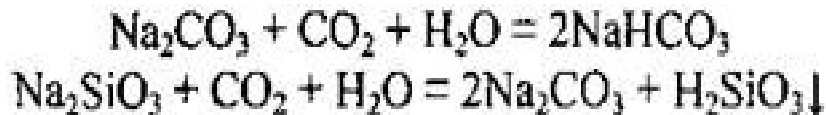
Для виявлення вуглекислого газу проводять реакцію з вапняною водою:



а далі при пропусканні вуглекислого газу осад зникає, бо утворюється розчинна у воді кисла сіль (якісна реакція на карбон(IV) оксид):



- взаємодіє з розчинами карбонатів, силікатів:

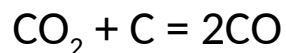


- взаємодіє з основними та амфотерними оксидами: $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
 $\text{ZnO} + \text{CO}_2 = \text{ZnCO}_3$

- взаємодіє з деякими активними металами (Mg, K) за дуже високих температур (CO_2 виступає як слабкий окисник):



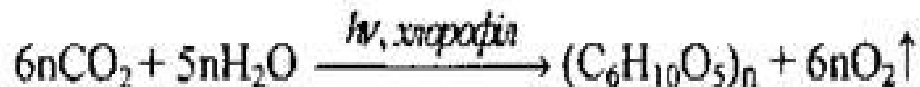
- взаємодіє з розжареним коксом:



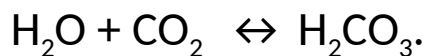
- при підвищеному тиску та при нагріванні сполучається з аміаком, утворюючи карбамід (сечовину):



- вуглекислий газ використовують зелені рослини під час фотосинтезу:



Карбонатна кислота. Карбонати. Розчинення CO_2 у воді супроводжується його частковою взаємодією з утворенням нестійкої карбонатної кислоти:



Карбонатна (вугільна) слабка нестійка двоосновна кислота, дисоціює за двома стадіями:



Карбонатна кислота утворює солі: середні - карбонати Na_2CO_3 , CaCO_3 і кислі - гідрокарбонати NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Більшість карбонатів не розчиняється у воді, а гідрокарбонати розчиняються в ній. У природі гідрокарбонати утворюються при взаємодії карбонатів з CO_2 і водою:

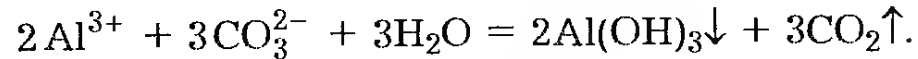
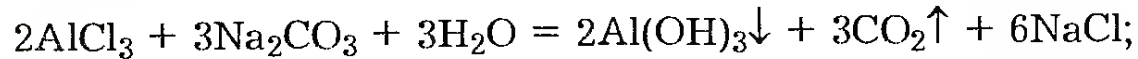
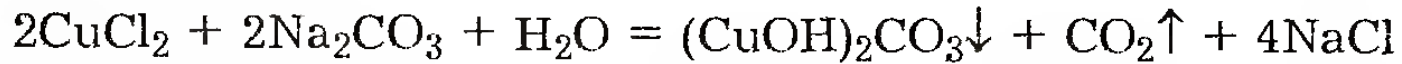


Карбонати і гідрокарбонати розкладаються при нагріванні:

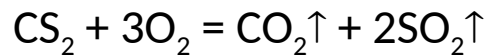


Серед карбонатів, які виробляє хімічна промисловість, важливим є карбонат натрію (кальцинована сода) Na_2CO_3 і гідрокарбонат натрію (питна сода) NaHCO_3 , карбонат калію (поташ) K_2CO_3 використовується для добування рідкого мила, при виробництві скла, хімічного посуду, фотографії.

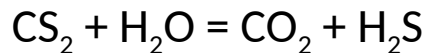
Дуже часто реакції подвійного обміну між солями металів і розчинними карбонатами ускладнюються внаслідок перебігу реакцій гідролізу



Дисульфід карбону CS_2 . Дисульфід карбону в звичайних умовах – летка рідина, яка легко окиснюється; при невеликому нагріванні займається на повітрі:



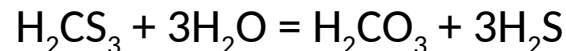
Отруйна речовина, яка не розчиняється у воді, але при нагріванні (150°C) гідролізує на CO_2 H_2S .



Використовується як розчинник.

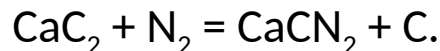
Тіокарбонати.

Водний розчин H_2CS_3 – слабка тіокарбонатна кислота, яка поступово розкладається водою:

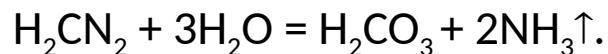


Нітридокарбонати.

Важливе місце займає кальцій ціанамід CaCN_2 . Його отримують окисненням кальцій карбїду азотом при нагріванні:

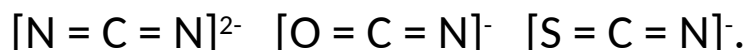


Гідроген ціанамід H_2CN_2 – кристалічна речовина, легко розчинна у воді, спирті, ефірі. Проявляє слабковиражені кислотні властивості. У воді поступово розкладається:



Ціанати і тїоціанати.

sp- гібридному стану карбону крім CN_2^{2-} відповідають також іони OCN^- і SCN^- :

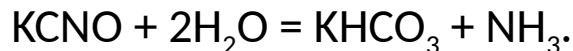


Похідні OCN^- і SCN^- називають ціанатами і тїоціанатами (роданїдами).

HOCN – гідроген оксонїтридокарбонат у водному розчині ціанатна кислота ($K = 1,2 \cdot 10^{-4}$) існує у вигляді таутомерних форм:



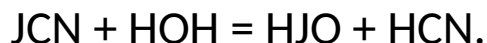
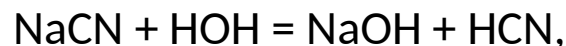
Оксонїтридокарбонати (ціанати) водою поступово розкладаються:



HSCN гідроген сульфїдонїтридокарбонат (IV) (гідроген роданїд)

$[\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}]$ – безколірна нестійка речовина (рїдина). Змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, утворюючи сильну (типу HCl) роданїдну кислоту ($K=0,14$).

За хімічною природою ціаніди можуть бути основними і кислотними. Так, при гідролізі іонний ціанід NaCN утворює лужне середовище, а ковалентний JCN – дві кислоти:

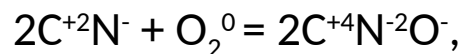


Молекула гідроген ціаніду HCN має лінійну структуру: $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$.

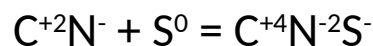
Однак існує також її таутомерна форма $\text{H} - \text{N} \equiv \text{C}$.

Гідроген ціанід змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Його водний розчин – дуже слабка кислота, яка називається синильною або ціанідною кислотою ($K=7,9 \cdot 10^{-10}$).

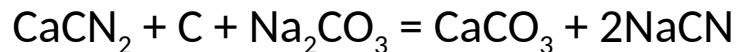
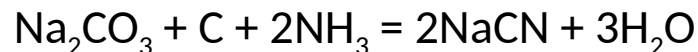
Будучи похідними C(II), ціаніди проявляють відновні властивості. Так, при нагріванні їх розчинів вони поступово окиснюються киснем повітря, утворюючи ціанати:



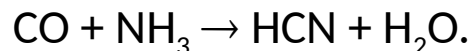
а при кип'ятінні з сіркою – тіоціанати (роданіди):



Ціаніди отримують відновленням карбонатів вугіллям при нагріванні:

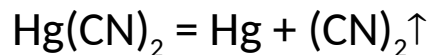


В техніці отримують HCN при нагріванні суміші CO і NH₃:

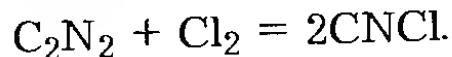
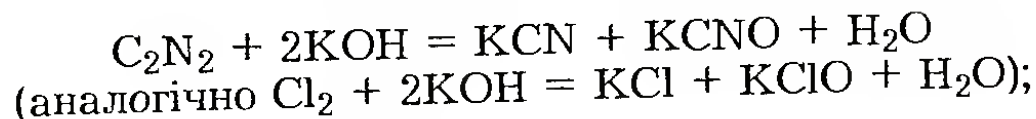
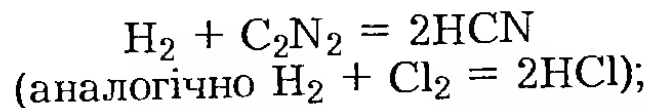


Ціаніди дуже отруйні.

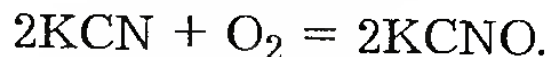
При нагріванні ціанідів малоактивних металів (AgCN, Hg(CN)₂) до 350-400°C утворюється диціан (CN)₂:



Диціан дуже реакційноздатний. За хімічною поведінкою та складом продуктів його взаємодії він нагадує галогени, тому належить до так званих *псевдогалогенів*:

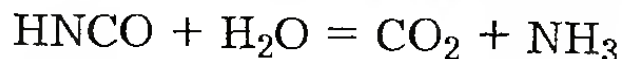


Ціанід-іон має відновні властивості. Так, під час нагрівання на повітрі ціаніду калію він перетворюється на *ціанат*:



Утворена сіль – ціанат калію – відповідає ціанатній (ціановій) кислоті HCNO .

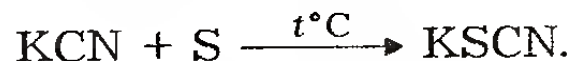
У розбавленому розчині ціанова кислота швидко руйнується:



з подальшим утворенням сечовини (*карбаміду*):



Окиснюючись сіркою, ціаніди лужних металів перетворюються на *тіоціанати* (або *роданіди*) — солі *тіоціанової* (роданистоводневої) кислоти:



Безводний *тіоціановодень* HSCN можна добути нагріванням тіоціанатів свинцю або ртуті в потоці H_2S :

