

WĘGLOWCE



Struktura elektronowa węglowców

| Pierwiastek | Symbol | Struktura elektronowa | Stopnie utlenienia | Liczby koordynacyjne |
|-------------|--------|--|--------------------|----------------------|
| Węgiel | C | [He] 2s ² 2p ² | II, IV | (1), 2, 3, 4 |
| Krzem | Si | [Ne] 3s ² 3p ² | (II), IV | 4, (6) |
| German | Ge | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² | II, IV | 4, 6 |
| Cyna | Sn | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² | II, IV | 4, 6 |
| Ołów | Pb | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² | II, IV | 4, 6 |

Rozpowszechnienie pierwiastków we wszechświecie

| Pierwiastek | Rozpowszechnienie (Si=1) |
|---------------|-----------------------------|
| Wodór | 40000 |
| Hel | 3100 |
| Tlen | 22 |
| Neon | 8.6 |
| Azot | 6.6 |
| Węgiel | 3.5 |
| Krzem | 1 |
| Magnez | 0.91 |
| Żelazo | 0.60 |
| Siarka | 0.38 |

Rozpowszechnienie pierwiastków w skorupie ziemskiej

| Pierwiastek | Stężenie (ppm) |
|---------------|----------------|
| Tlen | 464000 |
| Krzem | 282000 |
| Glin | 83200 |
| Żelazo | 56300 |
| Wapń | 41500 |
| Sód | 23600 |
| Magnez | 23300 |
| Potas | 20900 |
| Tytan | 5700 |
| Wodór | 1400 |

Woda morska jako źródło związków węglowców

| Związki chemiczne | Zawartość [%] |
|--|---|
| Chlorek sodu | 2.7 |
| Sole magnezu | 0.13 |
| Chlorek potasu | 0.07 |
| Sole wapnia | 0.042 |
| Sole bromu | 0.001 |
| CO₂, wodorowęglany i węglany | 0.001 ÷ 0.01 (całkowity CO₂) 0.00002 ÷ 0.0002 (wodorowęglany i węglany) |
| Sole boru | 0.00001 |

Uwaga!

Zawartość większości pierwiastków w wodzie morskiej (także w słodkich wodach powierzchniowych), jest wypadkową takich czynników, jak: zawartość pierwiastków w skorupie ziemskiej, rozpuszczalność ich związków w wodzie oraz zasolenie wody.

Dane o zawartości w wodzie gazowego CO₂ oraz rozpuszczalnych wodorowęglanów (Na, K, Ca i Mg) i węglanów (Na, K), są szacunkowe i wykazują dużą zmienność, w zależności od temperatury i stopnia zasolenia.

Właściwości fizykochemiczne węglowców

| Pierwiastek | Promień kowalencyjny [Å] | Promień jonowy [Å] | Gęstość [g/cm ³] | Energia jonizacji ¹ [kJ/mol] | Elektroujemność | Temperatura topnienia [°C] | Zawartość w skorupie ziemskiej [ppm] |
|---|--------------------------|-----------------------|------------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Węgiel | 0.77 | | 2.3 | 14285 | 2.5 | 3930 | 320 |
| Krzem | 1.17 | | 2.5 | 9942 | 1.8 | 1420 | 282000 |
| German | 1.22 | | 5.4 | 10003 | 1.8 | 949 | 7 |
| Cyna | 1.40 | 0.74 | 7.3 | 8880 | 1.8 | 232 | 40 |
| Ołów | 1.46 | 0.84 | 11.4 | 9330 | 1.8 | 327 | 16 |
| Porównawcze wartości dla litowców, berylowców i borowców | | | | | | | |
| Litowce | 1.23÷2.35 | 0.60÷ 1.69 | 0.54÷ 1.87 | 520÷375 | 1.0÷0.7 | 181÷29 | |
| Berylowce | 0.89÷1.98 | 0.31÷ 1.50 | 1.8÷ 5.0 | 2656÷1488¹ | 1.5÷0.9 | 1277÷700 | |
| Borowce | 0.80÷1.55 | 0.2÷ 0.95 | 2.4÷ 11.8 | 6764÷5066¹ (nieregularnie) | 2.0÷1.5 (nieregularnie) | 2075÷29.7 (nieregularnie) | |

1 – sumaryczna energia jonizacji niezbędna do utworzenia jonów Me²⁺ (berylowce), Me³⁺ (borowce) i Me⁴⁺ (węglowce)

Porównanie promieni kowalencyjnych pierwiastków w układzie okresowym

| Grupa \ Okres | I | II | | | | | | | | | | | III | IV | V | VI | VII | 0 | |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| 1 | H · ~030 | | | | | | | | | | | | | | | | H · ~030 | He · 1.20 | |
| 2 | Li · 1.23 | Be · 0.89 | | | | | | | | | | | B · 0.80 | C · 0.77 | N · 0.74 | O · 0.74 | F · 0.72 | Ne · 1.60 | |
| 3 | Na · 1.57 | Mg · 1.36 | | | | | | | | | | | Al · 1.25 | Si · 1.17 | P · 1.10 | S · 1.04 | Cl · 0.99 | Ar · 1.91 | |
| 4 | K · 2.03 | Ca · 1.74 | Sc · 1.44 | Ti · 1.32 | V · 1.22 | Cr · 1.17 | Mn · 1.17 | Fe · 1.17 | Co · 1.16 | Ni · 1.15 | Cu · 1.17 | Zn · 1.25 | Ga · 1.25 | Ge · 1.22 | As · 1.21 | Se · 1.14 | Br · 1.14 | Kr · 2.00 | |
| 5 | Rb · 2.16 | Sr · 1.91 | Y · 1.62 | Zr · 1.45 | Nb · 1.34 | Mo · 1.29 | Tc - - | Ru · 1.24 | Rh · 1.25 | Pd · 1.28 | Ag · 1.34 | Cd · 1.41 | In · 1.50 | Sn · 1.40 | Sb · 1.41 | Te · 1.37 | I · 1.33 | Xe · 2.20 | |
| 6 | Cs · 2.35 | Ba · 1.98 | La · 1.69 | Hf · 1.44 | Ta · 1.34 | W · 1.30 | Re · 1.28 | Os · 1.26 | Ir · 1.26 | Pt · 1.29 | Au · 1.34 | Hg · 1.44 | Tl · 1.55 | Pb · 1.46 | Bi · 1.52 | Po | At | Rn | |
| 7 | Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Lantanowce | Ce · 1.65 | Pr · 1.65 | Nd · 1.64 | Pm - - | Sm · 1.66 | Eu · 1.85 | Gd · 1.61 | Tb · 1.59 | Dy · 1.59 | Ho · 1.58 | Er · 1.57 | Tm · 1.56 | Yb · 1.70 | Lu · 1.56 |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|

Charakterystyka ogólna węglowców

Węgiel jest jedynym typowym niemetalem wśród węglowców. Krzem i german mają cechy półmetaliczne, zaś cyna i ołów są metalami o charakterze amfoterycznym.

Krzem to drugi pod względem rozpowszechnienia pierwiastek w skorupie ziemskiej.

Wszystkie węglowce w związkach występują na +IV stopniu utlenienia. Tworzą też związki na +II stopniu utlenienia (jest to konsekwencja tzw. „efektu nieczynnej pary elektronowej”), przy czym ich trwałość rośnie ze wzrostem liczby atomowej węglowca. Dla pierwiastków od węgla do cyny, najważniejszym stopniem utlenienia jest +IV. Ołów tworzy najtrwalsze związki na stopniu utlenienia +II.

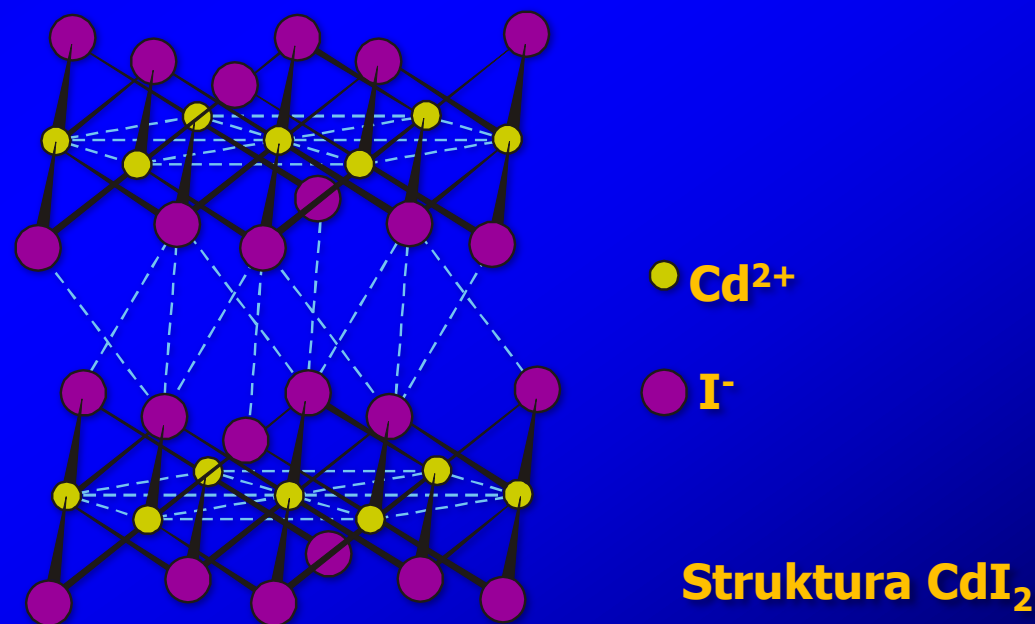
Małe rozmiary i duży ładunek jonów oraz wysokie energie jonizacji, powodują, że związki węglowców mają głównie charakter kowalencyjny. Tylko w niektórych połączeniach z fluorem i tlenem, różnica elektroujemności jest wystarczająco duża do zachowania cech jonowych (np. SnF_4 , SnO_2 , PbF_4 , PbO_2).

Węgiel może tworzyć wiązania wielokrotne (między atomami węgla, np. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, jak i między węglem i tlenem, siarką czy azotem, np. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$). Unikalną cechą węgla jest tzw. **katencja**, czyli tworzenie łańcuchów węglowych.

Struktura związków węglowców – część 1

Węglowce są mniej elektrododatnie niż litowce i berylowce, a wyłączając najbardziej elektroujemny węgiel, są porównywalne pod tym względem z borowcami. Większość ich związków ma przewagę cech kowalencyjnych. Tworzą mało związków jonowych.

Typowe związki węglowców mają budowę AB , AB_2 , AB_4 i A_3B_4 . Te, które nie mają dość jonowych cech, aby tworzyć sieci jonowe, tworzą struktury polimeryczne lub warstwowe (np. siarczek cyny(IV) (SnS_2) ma strukturę warstwową typu jodku kadmu).



Struktura kowalencyjnych związków węglowców – część 2

Zgodnie z teoriami Sidgwicka-Powella i hybrydyzacji, związki o dominujących cechach kowalencyjnych tworzą struktury zależne od liczby i rodzaju orbitali atomowych zaangażowanych w wiązanie.

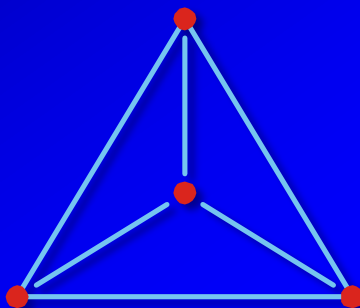
| Kształt cząsteczki | Liczba zewnętrznych orbitali | Hybrydyzacja | Kąty między wiązaniami |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Budowa liniowa | 2 | sp | 180° |
| Trójkąt | 3 | sp ² | 120° |
| Czworokąt | 4 | dsp ² | 90° |
| Tetraedr | 4 | sp ³ | 109°29' |
| Bipiramida trygonalna | 5 | sp ³ d | 120° i 90° |
| Oktaedr | 6 | sp ³ d ² | 90° |
| Bipiramida pentagonalna | 7 | sp ³ d ³ | 72° i 90° |

Struktura związków borowców – część 3

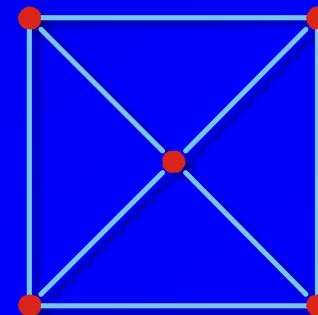
Kształty cząsteczek przewidziane przez teorie Sidgwicka-Powella i hybrydyzacji:



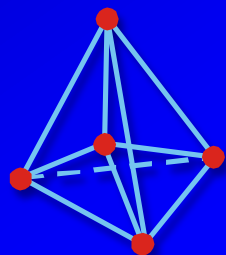
Budowa liniowa



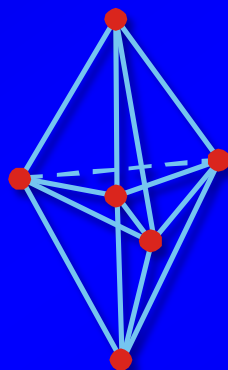
Trójkąt



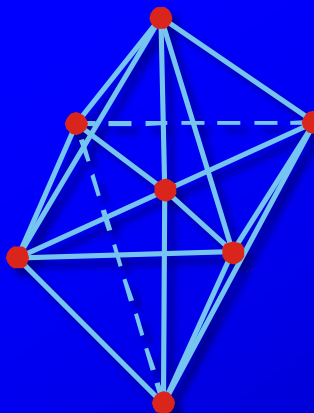
Czworokąt



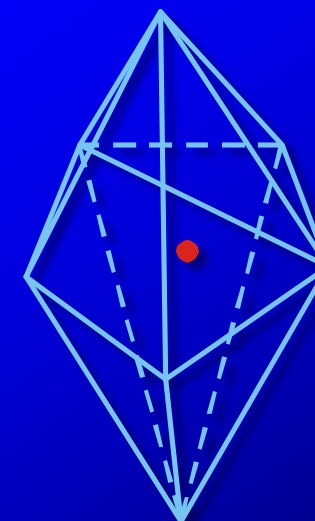
Tetraedr



Bipiramida trygonalna



Oktaedr

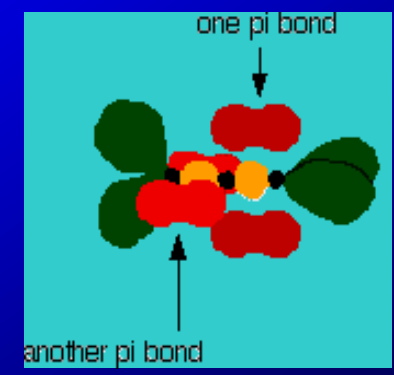
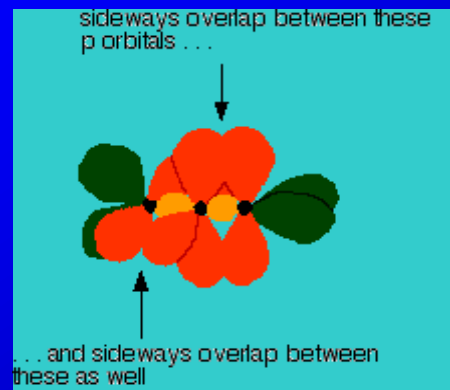
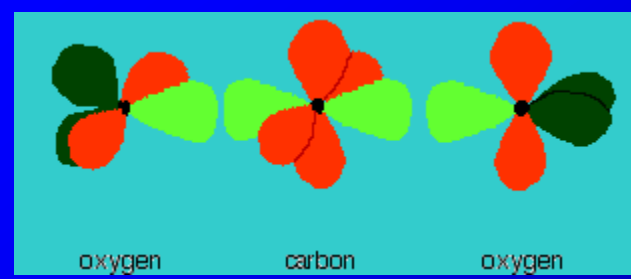
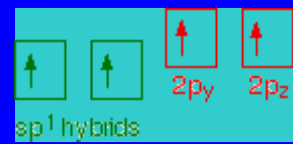
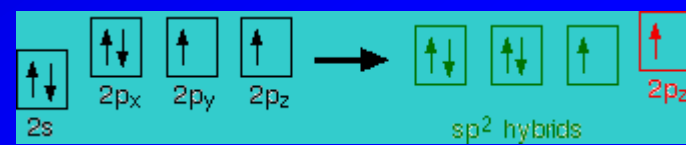
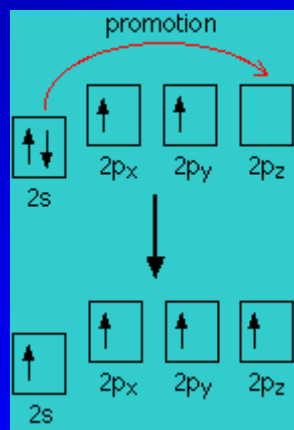


Bipiramida pentagonalna

Przykładowo, znane są wszystkie tetrahalogenki węglowców (poza PbI_4) - prawie wszystkie kowalencyjne (poza jonowymi SnF_4 i PbF_4) - o strukturze tetraedrycznej.

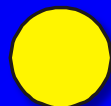
Struktura kowalencyjnych związków węglowców – część 4

Węgiel ma zdolność tworzenia związków zawierających wiązania wielokrotne (podwójne i potrójne). Taką „nienasyconą” strukturę ma wiele związków organicznych (np. etylen: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Istnieją też nieorganiczne związki węgla z wiązaniami wielokrotnymi (np. CO_2 , CS_2 , CO , sole: węglany, octany, szczawiany).



Zależność struktur metali od ich położenia w układzie okresowym

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| Li | Be | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | |
| Fr | Ra | Ac | Th | Pa | U | | | | | | | |



struktura regularna przestrzennie centrowana



struktura heksagonalna zwarta



struktura regularna zwarta

Sieci przestrzenne węglowców

Wśród węglowców jest jeden pierwiastek niemetaliczny (węgiel), dwa półmetale (krzem i german) oraz dwa metale o cechach amfoterycznych (cyna i ołów):

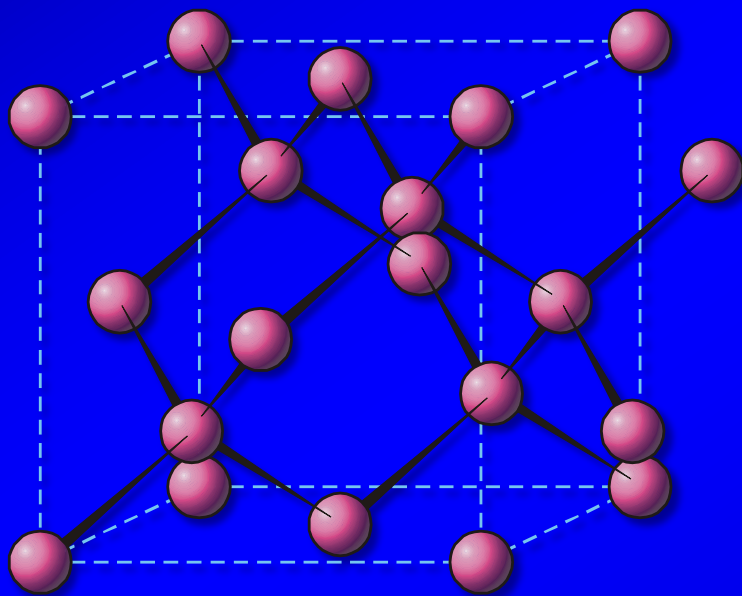
| Pierwiastek | Charakter pierwiastka | Sieć przestrzenna |
|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Węgiel | Grafit (niemetal) | Heksagonalna warstwowa |
| | Diament (niemetal) | Regularna przestrzennie centrowana |
| Krzem | Półmetal | Regularna typu diamentu |
| German | Półmetal | Regularna typu diamentu |
| Cyna | Metal amfoteryczny (β -biała) | Tetragonalna |
| | Półmetal (α -szara) | Regularna typu diamentu |
| Ołów | Metal amfoteryczny | Regularna ściennie centrowana |

Odmiany alotropowe węgla

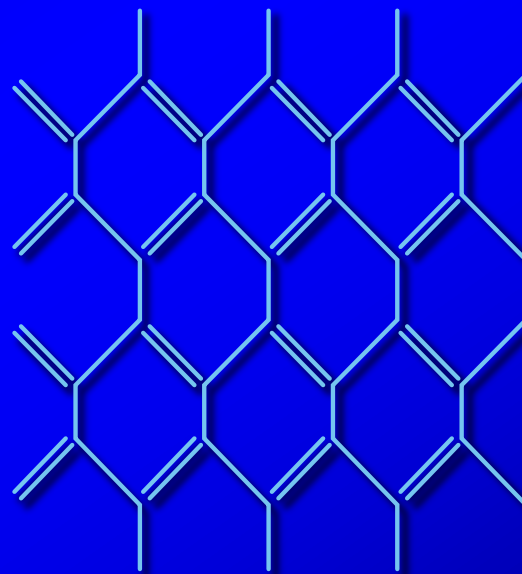
Węgiel występuje w trzech głównych odmianach alotropowych: **diament**, **grafit** i **fulereny**. Poza tym można także wyróżnić dodatkowe odmiany, jak: **sadza**, **węgiel szklisty** i **nanorurki**.

Diament, ze względu na hybrydyzację sp^3 , jest nieaktywny chemicznie. **Grafit** (hybrydyzacja sp^2) wchodzi w reakcje z różnymi odczynnikami (podobnie fulereny).

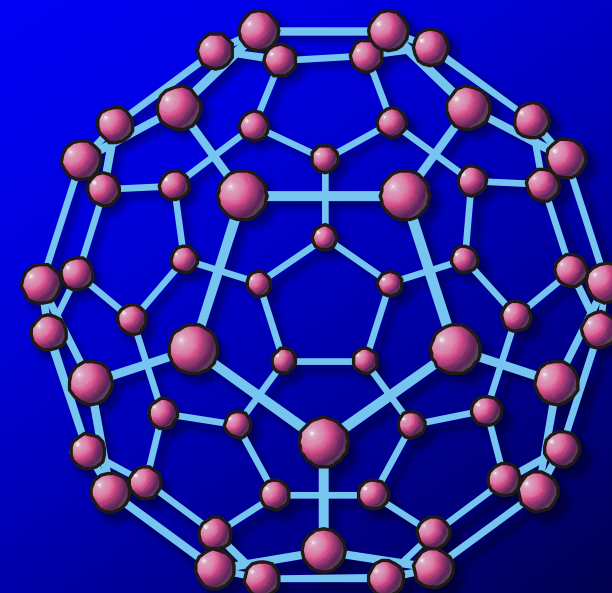
Diament ma sieć regularną przestrzennie centrowaną, struktura **grafitu** jest heksagonalna – warstwowa, natomiast **fulereny** mają tzw. strukturę piłki.



Diament



Grafit



Fuleren C₆₀

Standardowe potencjały elektrodowe węglowców

| Pierwiastek | Reakcja elektrodowa | Potencjał standardowy E_0 [V] |
|---|--|---------------------------------|
| Węgiel | $C_{\text{kryst(grafit)}} + 2H_2O \rightarrow CO_{2\text{aq}} + 4H^+ + 4e$ | 0.23 |
| Krzem | $Si_{\text{kryst}} + 2H_2O \rightarrow SiO_{2\text{amorf}} + 4H^+ + 4e$ | -0.89 |
| German | $Ge_{\text{kryst}} + 2H_2O \rightarrow GeO_{2\text{kryst tetragonalny}} + 4H^+ + 4e$ | -0.15 |
| Cyna | $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn_{\text{kryst biała}}$ | -0.14 |
| Ołów | $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb_{\text{kryst}}$ | -0.13 |
| Porównawcze wartości dla litowców, berylowców i borowców | | |
| Litowce | -2.71 ÷ -2.93 (Na ÷ Cs) dla Li -3.05 (efekt silnej hydratacji) | |
| Berylowce | -1.85 ÷ -2.90 (Be ÷ Ba) | |
| Borowce | -1.66 ÷ -0.34 (Al ÷ Tl) dla B -0.89 (niemetal – brak hydratacji) | |

Potencjały E_0 z szeregu napięciowego opisują zachowanie się pierwiastków w roztworach wodnych, przy pH=0.

Odstępstwo dla węgla (wyższy potencjał niż dla krzemu) wynika z bardzo dużej różnicy w energii jonizacji i hydratacji (węgiel – niemetal, brak hydratacji; krzem – półmetal, częściowo hydratowany) i z różnych cech produktów utleniania. Duży wzrost potencjału między krzemem a germanem, wynika z różnicy w konfiguracji elektronowej (german ma całkowicie wypełnione elektronami pięć orbitali 3d).

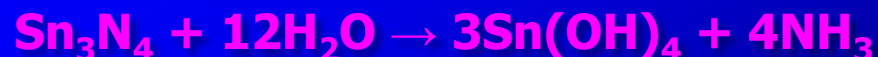
Właściwości chemiczne węglowców – spalanie pierwiastków w azocie

W reakcji spalania węglowców (z wyjątkiem ołowiu) w azocie (temperatura około $1200 \div 1350^\circ\text{C}$), powstają stechiometryczne azotki o wzorze Me_3N_4 :



Dla krzemu znany jest też azotek o wzorze Si_2N_3 . Wszystkie azotki węglowców na +IV stopniu utlenienia, mają strukturę cząsteczek olbrzymów (struktura typu fenakitu - ortokrzemianu berylu: Be_2SiO_4), dlatego mają dość wysokie temperatury topnienia.

Azotki węglowców są nierozpuszczalne lub bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie. Hydrolizując w małym – ograniczonym rozpuszczalnością stopniu, dają odpowiednio kwas ortokrzemowy, ditlenek germanu, wodorotlenek cynowy i amoniak:



Połączenia węglowców z tlenem (tlenki) – część 1

Wszystkie węglowce tworzą tlenki na +II (MeO) i +IV (MeO₂) stopniu utlenienia. Podstawowe tlenki (MeO₂) dla większości pierwiastków otrzymuje się w wyniku ich spalania w powietrzu lub tlenie:



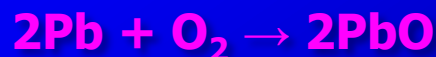
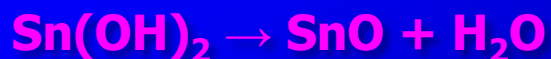
PbO₂ otrzymuje się przez utlenianie PbO za pomocą azotanu (lub chloranu) sodu:



CO₂ można też otrzymać przez rozkład termiczny CaCO₃ w temperaturze 750°C:



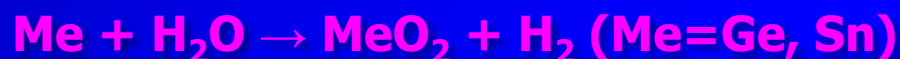
Spośród tlenków typu MeO, tylko PbO otrzymywany jest przez ogrzewanie ołowiu na zimno w powietrzu. Tlenki węgla, krzemu i germanu powstają w wyniku redukcji ditlenków w temperaturze około 750÷900°C, zaś tlenek cyny poprzez odwodnienie wodorotlenku cyny(II) w temperaturze 100°C:



Węglowce (tak jak borowce) nie tworzą nadtlenuków ani ponadtlenuków – to ważna cecha, różniąca je od litowców i berylowców!

Połączenia węglowców z tlenem (reakcje pierwiastków i tlenków z wodą) – część 2

Węgiel i krzem nie reagują z wodą. German i cyna w podwyższonej temperaturze rozkładają wodę, zaś ołów reaguje z wodą nasyconą tlenem:



Produktem reakcji ditlenku węgla (CO_2) z wodą jest słaby kwas węglowy:



SiO rozpuszcza się w wodzie z utworzeniem polimerycznego kwasu podkrzemowego:



CO rozpuszcza się nieznacznie w wodzie, ale jest tlenkiem o charakterze obojętnym. Pozostałe tlenki szeregów MeO ($\text{Me}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) i MeO_2 ($\text{Me}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) są nierozpuszczalne w wodzie.

Ditlenki węgla, krzemu i germanu mają słabnące właściwości kwasowe, natomiast cyny i ołowiu są amfoteryczne. Tlenki germanu, cyny i ołowiu typu MeO , są nieco bardziej zasadowe od odpowiedników typu MeO_2 (jednak pozostaje tendencja, że GeO jest kwaśny, a SnO i PbO – amfoteryczne).

Połączenia węglowców z tlenem (tlenek węgla) – część 3

Znanych jest pięć tlenków węgla: CO , CO_2 , C_2O_3 , C_5O_2 i C_{12}O_9 .

Tlenek węgla (CO) - trujący gaz, słabo rozpuszczalny w wodzie (obojętny). Produkt odwodnienia kwasu mrówkowego stężonym H_2SO_4 ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

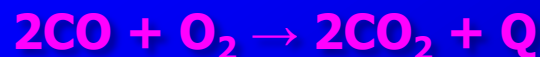
Jest ważnym paliwem: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + Q$ ($Q=565 \text{ kJ/mol}$).

CO jest składnikiem ważnych gazów syntezowych: wodnego ($\text{CO} + \text{H}_2$), generatorowego ($\text{CO} + \text{N}_2$) i węglowego ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$).

Ważny reduktor w przemyśle, np. w metalurgii żelaza: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

Jeden z najważniejszych ligandów (tworzy kompleksy karbonylowe, tzw. karbonylki).

CO jest dość reaktywny – reaguje m.in. z tlenem, siarką i fluorowcami – F , Cl i Br :



Połączenia węglowców z tlenem (dیتlenek węgla i węglany) – część 4

Dیتlenek węgla (CO_2) jest gazem. Otrzymywany jest przez utlenianie CO lub przez rozkład kalcytu (CaCO_3): $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$.

Stały CO_2 (tzw. „suchy lód”) jest szeroko stosowany w chłodnictwie.

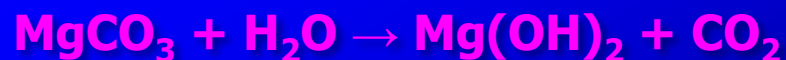
CO_2 jest tlenkiem kwasowym, w wodzie rozpuszcza się, tworząc słaby i nietrwały kwas węglowy: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$.

Od kwasu węglowego wywodzą się dwa szeregi soli: węglany i wodorowęglany.

Węglany pierwiastków alkalicznych (poza litem) są jonowe, trwałe i rozpuszczalne w wodzie. Węglany innych metali są najczęściej kowalencyjne, mają ograniczoną trwałość i nie rozpuszczają się w wodzie.

Jedynymi stałymi wodorowęglanami są sole litowców (poza litem) i sól amonowa.

Wodorowęglany są przyczyną twardości przemijającej wody. Bezpośrednio przyczyniają się do powstawania tzw. kamienia kotłowego:



Kamień kotłowy: mieszanina CaCO_3 , MgCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

CO_2 jest podstawowym substratem biologicznych procesów fotosyntezy, których produktem jest glukoza: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$.

Połączenia węglowców z tlenem (dیتlenek krzemu i krzemiany) – część 5

Krzem nie ma takiej zdolności jak węgiel do tworzenia wiązań wielokrotnych, dlatego CO₂ jest samodzielną cząsteczką gazową, a SiO₂ trudno rozpuszczalnym w wodzie, mającym wysoką temperaturę topnienia polimerem przestrzennym.

SiO₂ występuje w trzech odmianach: kwarc, trydymit i krystobalit. W każdej postaci jest niereaktywny. Można jednak przeprowadzić reakcje z fluorem i fluorowodorem (powstaje SiF₄), a także z alkaliarni (ta świadczy o kwasowym charakterze SiO₂):

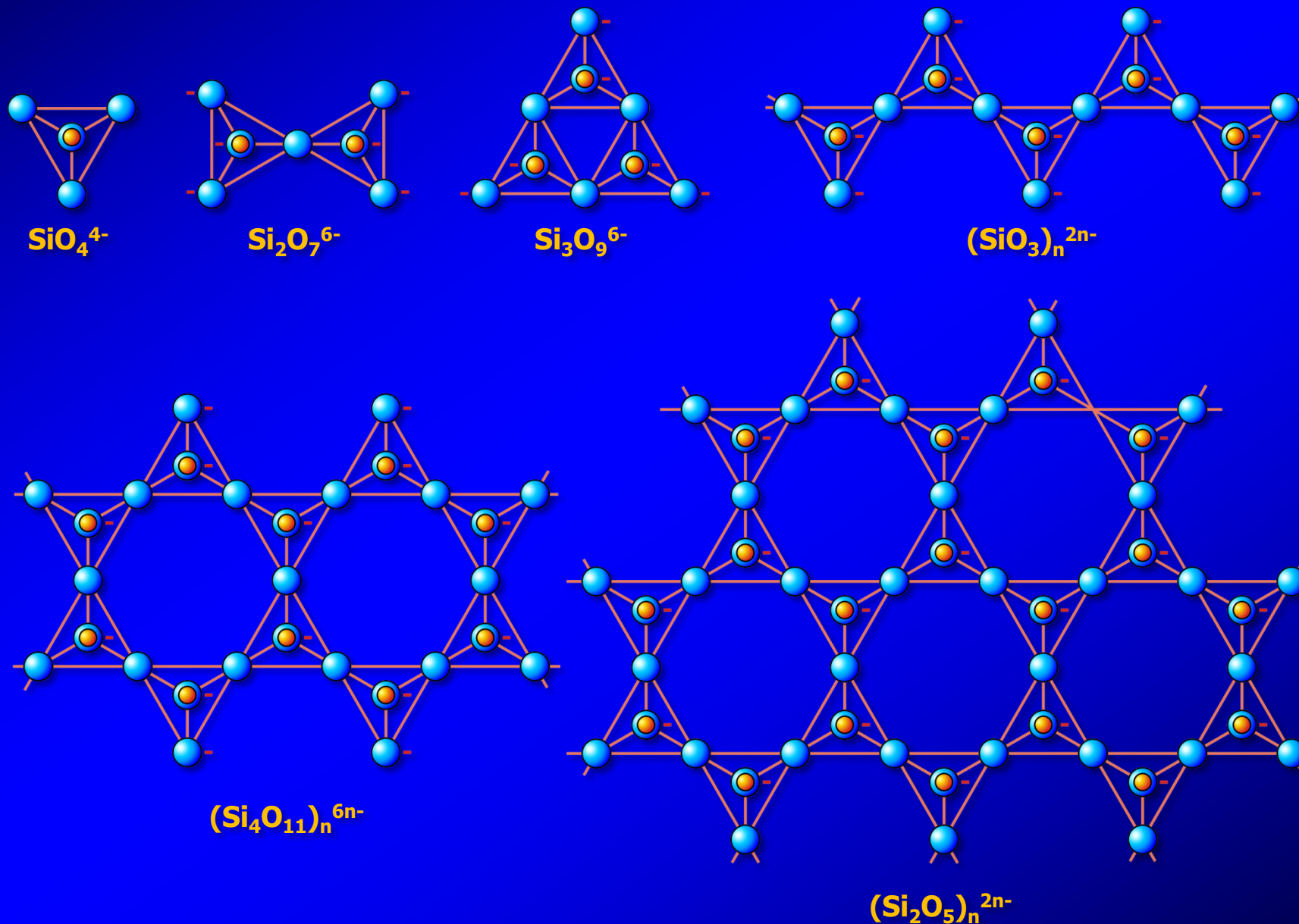


Powstający metakrzemian sodu („szkło wodne”) jest jedynym rozpuszczalnym w wodzie, pospolitym krzemianem.

Podstawą struktury wszystkich krzemianów są tetraedry SiO₄⁴⁻, które występują w ortokrzemianach (krzemiany wyspowe). Możliwość łączenia się tych tetraedrów przez atomy tlenu, prowadzi do bardziej złożonych struktur, jak: pirokrzemiany, krzemiany pierścieniowe, łańcuchowe (pirokseny), wstęgowe (np. amfibole), warstwowe i przestrzenne (SiO₂).

Możliwe jest zastąpienie w tetraedrycznych położeniach sieci SiO₂ jonu Si⁴⁺ przez mający podobne rozmiary jon Al³⁺ (diadochia). W wyniku tego podstawienia powstają glinokrzemiany (skalenie, zeolity i ultramaryny).

Połączenia węglowców z tlenem (struktury krzemianów) – część 6

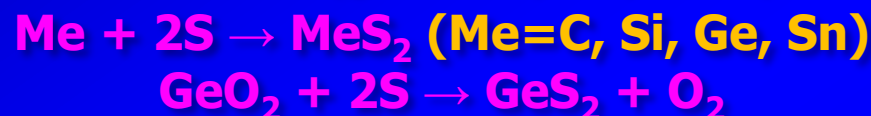




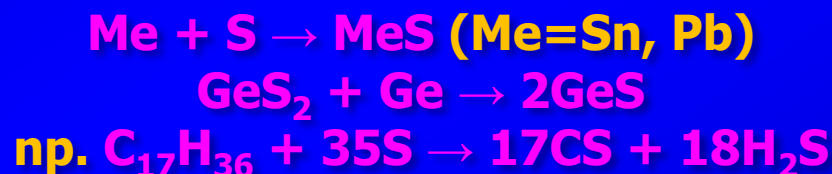
Właściwości chemiczne węglowców – związki pierwiastków z siarką

Węglowce tworzą dwa typy połączeń z siarką – MeS ($\text{Me}=\text{C}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) i MeS_2 ($\text{Me}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

Siarczki typu MeS_2 otrzymywane są w bezpośredniej reakcji par siarki z pierwiastkami lub ditlenkiem (german) w podwyższonej temperaturze:



Siarczki typu MeS otrzymywane są w podwyższonej temperaturze, w bezpośredniej reakcji par siarki z pierwiastkami (Sn, Pb), przez redukcję disiarczku pierwiastkiem (Ge) lub w czasie wyładowań elektrycznych w mieszaninie siarki i parafin (C):



Disiarczki węgla, krzemu i germanu wykazują niewielką rozpuszczalność w wodzie:



Siarczki germanu i cyny reagują z disiarczkiem amonu, zaś disiarczki węgla, germanu i cyny z siarczkiem sodu, tworząc odpowiednie tiosole:



Typowych wielosiarczków, takich jak wszystkie litowce i niektóre berylowce, węglowce nie tworzą, co upodabnia je do borowców.

Właściwości chemiczne węglowców – związki pierwiastków z wodorem

Wszystkie węglowce tworzą kowalencyjne wodorki, przy czym różna jest łatwość ich tworzenia i ilość otrzymywanych połączeń dla poszczególnych pierwiastków. Najwięcej łańcuchowych i pierścieniowych połączeń, a przy tym najtrwalszych, tworzy węgiel (np. **alkany**, **alkeny**, **związki alicykliczne** – zajmuje się nimi chemia organiczna). Sporo związków o wzorze $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=1\div 6$) tworzy krzem (**silany**).

Najniższe węglowodory (metan – CH_4 , etan – C_2H_6 , propan – C_3H_8) występują w gazie ziemnym. Wszystkie wodorki można też otrzymać z innych związków chemicznych (najczęściej z halogenków) - obecnie powszechnie stosuje się do tego celu ich redukcję za pomocą glinowodoru litu:



Uwaga! Żaden węglowiec nie reaguje bezpośrednio z wodorem.

Węglowodory nasycone są dość bierne chemicznie. Znacznie reaktywniejsze są silany, które są silnymi reduktorami – w roztworach alkalicznych reagują z wodą, z wydzieleniem wodoru:



Krzemowodory są bardziej od alkanów podatne na utlenianie i reakcję z chlorem, a reaktywność następnych wodorków węglowców w tych reakcjach maleje:



Trwałość wodorków typu MeH_4 maleje w szeregu $\text{CH}_4 \rightarrow \text{PbH}_4$.

Znane są alkilowe i aryłowe pochodne wszystkich wodorków IV grupy głównej.

Właściwości chemiczne węglowców - węgliki

Węgliki, to związki węgla z pierwiastkami mniej od niego elektroujemnymi. Nie należą do nich zatem połączenia węgla z azotem, fosforem, tlenem, siarką i fluorowcami.

Węgliki dzielą się na trzy grupy: jonowe (solopodobne), międzywęzłowe (metaliczne) i kowalencyjne). Wszystkie węgliki można otrzymać przez ogrzewanie pierwiastka lub jego tlenku z węglem lub węglowodorem, w temperaturze około 2000°C.

Węgliki reagujące z wodą zaliczane są do dwóch grup:

- metanki – w wyniku hydrolizy powstaje metan



- acetylenki - w wyniku hydrolizy powstaje acetylen



Krzem jest jedynym węglowcem, który reaguje z węglem. W wyniku ogrzewania krzemu z węglem powstaje kowalencyjny węglik o wzorze **SiC** (budowa warstwowa, przy czym struktura warstw podobna do blendy cynkowej lub wurcytu):



Jest to związek o zbliżonym charakterze do metaneków, ale jest bardzo bierny chemicznie (nierozpuszczalny w wodzie – nie ulega hydrolizie). Ulega stapianiu na powietrzu z wodorotlenkiem sodu:



SiC jest twardy i nietopliwy. Jako tzw. **karborund** stosowany jest szeroko do produkcji materiałów ściernych.

Halogenki węglowców

Znane są wszystkie tetrahalogenki, poza PbI_4 . Wszystkie są tetraedryczne i lotne (poza jonowymi SnF_4 i PbF_4 , które są trudno topliwe). Mieszane chlorofluorowęglowodory (freony) stosowano przed laty jako środki chłodnicze i propelanty aerozoli.

Wszystkie halogenki krzemu łatwo hydrolizują w wodzie, dając kwas otokrzemowy:

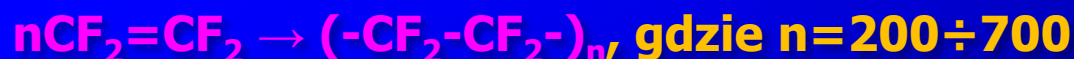


tetrafluorek krzemu we wtórnej reakcji z powstającym HF tworzy kompleks:



GeCl_4 i GeBr_4 hydrolizują trudniej, zaś SnCl_4 i PbCl_4 – tylko w roztworach rozcieńczonych, ale hydroliza jest niepełna i łatwa do odwrócenia.

Węgiel tworzy wiele halogenków nienasyconych, np. $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (jego polimeryzacja pod ciśnieniem daje teflon):



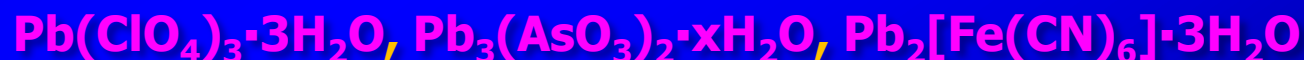
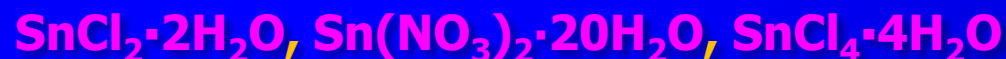
Polimery $(\text{SiF}_2)_n$ i $(\text{SiCl}_2)_n$ powstają podczas przepuszczania tetrahalogenków nad rozgrzanym krzemem. Ogrzewane rozkładają się do $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$, gdzie $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$, $n=1 \div 14$.

German tworzy dimer Ge_2Cl_6 . Nie są zaś znane łańcuchowe halogenki cyny i ołowiu.

Właściwości fizykochemiczne węglowców - hydratacja

Węgiel, krzem i german nie tworzą w roztworach wodnych kationów – nie ulegają zatem hydratacji. Jeżeli istnieją uwodnione sole, zawierające w składzie te pierwiastki, to obecność wody w ich cząsteczkach wynika z obecności innych niż węglowce, hydratowanych jonów, np. w $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – obecność wody hydratacyjnej wynika z podatności do hydratowania kationu Na^+ .

Cyna i ołów tworzą hydratowane kationy – ich związki (tlenowe jak i beztlenowe, na +II i na +IV stopniu utlenienia) często są uwodnione, np.:



Te węglowce które są zdolne do tworzenia kationów (cyna, ołów), są zdecydowanie lepiej hydratowane od litowców, i dużo lepiej od berylowców, a porównywalnie z borowcami, ze względu na małe promienie jonowe i duży ładunek.

Właściwości fizykochemiczne węglowców – rozpuszczalność związków w wodzie

Węglowiec w anionie kwasu tlenowego

Dobrze rozpuszczalne w wodzie są węglany, szczawiany i mrówczany metali alkalicznych.

Poza nielicznymi wyjątkami, wszystkie octany są dobrze rozpuszczalne.

Z krzemianów rozpuszczalne są tylko sole sodowe i potasowe.

Związki z węglowcem w pozycji kationu

Te związki węglowców, których energia hydratacji jest większa od energii sieciowej, są dobrze rozpuszczalne w wodzie (m.in. azotany - zarówno cyny, jak i ołowiu, halogenki - poza związkami ołowiu(II)).

Węgiel tworzy gazowe tlenki (CO i CO₂) – CO₂ w większym stopniu niż CO rozpuszcza się w wodzie. Wodorotlenki i różne formy tlenków (w tym uwodnionych) pozostałych węglowców, są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, np.



Spośród siarczków węglowców CS₂, SiS₂, GeS i GeS₂ wykazują zróżnicowaną rozpuszczalność w wodzie. Siarczki cyny i ołowiu są nierozpuszczalne (jeszcze mniejsze iloczyny rozpuszczalności od siarczków mają seleniany i tellurany), np.



Z halogenków węglowców trudno w wodzie rozpuszczają się wszystkie związki ołowiu(II), a także niektóre związki węgla.

Do trudno rozpuszczalnych związków cyny i ołowiu należą ortofosforany ($pIr(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2)=43.5$) i ortoarseniany ($pIr(\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2)=35.4$). Do trudno rozpuszczalnych w wodzie związków ołowiu(II) należą też siarczany i chromiany.

Związki organiczne węglowców

Wszystkie tetrahalogenki węglowców (X=C, Si, Ge, Sn, Pb) tworzą związki tetraalkilowe z odczynnikami Grignarda i ze związkami litoorganicznymi:



Chloroalkilowe pochodne krzemu, tworzą w reakcji hydrolizy polimery o dużym znaczeniu (silikony):



gdy $n=20 \div 500$, to produkty stosowane są jako oleje silikonowe, gdy zaś $n=5000 \div 9000$, to otrzymane polimery stosowane są jako materiały termoizolacyjne, powłoki do naczyń, środki hydrofobowe w budownictwie, składniki farb i lakierów.

Tetraetylołów stosowany był dawniej jako dodatek antystukowy do benzyn:



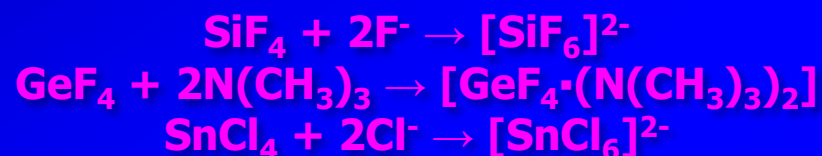
Wiele związków cyno- i ołowioorganicznych wykazuje działanie farmakologiczne.

Kompleksy węglowców

Powstawaniu związków kompleksowych sprzyja duży ładunek, małe rozmiary atomów i obecność pustych orbitali o odpowiednim poziomie energetycznym.

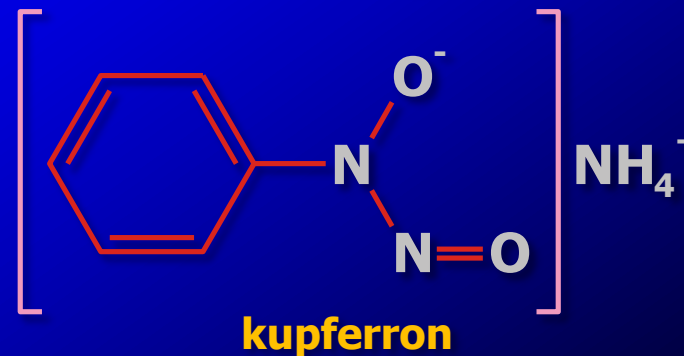
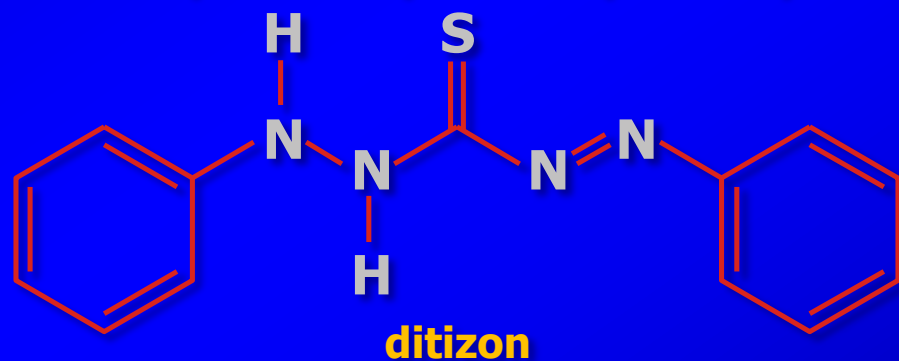
Węgiel nie ma na ostatniej powłoce elektronowej orbitali „d”, dlatego poza czterema wiązaniami kowalencyjnymi nie tworzy więcej wiązań – nie tworzy kompleksów.

Poza węglem, wszystkie węglowce tworzą kompleksy. Liczba koordynacyjna atomu centralnego zazwyczaj wzrasta wtedy do 6 - powstają kompleksy oktaedryczne, np.:



Kationy cyny(II) i ołowiu(II) często tworzą także kompleksy o liczbie koordynacyjnej równej 4 (tetraedryczne lub płaskie). Sn^{2+} i Pb^{2+} tworzą dość nietrwałe kompleksy halogenkowe, poza cyjankowymi ($\text{pK}_4([\text{Sn}(\text{CN})_4]^{2-})=4.9$, $\text{pK}_4([\text{Pb}(\text{CN})_4]^{2-})=10.3$). Trwałe są kompleksy pirofosforanowe i szczawianowe tych kationów oraz tiosiarczanowe kompleksy Pb^{2+} .

Najważniejszymi kompleksami cyny(II) i ołowiu(II) są kompleksy chelatowe, m.in. z EDTA ($\text{pK}_c(\text{Sn}^{2+}/\text{EDTA})=18.3$, $\text{pK}_c(\text{Pb}^{2+}/\text{EDTA})=18.4$), acetyloacetonem, szczawianami i ditizonem ($\text{pK}_c(\text{Sn}^{2+}/\text{ditizon})=15.0$, $\text{pK}_c(\text{Pb}^{2+}/\text{ditizon})=17.7$). Ołów(II) tworzy także bardzo trwały kompleks z trietanoloaminą ($\text{pK}_c=10.3$), natomiast ołów(IV) tworzy najtrudniej rozpuszczalny ze znanych kompleksów jonów metali z kupferronem ($\text{pIr}=34.1$).



Występowanie w przyrodzie i otrzymywanie węglowców

Węglowce w przyrodzie:

- **węgiel** – węgiel kamienny, brunatny, ropa naftowa, gaz ziemny, trudno rozpuszczalne w wodzie węglany (kalcyt – CaCO_3 , magnezyt – MgCO_3)
 - **krzem** – krzemionka i wiele minerałów krzemianowych i glinokrzemianowych
 - **german** – domieszka w niektórych rudach srebra i miedzi, i niektórych gatunkach węgla kamiennego
 - **cyna** – minerał kasyteryt (SnO_2)
 - **ołów** – minerał galena (PbS)

Otrzymywanie węglowców:

Węgiel pozyskuje się w rodzimej postaci.

Krzem, german i cynę otrzymuje się przez redukcję węglem ich ditlenków w podwyższonej temperaturze:



Krzem i german do celów półprzewodnikowych, oczyszcza się dodatkowo przez tzw. topienie strefowe.

Ołów otrzymuje się przez utlenienie galeny do tlenku i jego redukcję tlenkiem węgla:



Można go też otrzymać przez częściowe utlenienie galeny, a następnie wewnętrzną konwersję na gorąco, bez dostępu powietrza:



Najważniejsze zastosowania węglowców i ich związków

Węgiel i jego związki (węgiel kamienny, brunatny, ropa naftowa i gaz ziemny): ważne surowce energetyczne i przemysłowe.

Węglowce jako składniki stopowe (węgiel – C, krzem – Si, cyna – Sn, ołów – Pb): węgiel jest stałym składnikiem stali, staliw i żeliw; krzem – dodatek stopowy do stali sprężynowych i transformatorowych, a także składnik ważnych stopów konstrukcyjnych dla lotnictwa i motoryzacji (stopy z glinem – silumin i alpaks); cyna i ołów – podstawowe składniki stopów miękkich do lutowania oraz dodatki do specjalnych mosiądzów; ołów i cyna są też składnikami stali łożyskowych i na czcionki drukarskie; ołów – do produkcji blach twardych.

Krzem (Si) i german (Ge): materiały półprzewodnikowe dla potrzeb elektroniki.

Karborund (węglik krzemu - SiC): podstawowy materiał ścierny (twardość 9.5 w 10-stopniowej skali Mohsa).

CO₂, propan, butan, izobutan: czynniki chłodnicze.

Pb₃O₄ (minia): do produkcji farb antykorozyjnych.

Związki cyjanowe: HCN – synteza organiczna; cyjanki alkaliczne – metalurgia metali szlachetnych (ługowanie z rud).

Zastosowania w procesach elektrochemicznych i elektrotermicznych: ołów – akumulatory ołowiowe; węgiel – elektrody węglowe i grafitowe.

CaCO₃, MgCO₃ i naturalne glinokrzemiany: podstawowe surowce do produkcji materiałów wiążących dla budownictwa (wapna, cementy, materiały magnezjowe).

Kaoliny, gliny i skalenie: do produkcji wyrobów ceramicznych i szklarskich (SiO₂ to jeden z podstawowych tlenków szkłotwórczych).

GeO₂, PbO: ważne składniki szkła specjalnych (np. PbO – w szklach chroniących przed promieniowaniem rentgenowskim).

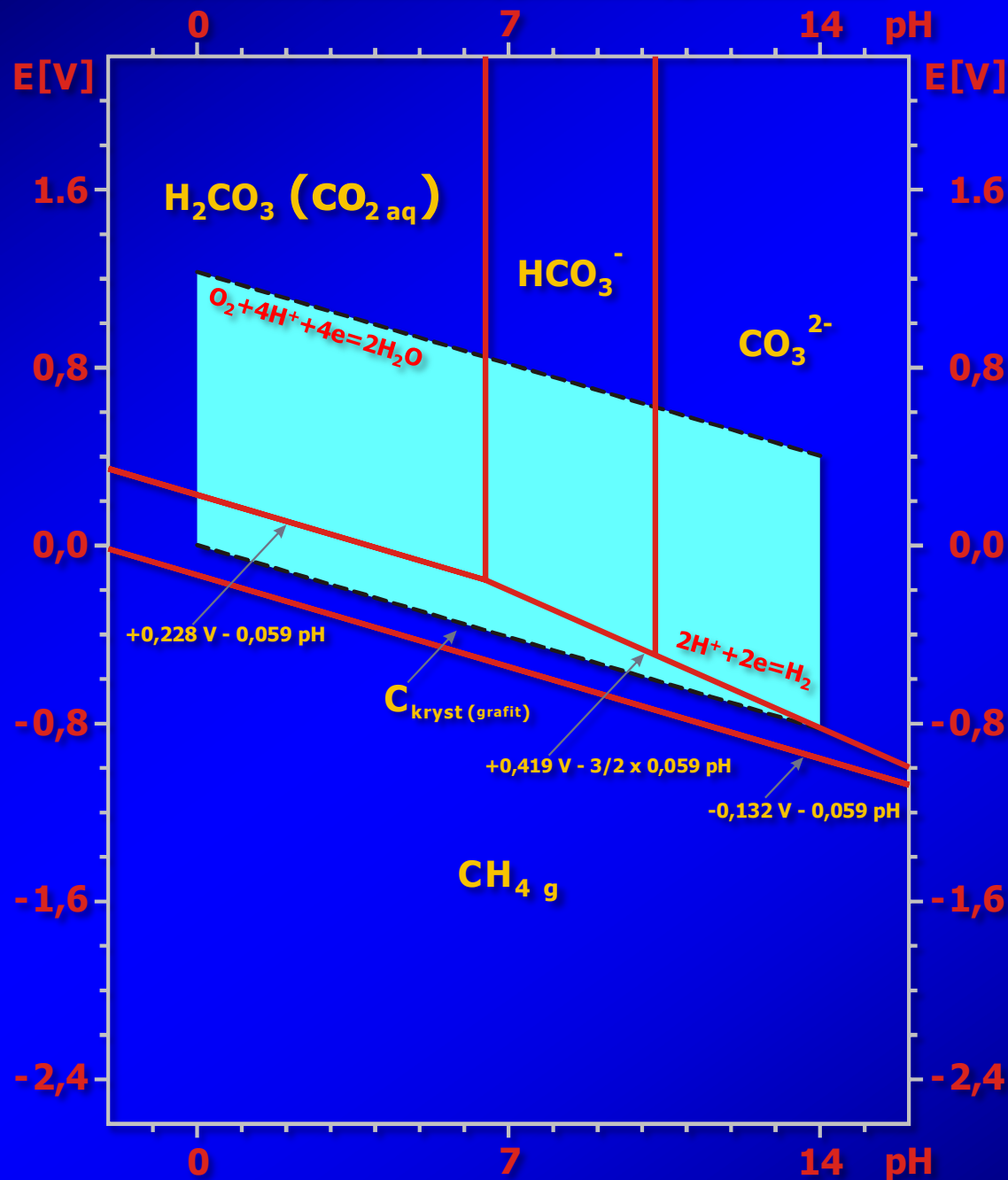
Wykresy korozyjne węglowców

Szereg napięciowy charakteryzuje właściwości redox poszczególnych pierwiastków w środowisku silnie kwaśnym. Poszerzeniem tej charakterystyki na wszystkie roztwory wodne są wykresy korozyjne (wykresy Pourbaix).

Dla węglowców występują aż trzy różne typy wykresów Pourbaix:

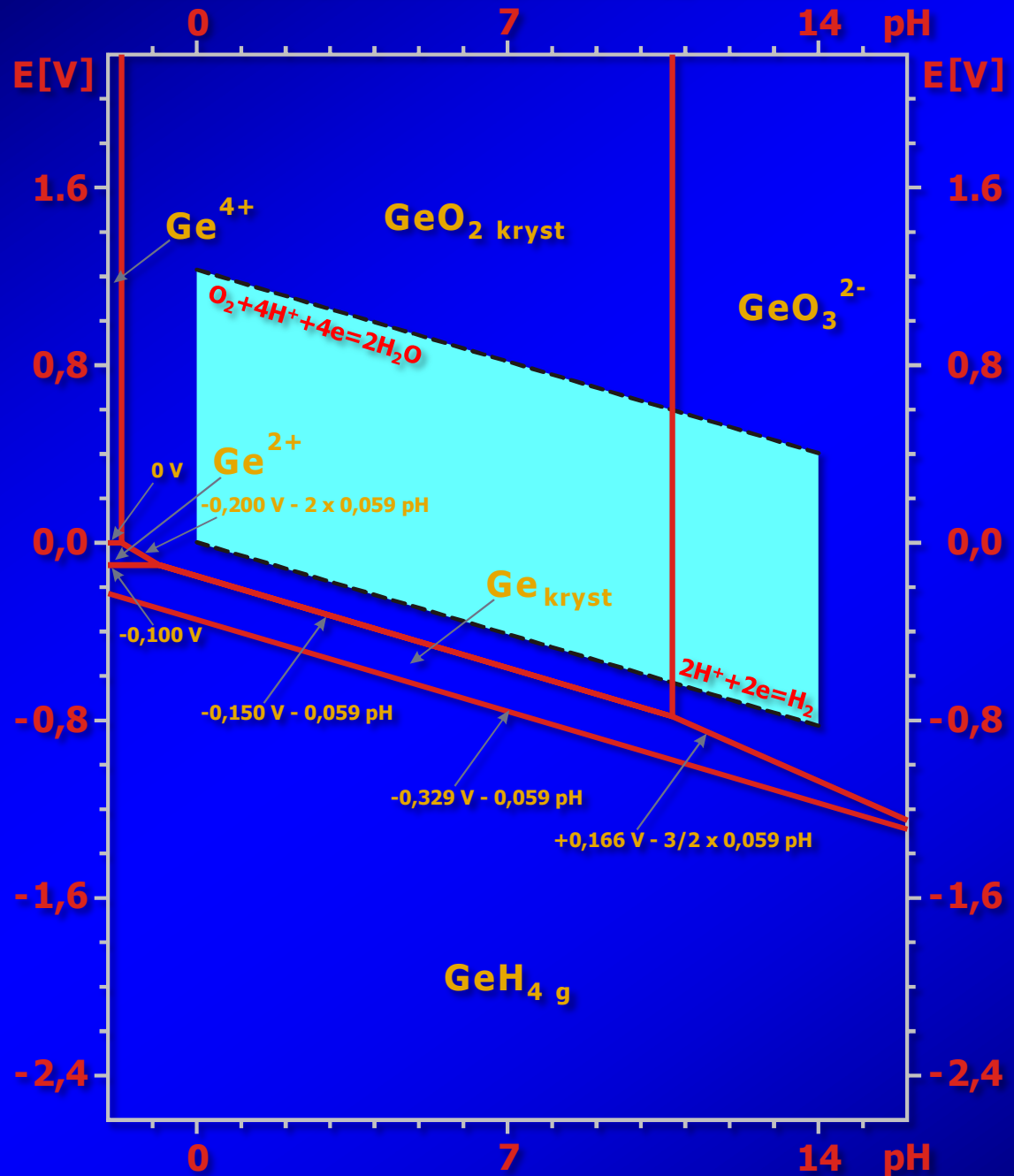
- dla niemetalu (C, Si)
- dla półmetalu (Ge)
- dla metali amfoterycznych dających dwa szeregi soli (Sn, Pb)

Wykresy korozyjne węglowców



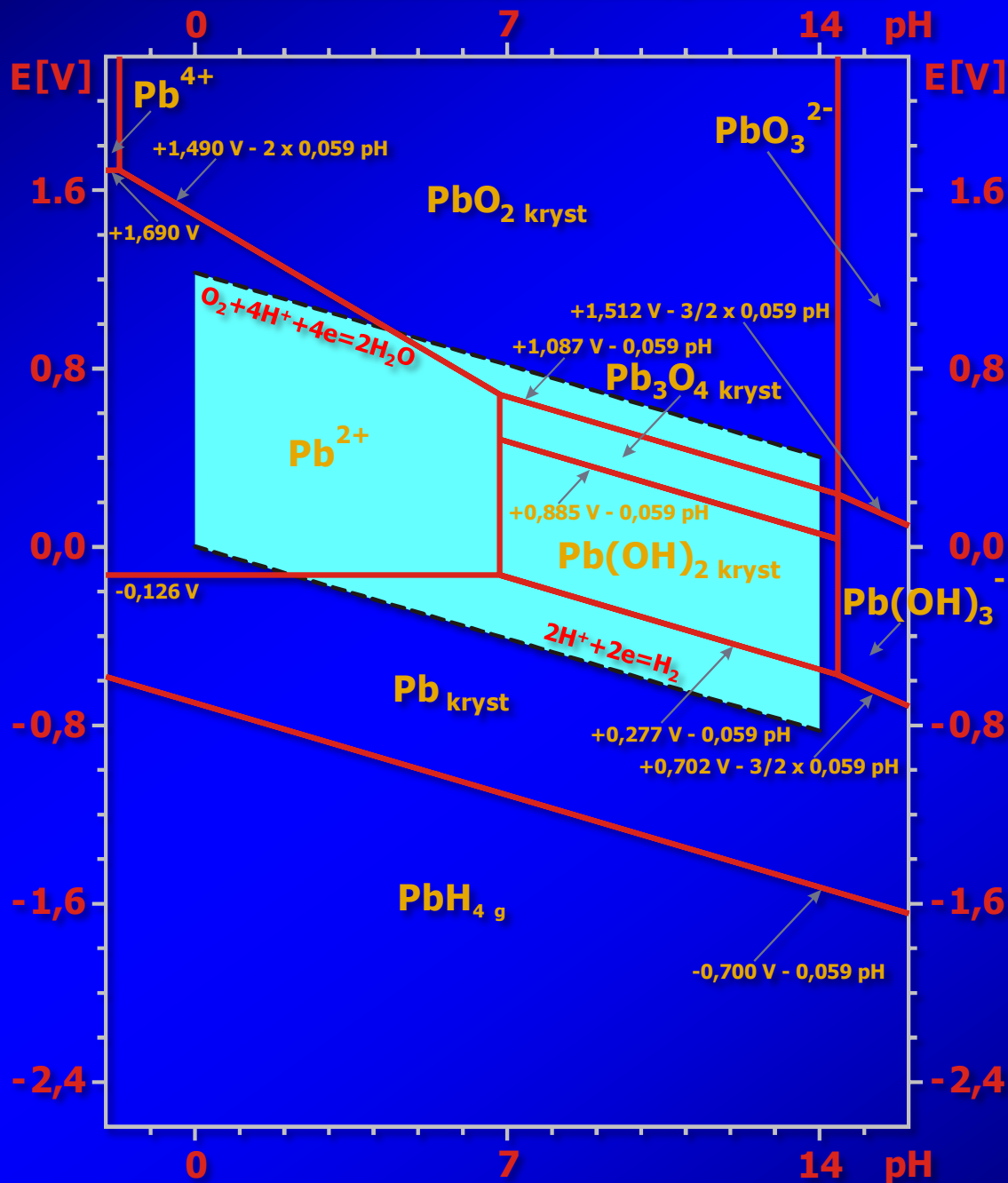
Wykres Pourbaix dla węgla

Wykresy korozyjne węglowców



Wykres Pourbaix dla germanu

Wykresy korozyjne węglowców



Wykres Pourbaix dla ołowiu