



УГЛЕРО́Д

Авторы: В. П. Зломанов

УГЛЕРО́Д (лат. Carboneum), С, химич. элемент IV группы короткой формы (14-й группы длинной формы) периодич. системы; ат. н. 6, ат. м. 12,0107. Природный У. состоит из двух стабильных изотопов: ^{12}C (98,89%) и ^{13}C (1,11%). В атмосфере присутствует радиоизотоп ^{14}C ($T_{1/2}$ 5730 лет, β -излучатель), который образуется в верхних слоях атмосферы при облучении ядер ^{14}N нейтронами космич. излучения. По содержанию изотопа ^{14}C в растит. и животных остатках определяют их возраст (*радиоуглеродный метод датирования*). Искусственно получены радиоизотопы с массовыми числами 8–22.

Историческая справка

У. в виде древесного угля применялся в глубокой древности для выплавки металлов. Издавна известны алмаз и графит. Элементарная природа У. установлена во 2-й пол. 18 в.

Распространённость в природе

Содержание У. в земной коре 0,48% по массе. В природе встречается в виде простых (алмаз, графит, фуллерены) и сложных веществ – *карбонатов природных*, горючих ископаемых (уголь, нефть, газ и др.), а также входит в состав растений и животных (ок. 17,5%). В виде соединений с азотом и водородом У. обнаружен в атмосфере Солнца, планет, найден в каменных и железных метеоритах. У. – важнейший *биоγενный элемент*. Кругооборот У. (см. *Круговорот веществ*) в природе включает выделение CO_2 в атмосферу при окислении органич. веществ и возвращение его в результате фотосинтеза растениями. С растениями У. попадает в организм животных и человека, а затем при гниении животных и растит. материалов – в почву и в виде CO_2 – в атмосферу.

Свойства

Конфигурация внешних электронных оболочек атома У. в осн. состоянии $2s^2 2p^2$. Сходство 2s- и 2p- атомных орбиталей по энергии и симметрии обеспечивает их взаимодействие (гибридизацию) и образование линейных sp-, треугольных sp^2 - и тетраэдрических sp^3 -гибридных орбиталей. Близость энергии этих состояний, прочность простых, двойных и тройных связей атомов У. между собой обуславливают многообразие структур из атомов У., их способность образовывать устойчивые цепи и циклы и существование огромного числа углеродсодержащих соединений, изучаемых *органической химией*.

Степени окисления +4, –4, редко +2 (*углерода оксид*), +3 (*циан*); энергии ионизации при последоват. переходе от C^0 к C^{4+} 1086,5, 2352,6, 4620,5, 6222,7 кДж/моль; электроотрицательность по Полингу 2,55; атомный радиус 77 пм. Сечение захвата тепловых нейтронов $3,5 \cdot 10^{-31}$ м².

Образует неск. кристаллич. аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, лонсдейлит, фуллерены, графен, углеродные нанотрубки, а также неск. аморфных форм. Термодинамически наиболее стабилен графит – мягкое чёрное вещество со слоистой гексагональной структурой. Каждый слой построен из шестичленных колец, в которых три электрона атома С образуют три sp^2 -гибридные σ -связи в плоскости слоя. Взаимодействие этих электронов создаёт прочную систему делокализованных π -связей. Четвёртый электрон атома С находится на орбитали, перпендикулярной к слою. Прочность химич. связей в слое (716 кДж/моль) гораздо выше, чем между слоями (17 кДж/моль). Такая система связей объясняет возможность превращения графита в др. полиморфные формы У. Известны гексагональная α -форма ($t_{пл}$ ок. 4100 К при 9 кБар; плотность 2266 кг/м³ при 20 °С) и ромбоэдрич. β -форма графита. Слоистое строение графита определяет анизотропию его свойств (напр., вдоль слоя электропроводность в 5000 раз больше, чем в поперечном направлении), а также хорошие антифрикционные свойства. Удельное электрич. сопротивление вдоль плоскости слоёв порядка 10^{-4} Ом·см.

Алмаз – бесцветное прозрачное кристаллич. вещество. В его кубич. структуре каждый атом У. тетраэдрически окружён четырьмя равноудалёнными соседними атомами У. Благодаря симметричному распределению электронной плотности, структура алмаза отличается чрезвычайной устойчивостью; $t_{пл}$ 4100 К (125 кБар), плотность 3510 кг/м³ (20 °С). Из-за разл. строения графит и алмаз отличаются по свойствам. По твёрдости графит относится к самым мягким веществам, алмаз – эталон макс. твёрдости (10 баллов по Мооса шкале).

Алмаз – диэлектрик (удельное электрич. сопротивление 10^{14} – 10^{16} Ом·см), графит имеет высокую электропроводность. При давлениях до 100 кБар и темп-рах 1200–2800 К графит превращается в алмаз. Этот процесс ускоряется в присутствии расплавленных металлов (Cr, Fe, Ni) и неметаллов (красный фосфор).

Лонсдейлит – кристаллич. модификация алмаза с гексагональной структурой, плотность 3510 кг/м³. Образуется из α -графита статич. сжатием при нагревании до 1000 °С; найден в метеоритах.

Фуллерены представляют собой серию полиэдрич. кластерных молекул C_n (n – чётное), в которых атомы У. объединены в пяти- и шестиугольники. Фуллерены обнаружены в продуктах конденсации паров, образующихся при прохождении электрич. дуги между графитовыми электродами при 3500 °С и низком давлении в атмосфере гелия.

Карбин – мелкокристаллич. порошок чёрного цвета. Атомы У. объединяются в линейные цепочки за счёт sp -гибридных связей. Известно неск. форм карбина, отличающихся числом атомов в элементарной ячейке и плотностью (2680–3300 кг/м³). Обладает полупроводниковыми свойствами (под воздействием света проводимость сильно увеличивается). Карбин химически инертен, взаимодействует с водородом. При высоких темп-рах и давлениях превращается в алмаз.

Графен – двумерная аллотропная модификация У. (её можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла). По оценкам, обладает большими механич. жёсткостью (1 ТПа) и теплопроводностью ($5 \cdot 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹). Высокая подвижность носителей заряда (макс. подвижность электронов среди всех известных материалов) делает графен перспективным материалом для использования в наноэлектронике. Для приготовления графена используют механич. расщепление кристаллов графита. Плёнки графена синтезируют газофазным осаждением паров углерода на медную фольгу (CVD-графен). При комнатной

температура благодаря сильным ковалентным связям графен инертен по отношению к кислотам и щелочам. Протонированием в плазме газового разряда синтезируют гидриды графена, с помощью дифторида ксенона – фторографен.

Углеродные нанотрубки представляют собой одну или неск. свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей. Различают открытые и закрытые нанотрубки, которые с одного или обоих концов закрыты полусферой, напоминающей половину молекулы фуллерена. Имеют высокую электропроводность и прочность (напр., модуль Юнга нанотрубки достигает величин в неск. ТПа). Помимо нанотрубок известны луковичные структуры, состоящие из нескольких концентрич. сфер, организованных подобно молекуле фуллерена.

В аморфных формах У. (угле, саже, стеклоуглероде) присутствуют атомы У. в разл. гибридных состояниях. Стеклоуглерод – тугоплавкий материал с высокими механич. прочностью, электропроводностью, устойчивостью к агрессивным средам (кислотам, окислителям, расплавленным щелочам, солям).

При обычных темп-рах У. химически инертен, при высоких – соединяется со мн. элементами, проявляет сильные восстановит. свойства. Химич. активность разных форм У. убывает в ряду: аморфный У., графит, алмаз. На воздухе они воспламеняются при темп-рах соответственно выше 300–500 °С, 600–700 °С и 850–1000 °С и сгорают с образованием углерода оксида и углерода диоксида. Помимо CO₂ и CO, У. образует неустойчивые C₃O₂ и C₅O₂. С водородом графит и аморфный У. начинают реагировать при 1200 °С, с фтором – при 900 °С. Графит взаимодействует с фтором при 400–500 °С с образованием т. н. монофторида графита CF_x (x=0,68–0,99). Алмаз в атмосфере фтора сгорает при темп-ре выше 730 °С с образованием тетрафторида CF₄. В атмосфере азота при пропускании электрич. разряда между угольными электродами образуется циан. С серой графит даёт сероуглерод CS₂, известны также CS и C₃S₂. С большинством металлов, бором и кремнием графит образует соответствующие карбиды, бориды, силициды. Графит растворяется в концентрир. растворах кислот-окислителей – серной и азотной. Алмаз инертен по отношению к кислотам и щелочам. Аморфный У. (уголь) при нагревании выступает как активный восстановитель. Принципиальное отличие химии алмаза от химии графита состоит в том, что в результате химич. взаимодействий кристаллич. решётка алмаза разрушается. Графит же в химич. реакциях может сохранить свою слоистую структуру и образовать интеркалаты.

Применение

У. – один из важнейших источников энергии. Графит используется как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, восстановитель в металлургии, для получения электродов, лёгких термостойких углеродных материалов (см. Углеродные материалы, Углеродные материалы и др.), как твёрдая смазка. Исключит. твёрдость и высокий коэф. преломления алмаза обуславливают его применение в режущих и абразивных материалах. Высоко ценятся гранёные и шлифованные кристаллы алмаза (бриллианты). Высокая теплопроводность алмаза (до 2000 Вт/м·К) делает его перспективным материалом для полупроводниковой техники. Карбин применяется в фотоэлементах. Сажа служит наполнителем в произ-ве резины, идёт на получение красок. Стеклоуглерод используется в атомной энергетике, служит для создания термостойких покрытий космич. аппаратов и самолётов. В фармакологии и медицине широко используются разл. формы У. и его соединений – производные угольной кислоты и карбоновых кислот, разл. гетероциклы, полимеры и др. соединения. Углеродные нанотрубки нашли применение для создания армированных термостойких прочных композиц. материалов, спец.

бумаг, изготовления дисплеев.

Литература

Лит.: Неорганическая химия / Под ред. Ю. Д. Третьякова. М., 2004. Т. 2: Химия переходных элементов;
Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. 3-е изд. М., 2015. Т. 1.