

### XIII. WĘGLOWCE.

#### 1. CHARAKTER OGÓLNY.

Do rodziny węglowców zaliczamy pięć pierwiastków, a mianowicie:

węgiel C,	krzem Si,	german Ge,	cyna Sn,	ołów Pb.
c. at. 12,00	28,06	72,60	118,70	207,21

Najogólniejszą wspólną cechą wszystkich tych pierwiastków jest to, że w związkach z wodorem, chlorowcami oraz tlenem występują one przeważnie jako pierwiastki czterowartościowe. German, cyna i ołów tworzą jednak połączenia, w których występują również jako pierwiastki dwuwartościowe.

Pod względem chemicznym wszystkie te pierwiastki stanowią przejście od metaloidów do metali; pierwiastki o mniejszym ciężarze atomowym zbliżają się bardziej do metaloidów, pierwiastki zaś o większym ciężarze atomowym są już właściwie metalami.

Podobieństwo typów związków chemicznych występuje najwyraźniej w połączeniach z wodorem, chlorem oraz tlenem. Z pośród węglowców łączy się z wodorem tylko węgiel, krzem i german. Skład chemiczny najprostszych związków wodorowych, będących substancjami gazowymi, wyraża się wzorami:



Analogiczny skład posiadają związki z chlorowcami, zwłaszcza z samym chlorem:



Najwyższe stopnie utlenienia tych pierwiastków posiadają również analogiczny skład atomowy:



Dwutlenki węglowców są bezwodnikami kwasów naogół słabych, tem słabszych, im większy jest ciężar atomowy odpowiedniego pierwiastka.

Najważniejsze własności fizyczne tych pierwiastków zestawiono w poniższej tablicy.

Własności	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ciepłota atomowa	12,00	28,06	72,60	118,70	207,21
Objętość atomowa $v_a$	5,314	11,991	13,444	16,305	18,272
Temperatura topnienia $t_t$	ok. 3500	1413	958,5	231,8	327,43
Temperatura wrzenia $t_w$	—	—	—	2275	1555
Ciepłota topnienia $Q_t$ w Kal./gr. atom.	—	—	—	1,73	1,30
Ciepłota parowania $Q_p$ w Kal./gr. atom.	—	—	—	73,9	45,5
Gęstość $d$ w temperaturze pokojowej	2,258 grafit	2,34	5,40	7,28	11,34
Ciepłota właściwa w kal./gr. w temp. pokoj.	0,1881 grafit nat.	0,1811	0,0737	0,0528	0,03087
Ciepłota powstawania związków $XH_4$	21,75	-6,7	—	—	—
Ciepłota powstawania związków $XO_2$	+96,9	+191,0	—	+138,2	+64,34

## 2. KRZEM Si.

*Występowanie.* Krzem Si należy do pierwiastków najbardziej rozpowszechnionych na kuli ziemskiej; zajmuje on drugie miejsce po tlenie, ponieważ składa się zeń przeszło 26% skorupy ziemskiej. Jako pierwiastek nietłoty, a w dodatku pod względem chemicznym dosyć bierny, krzem nie odgrywa w zjawiskach przyrodzonych tak doniosłej roli jak tlen, a nawet węgiel, którego zasób w skorupie ziemskiej wynosi zaledwie około 0,2%. Krzem występuje w przyrodzie tylko pod postacią związku z tlenem, zwanego krzemionką ( $SiO_2$ ) oraz soli kwasów krzemowych i glinokrzemowych, stanowiących główny składnik wszystkich skał plutonicznych.

Rośliny zawierają również stale krzemionkę oraz sole kwasów krzemowych, w szczególności trawy, skrzypy oraz okrzemki obfitują w krzemiany oraz wolny kwas krzemowy. W organizmach zwierzęcych związki krzemowe występują natomiast w ilościach znikomych.

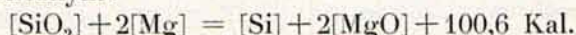
*Odkrycie.* W stanie wolnym krzem został otrzymany po raz pierwszy przez Berzeliusa w r. 1823. Ze związkami krzemu, zwłaszcza z pewną odmianą krzemionki, zwaną krzemieniem, zapoznał się natomiast już człowiek pierwotny w zaraniu swego pojawienia się na powierzchni kuli ziemskiej. Najdawniejsze ślady kultury ludzkiej sięgają t.zw. epoki kamiennej, w której



człowiek posilkował się krzemieniem, jako materiałem surowym do wyrobu narzędzi, broni, ozdób i t. p.

*Odmiany alotropowe.* Krzem, podobnie jak węgiel, występuje w kilku odmianach alotropowych, które dotychczas nie zostały dokładnie zbadane.

Odmianę bezpostaciową, będącą szaro-zielonkawym proszkiem, otrzymuje się przez odtlenienie krzemionki magnezem metalicznym:



Ten proces redukcji przebiega tak szybko i tak gwałtownie, że można go z łatwością zademonstrować. W tym celu miesza się 6 części wagowych zwykłego piasku drobnoziarnistego z 5 częściami sproszkowanego magnezu i mieszaninę tę nagrzewa się w probówce. Od chwili rozpoczęcia procesu cała masa zaczyna rozżarzać się gwałtownie. Po ochłodzeniu zadaje się ją rozcieńczonym kwasem solnym, który rozpuszcza tlenek magnezu, pozostawiając w osadzie krzem. Krzem bezpostaciowy utlenia się wysokich temperaturach, a w płomieniu dmuchawki wodorowej stapia się, po ochłodzeniu zaś krzepnie na masę krystaliczną. Rozpuszcza się on w wielu stopionych metalach, jak np. w srebrze, glinie, cynku, a z otrzymanych roztworów nasyconych wydziela się podczas krzepnięcia w postaci krystalicznej.

Krystaliczną odmianę krzemu można otrzymać również, odtleniając bezpośrednio fluorokrzemian potasowy  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  w wyższych temperaturach zapomocą glinu lub sodu metalicznego, użytych w nadmiarze, lub też odtleniając krzemionkę sposobem aluminotermicznym Goldschmidta. Sposób ten polega na zapaleniu mieszaniny krzemionki z glinem oraz siarką (400 gr Al + 360 gr  $\text{SiO}_2$  + 500 gr S, zapala się zapomocą specjalnego zapалу):



Krzem krystaliczny występuje w postaci czarnych kryształów ośmiościennych układu regularnego o połysku metalicznym, bardzo twardych (twardość 7), z łatwością rysujących szkło. Kryształy te przewodzą prąd elektryczny mniej więcej w tym stopniu, co grafit.

*Własności chemiczne.* Pod względem własności chemicznych krzem wykazuje duże podobieństwo z jednej strony do węgla, z drugiej zaś strony do boru. Podobnie jak węgiel występuje on we wszystkich związkach stale jako pierwiastek



czterowartościowy, a nadto tworzy gazowe połączenia wodoro-  
we, mniej jednak liczne i trwałe od analogicznych połączeń  
węglowodorowych. W przeciwstawieniu do węgla krzem nie  
wykazuje jednak tendencji do tworzenia trwałych łańcuchów  
i pierścieni wieloatomowych. Tworzy natomiast z łatwością  
złożone związki tlenowe (kwasy wielokrzemowe) i pod tym  
względem zbliża się bardziej do boru, aniżeli do węgla.

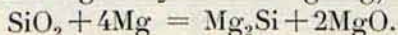
Podobnie jak węgiel, krzem rozpuszcza się w wielu metalach  
stopionych, np. w cynku, glinie, cynie, ołowiu, kadmie, złocie,  
srebrze, z innymi metalami, np. magnezem, wapniem, barem,  
żelazem, niklem, miedzią, platyną tworzy połączenia, zwane  
krzemkami, analogiczne do węglików metali.

Krzem wolny, zwłaszcza bezpostaciowy, łączy się z wieloma  
metaloideami bezpośrednio. Z wodorem np. łączy się w wyższych  
temperaturach, tworząc krzemometan  $\text{SiH}_4$ , z tlenem reaguje  
w temperaturze  $400^\circ$ , tworząc dwutlenek krzemu, zwany krze-  
mionką  $\text{SiO}_2$ ; z fluorem reaguje już w zwykłej temperaturze,  
a z chlorem i bromem w temperaturach wyższych. W tempe-  
raturze czerwonego żaru łączy się nawet z wolnym azotem.  
Wodne roztwory kwasów nie działają na krzem, rozpuszcza  
się on natomiast w roztworach wodorotlenków potasowców.  
Wolny krzem stosowany jest jako dodatek do stali oraz że-  
laza w celu zwiększenia wytrzymałości tych stopów.

#### ZWIĄZKI Z WODOREM («SILANY»).

##### KRZEMOMETAN $\text{SiH}_4$ .

Przez działanie wodoru na krzem wolny w temperaturach  
wysokich otrzymuje się związek tych pierwiastków, gaz samoza-  
palający się na powietrzu, zwany krzemometanem, o wzorze  
 $\text{SiH}_4$ . Znacznie łatwiej otrzymuje się krzemometan z do-  
mieszką krzemometanu  $\text{Si}_2\text{H}_6$  oraz wodoru przez działanie kwasów  
na krzemek magnezu. Krzemek zaś magnezu przygotowuje się  
z łatwością przez ogrzewanie krzemionki z nadmiarem magnezu  
metalicznego (5 cz. wag.  $\text{SiO}_2$  + 8 cz. wag. Mg):



Jeśli produkt tej gwałtownej reakcji, po uprzednim jego  
ochłodzeniu, wrzucimy do roztworu kwasu solnego, będzie się  
zeń wywiązywał gazowy krzemometan:



Krzemometan w stanie czystym jest to gaz bezbarwny, nie-

zapalający się na powietrzu, skraplający się w temperaturze  $-112^{\circ}$  ( $t_k = -3,5^{\circ}$ ). Podczas lekkiego ogrzewania, jak również pod zmniejszonym ciśnieniem ulega on jednak w mieszaninie z powietrzem samozapaleniu. Pod wpływem wyładowań elektrycznych rozkłada się, zamieniając na krzemowodór stały o składzie  $\text{Si}_4\text{H}_6$ .

#### KRZEMOETAN $\text{Si}_2\text{H}_6$ .

Podczas działania kwasu solnego na krzemek magnezu powstaje w niewielkich ilościach oprócz krzemometanu drugi krzemowodór składu  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , zwany krzemoeetanem. Jest on gazem bezbarwnym, skraplającym się w temperaturze  $-15^{\circ}$  i krzepnącym w  $-132,5^{\circ}$ . W zetknięciu z powietrzem ulega on samozapaleniu.

W związkach wodorowych, których głównymi przedstawicielami są krzemometan i krzemoeetan, krzem wykazuje podobieństwo do węgla, bowiem wymienione wyżej krzemowodory zachowują się pod wieloma względami podobnie do odpowiadających im węglowodorów. Pod działaniem wolnego chloru powstają np. produkty zastąpienia analogiczne do chloropochodnych węglowodorów:



W ostatnich czasach otrzymano dalsze, bardziej złożone połączenia wodorowe, jak np.  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  i  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  i inne.

☒ Trwałość tych związków jest tem mniejsza, im więcej atomów krzemu zawiera cząsteczka. Najwyższy ze znanych homologów krzemometanu zawiera tylko sześć atomów krzemu w cząsteczce, podczas gdy w szeregu węglowodorów nasyconych znany jest związek zawierający 60 atomów węgla w cząsteczce (»heksakontan«  $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ ). Dowodzi to, że krzem posiada znacznie słabszą zdolność tworzenia »łańcuchów«, niż węgiel. Zasadnicze własności krzemowodorów, zbadanych dokładnie przez Stocka, przytoczone są w poniższej tabelce.

Nazwa	krzemometan (monosilan)	krzemoeetan (dwusilan)	krzemopropan (trojsilan)	krzemobutan (czterosilan)	krzemopentan (pięciosilan)	krzemohexan (sześciosilan)
Wzór	$\text{SiH}_4$	$\text{Si}_2\text{H}_6$	$\text{Si}_3\text{H}_8$	$\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$\text{Si}_5\text{H}_{12}$	$\text{Si}_6\text{H}_{14}$
temp. wrzenia	$-112^{\circ}$	$-15^{\circ}$	$+53^{\circ}$	$+80^{\circ} - 90^{\circ}$	rozkłada się	rozkłada się
temp. krzepnięcia	$-185^{\circ}$	$-132,5^{\circ}$	$-117^{\circ}$	$-93,5^{\circ}$	—	—



## ZWIĄZKI Z CHLOROWCAMI.

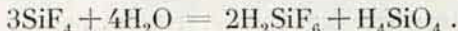
Z pośród chlorowców fluor łączy się najenergiczniej z krzemem zarówno wolnym, jak i związanym, dając związek o wzorze  $\text{SiF}_4$ , zwany czterofluorkiem krzemu. Wspominaliśmy już przy fluorze, że na tem działaniu wolnego fluoru, jak również na działaniu fluorowodoru, polega wytrawianie szkła:



Laboratoryjnie najdogodniej otrzymać czterofluorek krzemu przez działanie stężonego kwasu siarkowego na mieszaninę piasku z fluorytem  $\text{CaF}_2$ :

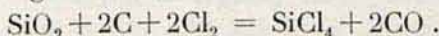


Czterofluorek krzemu jest gazem o przenikliwym zapachu, silnie dymiącym na powietrzu. Skrapla się w temperaturze  $-65^\circ$  (pod ciśnieniem 1800 mm) i krzepnie w  $-77^\circ$ . Woda rozkłada go całkowicie na kwas krzemowy oraz na kwas krzemofluorowodorowy:



Kwas krzemofluorowodorowy  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , znany tylko w wodnych roztworach oraz pod postacią soli, fluorokrzmianów  $\text{Me}_2\text{SiF}_6$ , otrzymuje się przez wprowadzanie czterofluorku krzemu, otrzymanego z piasku i fluorytu, do wody przez warstwę rtęci, aby zapobiec zatykaniu się rurki doprowadzającej wydzielającym się przytem kwasem krzemowym. Jest to kwas dosyć silny, dwuzasadowy, którego sól sodowa jest dosyć łatwo rozpuszczalna w wodzie. Natomiast trudno rozpuszczalna jest sól potasowa  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  i barowa  $\text{BaSiF}_6$ .

Z innych chlorowcowych połączeń krzemu zasługuje jeszcze na uwagę czterochlorek krzemu  $\text{SiCl}_4$ . Jest to ciecz bezbarwna, wrząca w temperaturze  $57,5^\circ$  a krzepnąca w temperaturze  $-67,5^\circ$ . Otrzymuje się przez działanie gazowym chlorem na mieszaninę krzemionki z węglem, ogrzaną do temperatury czerwonego żaru:



Potas i sól metaliczny nie działają nań nawet w temperaturze  $200^\circ$ .

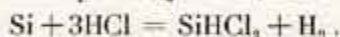
Różni się on tem od czterochlorku węgla, że łatwo ulega hydrolizie, tworząc kwas krzemowy:



Analogiczne połączenia tworzy krzem z bromem i jodem,

a mianowicie czterobromek krzemu  $\text{SiBr}_4$ , ciecz bezbarwna, dymiąca na powietrzu oraz czterojodek krzemu  $\text{SiI}_4$ , tworzący bezbarwne kryształy.

⊗ Jeżeli nad krzemem przepuszczać w temperaturze  $450^\circ$  chlorowódor, wówczas powstaje związek o składzie  $\text{SiHCl}_3$ :



Jest to ciecz bezbarwna, bardzo ruchliwa i lotna. Wrze ona w temperaturze  $30^\circ$ , dymi w wilgotnem powietrzu i ulega rozkładowi w obecności wody, wydzielając gwałtownie chlorowódor. Ponieważ skład tego związku jest podobny do składu chloroformu, otrzymał on nazwę krzemochloroformu. Różni się on jednak od chloroformu między innemi tem, że w powietrzu łatwo się zapala. ⊗

## ZWIĄZKI TLENOWE.

### KRZEMIONKA $\text{SiO}_2$ .

*Rozpowszechnienie i znaczenie.* Krzem tworzy z tlenem kilka związków, z których najważniejszy jest dwutlenek  $\text{SiO}_2$ , zwany powszechnie krzemionką. Istnieją również i niższe stopnie utlenienia krzemu, a mianowicie tlenek  $\text{SiO}$  oraz podtlenek  $\text{Si}_2\text{O}$ , są one jednak dotychczas niedostatecznie zbadane.

Krzemionka należy do związków chemicznych najbardziej rozpowszechnionych na powierzchni kuli ziemskiej. Jeśli bowiem wyrazimy skład skorupy ziemskiej w odsetkach tlenków odpowiednich pierwiastków, to otrzymamy następujący szereg liczb:

$\text{SiO}_2$	— 58,2 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	— 15,8 %
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	— 7,1 %
$\text{CaO}$	— 5,2 %
$\text{Na}_2\text{O}$	— 3,9 %
$\text{MgO}$	— 3,8 %
$\text{K}_2\text{O}$	— 3,2 %
$\text{H}_2\text{O}$	— 1,5 %
$\text{TiO}_2$	— 1,0 %
	<hr/> 99,7 %

Z danych tych wynika, że z krzemionki oraz z glinki ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) składa się prawie  $\frac{3}{4}$  skorupy ziemskiej. Dzięki temu rozpowszechnieniu krzemionka odgrywa ważną rolę w zjawiskach