

Cz. XIII Charakterystyka węglowców

1. Występowanie

Węgiel jako pierwiastek jest głównym składnikiem węgla kopalnych (mieszanin węgla i związków węgla) : antracytu (do 95%), węgla kamiennego (do 90%) i torfu (do 65%). Ponadto węgiel wchodzi w skład milionów związków organicznych i odgrywa niesłychanie ważną rolę w przyrodzie. Wśród minerałów nieorganicznych najbardziej rozpowszechnionym związkiem jest wapień, CaCO_3 .

Krzem zajmuje drugie miejsce (po tlenie) pod względem rozpowszechnienia; nie występuje w stanie wolnym, lecz w postaci krzemionki SiO_2 i glino krzemianów.

German występuje, w nieznacznych ilościach, tylko w związkach i dlatego został odkryty stosunkowo późno.

Cyna nie występuje w stanie wolnym, a głównym jej źródłem jest kasyteryt SnO_2 .

Ołów w niewielkich ilościach występuje w postaci rodzimej jednak otrzymywany jest głównie z galeny, PbS .

2. Właściwości fizyczne

Podobnie jak w grupie azotowców, w miarę wzrostu liczby atomowej następuje zmiana właściwości pierwiastków od niemetalicznych do metalicznych. Węgiel jest niemetalem, krzem i german są półmetalami, natomiast cyna i ołów są metalami. Wszystkie węglowce są ciałami stałymi.

Odmiany Alotropowe węgla

Węgiel jest znany pod postacią dwóch krystalicznych odmian alotropowych występujących w przyrodzie: diamentu i grafitu. Sadza stanowi drobnokrystaliczną postać grafitu. W warunkach laboratoryjnych wytworzono niedawno serię alotropów zwanych fullerenami: C-60 i C-70 i podobnych.

- **Diament** : W diamencie każdy atom węgla jest połączony czterema wiązaniami kowalencyjnymi z czterema sąsiednimi atomami węgla. Struktura diamentu jest trójwymiarowa. Diament ogrzewany bez dostępu powietrza przechodzi w grafit w temperaturze ponad 1500 stopni C. Przemiana w kierunku przeciwnym napotyka duże trudności i następuje dopiero w temperaturze 4000 C, pod ciśnieniem 20 GPa (=20 000 atmosfer). Diament jest najtwardszym znanym materiałem, więc znalazł zastosowanie przy wyrobie narzędzi przeznaczonych do obróbki stali i szkła. Oszlifowane diamenty noszą nazwę brylantów.

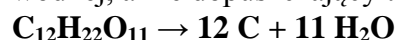
- **Grafit**: atomy węgla w kryształach grafitu tworzą płaskie, równoległe warstwy. W obrębie warstwy atomy węgla połączone są wiązaniami kowalencyjnymi, natomiast między warstwami działają tylko słabe siły, podobnie jak w kryształach molekularnych. Dlatego kryształy grafitu są miękkie, dają się łatwo łupać, aczkolwiek tylko w płaszczyznach równoległych do warstw (anizotropia mechaniczna). Grafit jest miękki i w odróżnieniu od diamentu przewodzi prąd elektryczny, dlatego stosuje się go do wyrobu elektrod.

- **Sadza** : węgiel w postaci sadzy powstaje jako produkt niecałkowitego spalania substancji organicznych. Cecha charakterystyczną sadzy jest duży stopień rozdrobnienia i w związku z tym znaczna powierzchnia w stosunku do masy próbki. Ziarna w jednym gramie sadzy mają łączną powierzchnię około 2 hektarów!!! Dlatego też sadza wykazuje silne własności adsorpcyjne. Węgiel, bez względu na odmianę alotropową, nie rozpuszcza się w żadnym pospolitym rozpuszczalniku. Jedynym rozpuszczalnikiem węgla jest ciekłe żelazo (t. topnienia 1536° C).

Alotropia Si, Ge, Sn, Pb : Krzem i german występują tylko w jednej odmianie krystalicznej , której odpowiada sieć przestrzenna typu diamentu. Znane są również odmiany bezpostaciowe - ciemne proszki. Ołów ma sieć przestrzenną typową dla metali. Cyna tworzy trzy odmiany alotropowe. W zwykłych warunkach cyna występuje w postaci typowo metalicznej, beta. Podczas zginania pręta lub drutu z takiej cyny słychać charakterystyczny chrzęst ("krzyk cyny"), wywołany przez wzajemne tarcie o siebie kryształów. Gdy temperatura otoczenia spada poniżej 13 stopni, wówczas cyna przechodzi w odmianę alfa, rozsypuje się w szary proszek, ogarnia ją tzw. : "trąd cynowy", ale proces posuwa się bardzo powoli. Ta choroba jest jednak zaraźliwa. Jeżeli kawałkiem "chorej" cyny dotknie się zdrowej, ta zaczyna się także rozpadać (na skutek autokatalizy przemiany fazowej).

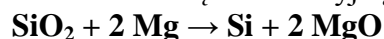
3.Otrzymywanie węglowców.

Czysty węgiel do celów laboratoryjnych otrzymuje się z cukru (sacharozy). w tym celu cukier praży się w żelaznym naczyniu mającym niewielki otwór umożliwiający odpływ pary wodnej, a nie dopuszczający tlenu atmosferycznego :



W przemyśle otrzymuje się węgiel w postaci tzw. Koksu z węgla kopalnianych, w postaci sadzy przez rozkład termiczny drewna, w postaci grafitu z sadzy lub węgla kopalnego, przez prażenie w wysokich temperaturach) i w postaci diamentu z grafitu [w temperaturze 4000° C pod ciśnieniem 20 Gpa = 200 000 atmosfer].

Krzem na skalę laboratoryjną można otrzymać z krzemionki, redukując ją magnezem



Krzemionka stanowi również przemysłowe źródło krzemu, jednak redukcję przeprowadza się tańszymi od magnezu substancjami : węglem lub węglikiem wapnia.

Pozostałe węglowce otrzymuje się podobnie, z odpowiednich dwutlenków przez odtlenianie węglem. Ołów otrzymuje się z siarczku PbS elektrolitycznie.

4.Zastosowanie.

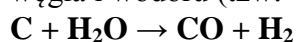
Węgiel w postaci koksu stosuje się na wielką skalę w przemyśle hutniczym do odtleniania rud metali. Część węgla przerabia się na tlenek CO - podstawowy substrat w wielu syntezach , a część wykorzystuje się do ogrzewania. Sadza znalazła zastosowanie w produkcji farb drukarskich, tuszu i pasty do butów oraz jako materiał adsorpcyjny. Grafit dobrze przewodzi prąd elektryczny i dlatego jest stosowany w przemyśle elektrotechnicznym oraz elektrochemicznym (anody grafitowe). Diamentu, ze względu na dużą twardość używa się do cięcia szkła, szlifowania wyrobów jubilerskich i do wyrobu świrdrów górniczych.

Krzem i german o dużym stopniu czystości służą do wyrobu półprzewodników, ponadto krzemu używa się do odtleniania specjalnych gatunków stali i jako składnika wielu stopów. Ołowiu wyrabia się rurociągi do kwasów :siarkowych (IV),(VI),fosforowego, oraz rury kanalizacyjne. Ołowiem wyklada się komory i wieże do produkcji kwasu siarkowego, celulozy i wapna bielącego. Ekrany ołowiowe zabezpieczające przed promieniowaniem gamma i rentgenowskim, stosowane są w lecznictwie i laboratoriach naukowych. Ołów stosuje się także do wyrobu płyt akumulatorowych, pokrywania kabli elektrycznych, wytwarzania stopu używanego w drukarstwie, do wyrobu rdzeni pocisków karabinowych , szkła ołowiowego i różnych związków ołowiu.

5. Właściwości chemiczne.

Węglowce można uznać za pierwiastki najmniej reaktywne z wszystkich grup głównych, za wyjątkiem helowców.

Reaktywność : choć znane są miliony związków węgla, sam węgiel w stanie wolnym jest pierwiastkiem o wyjątkowo małej reaktywności. W zwykłej temperaturze nie reaguje z żadnym pierwiastkiem; w wysokich temperaturach łączy się z fluorem, tlenem, siarką oraz metalami 1, 2, 13 grupy. Rozżarzony koks reaguje z parą wodną dając mieszaninę tlenku węgla i wodoru (tzw. Gaz syntezowy):

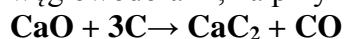


Niewielka elektroujemność węglowców i 4 elektrony walencyjne minimalizują tendencję do tworzenia czterododanich lub czteroujemnych jonów. Metaliczne pierwiastki - ołów i cyna występują w roztworach i kryształach soli w postaci dwudodatnich kationów. Związki, w których węglowce występują na stopniu utlenienia +IV mają wiązania kowalencyjne. Węgiel prawie zawsze tworzy cztery wiązania. W tlenku węgla, CO, węgiel jest formalnie dwuwartościowy, ale oktet elektronów zapewnia mu utworzenie wiązania potrójnego. Typowym st. utl. węglowców jest +IV. Ponadto **węgiel** w związkach z metalami (**węglifikach**) i w metanie występuje na st. utl. -IV. St. utl. +II (np. tlenku węgla) jest w przypadku węgla osobiliwością, ale dla pierwiastków metalicznych, cyny i ołowiu staje się charakterystyczny. Niemetale grupy 14 tworzą połączenia z metalami, tzw. węgliki i krzemiki o zróżnicowanej strukturze i właściwościach.

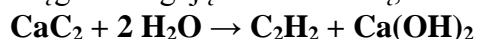
Węgliki: Wśród węglików znane są jonowe zawierające aniony, np.

- węgiel glinu Al_4C_3 ,
- węgiel wapnia CaC_2 (karbid)

Otrzymuje się je przez ogrzewanie odpowiedniego metalu lub jego tlenku z węglem lub węglowodorami, na przykład:



Węgliki reagują łatwo z wodą, tworząc różne węglowodory, na przykład:



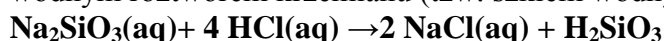
Tlenki węgla

Spalanie węgla w powietrzu lub w tlenie prowadzi do dwutlenku węgla lub- przy niedostatecznej ilości tlenu - do tlenku węgla CO. Tlenek węgla jest palnym gazem i w temperaturze 700 C spala się niebieskim płomieniem do dwutlenku węgla.

Dwutlenek węgla ma charakter kwasowy, a tlenek węgla jest tradycyjnie zaliczany do obojętnych, aczkolwiek w podwyższonej temperaturze reaguje z wodorotlenkiem sodu. Wszystkie węglowce tworzą lenki analogiczne (pod względem składu) do CO i CO₂.

Tlenki krzemu i kwasy krzemowe

Nietrwały tlenek SiO należy do tlenków **obojętnych**, **SiO₂** nie reaguje z wodą, jest jednak **bezwodnikiem wielu kwasów krzemowych**, w tym najbardziej typowego - metakrzemowego (zwanego potocznie krzemowym) **H₂SiO₃**, który powstaje w postaci trudno rozpuszczalnej, białej zawiesiny w reakcjach kwasów z rozpuszczalnymi krzemianami, np. z wodnym roztworem krzemianu (tzw. szkłem wodnym):



W podobny sposób przebiega reakcja z dwutlenkiem węgla:

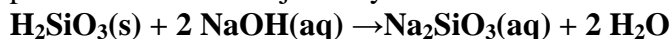


co dowodzi, że kwas krzemowy jest słabszym elektrolitem od kwasu węglowego.

Kwas krzemowy jest związkami nietrwałymi. Ogrzewanie zawartości naczynia, w którym wytworzyła się zawiesina kwasu krzemowego, prowadzi do otrzymania białego,

galaretowatego osadu krzemionki: $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Świeżo strącony kwas krzemowy łatwo można przeprowadzić z powrotem w krzemian sodu przez dodanie mocnej zasady:

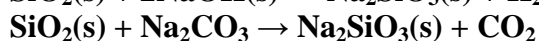
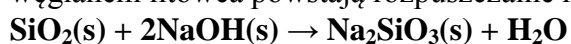


Dwutlenek krzemu jest odporny na działanie czynników chemicznych; nie reaguje z żadnym kwasem prócz fluorowodorowego. Reakcja ta znajduje zastosowanie w trawieniu napisów na szkle.

Stapianie krzemionki z węglem w temperaturze 2000 °C daje węgiel krzemu

SiC(karborund), odznaczający się wyjątkową trwałością - stąd jego zastosowanie w

charakterze materiału szlifierskiego. Podczas stapiania krzemionki z wodorotlenkiem lub węglanem litowca powstają rozpuszczalne krzemiany:



Krzemiany metali ciężkich są barwne i mało rozpuszczalne w wodzie. Można je strącić z wodnego roztworu krzemianu sodu, dodając roztworu odpowiedniego azotanu.

W przyrodzie występuje wiele krzemianów zawierających aniony inne niż SiO_3^{2-} . Nie udało się jednak wyodrębnić odpowiadających im kwasów, ulegają one bowiem natychmiastowemu rozkładowi na dwutlenek krzemu i wodę. Najczęściej spotyka się sole kwasów:

H_4SiO_4 ortokrzemowego

$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ortodwukrzemowego

H_2SiO_3 metakrzemowego

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ metadwukrzemowego

Kwasy o wzorze ogólnym $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ noszą nazwę kwasów polikrzemowych. Symbol n oznacza liczbę moli SiO_2 hydratowanych przez m moli wody.

W szeregu tlenków GeO, SnO i PbO maleje ich kwasowość. SnO i PbO są amfoteryczne, dają sole cyny i ołowiu, cyniany oraz ołowiany. Tlenki na st. utl. +IV są bardziej kwasowe niż ich analogi na stopniu +II.

Właściwości kwasowe maleją również w szeregu

$\text{GeO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{PbO}_2$. Dwutlenki germanu, cyny i ołowiu są amfoteryczne; w reakcji z mocnymi zasadami dają (w fazie stałej) odpowiednie meta i orto germaniany, cyniany i ołowiany. W roztworach zasadowych powstają aniony $[\text{E}(\text{OH})_6]^{2-}$. Pod działaniem mocnych kwasów tlenki EO_2 przechodzą w sole germanu (IV), cyny (IV) i ołowiu (IV), wszystkie łatwo hydrolizujące.

Wodorki węglowców. Wszystkie węglowce tworzą kowalencyjne wodorki EH_4 . Ponadto węgiel daje ogromną liczbę łańcuchowych i pierścieniowych węglowodorów stanowiących przedmiot chemii organicznej. Istnieją również liczne krzemowodory, tzw. silany, i germanowodory - analogi łańcuchowych węglowodorów. Natomiast cynowodor i ołowiwodor są jedynymi znanymi wodorkami tych pierwiastków. Metan CH_4 różni się właściwościami od wodorków typu EH_4 pozostałych węglowców. Odmienne cechy wynikają z różnic w elektroujemności między wodorem i węglowcami. Wodór jest mniej elektroujemny od węgla, a bardziej elektroujemny od krzemu i pozostałych węglowców. Wiązanie C-H jest słabo spolaryzowane, stopień utlenienia węgla (-IV), **stopień utlenienia krzemu i innych węglowców w wodorkach EH_4 należy przyjmować za +IV.** Metan zachowuje się obojętnie względem wody, podczas gdy SiH_4 reaguje energicznie z

uwolnieniem wodoru, pod warunkiem, że woda zawiera niewielkie ilości zasady, pełniące funkcje katalizatora. Podobnie zachowuje się **GeH₄** i nietrwale **SnH₄**, **PbH₄**. Znane są związki węglowców z wieloma niemetalami, np z fluorowcami.

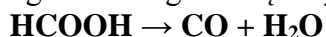
Do najważniejszych związków węgla należą : węglan sodu, węglan wapnia, metan, tlenki węgla, krzemionka i liczne minerały zawierające krzem.

CO₂ - dwutlenek węgla, gaz bezbarwny, bez zapachu, cięższy od powietrza, nietoksyczny, niepalny, umiarkowanie rozpuszczalny w wodzie. Niewielka część rozpuszczonego w wodzie reaguje z wodą i tworzy kwas węglowy. Otrzymany roztwór znany jest jako napój - woda sodowa (z bąbelkami). Tylko nieznaczna część rozpuszczonego CO₂ przechodzi w H₂CO₃. Kwas węglowy jest słabym elektrolitem, daje 2 typy soli: węglany i wodorowęglany. Kwas węglowy(IV) jest nietrwały. Podczas ogrzewania roztworu, gdy jego stężenie zaczyna przekraczać 0,002%, następuje rozkład :

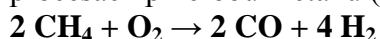


Dwutlenek węgla występuje w powietrzu w stężeniu 0.03% i niektórych wodach podziemnych (1,6%). Dwutlenek węgla jest sprzedawany w metalowych butlach (pomalowanych na czarno), z których po odkręceniu zaworu wydobywa się w postaci gazu. Inną postacią handlową jest tzw. Suchy lód, stała substancja o temperaturze -78 C. Dwutlenek węgla w wysokich temperaturach reaguje z metalami. Bierze udział w fotosyntezie. Jest produktem całkowitego spalania paliw organicznych. Służy do sporządzania napojów gazowanych oraz do chłodzenia. W laboratorium można otrzymać CO₂ działając kwasem solnym lub siarkowym na dowolny węglan. W przemyśle otrzymuje się CO₂ jako produkt termicznego rozkładu wapnia: **CaCO₃ = CaO + CO₂**. CO (tlenek węgla(II)) wchodzi w skład czadu, gaz bezbarwny, bezwonny, lżejszy nieco od powietrza, trujący, palny, bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie. Stanowi szkodliwe zanieczyszczenie atmosfery, powstaje na skutek niecałkowitego spalania paliw organicznych. W reakcji z tlenkami metali wykazuje silne właściwości redukujące, np. : **FeO + CO → Fe + CO₂**

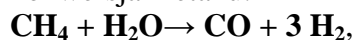
W laboratorium CO można otrzymać przez rozkład kwasu mrówkowego, w wyniku ogrzewania go ze stężonym kwasem siarkowym:



W przemyśle CO stanowi półprodukt do otrzymywania wielu związków organicznych. Wytwarza się go łącznie z wodorem w postaci tzw. Gazu syntezowego różnorodnych procesach przerobu metanu (półspalanie metanu):



konwersja metanu:



zagazowanie węgla parą wodną :

