

الباب الخامس المجموعة الرابعة

الباب الخامس

" المجموعة الرابعة "

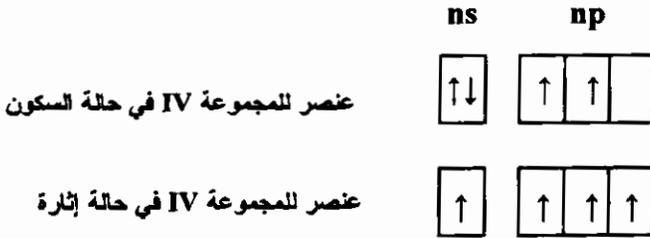
عناصر المجموعة الرابعة

الرمز	الكربون	السيليكون	الجرمانيوم	القصدير	الرصاص
Pb	Sn	Ge	Si	C	
المدار الخارجي	$2s^2.3p^2$	$3s^2.3p^2$	$4s^2.4p^2$	$5s^2.5p^2$	$6s^2.6p^2$
حالة التأكسد	4, 2	4, 2	4, 2	4, 2	4, 2
طاقة التأين الأول	+1090	+792	+768	+713	+722
طاقة التأين الثاني	+2350	+1580	+1540	+1410	1450
طاقة التأين الثالث	+4610	+3230	+3300	+2940	+3080
طاقة التأين الرابع	+6220	+4360	+4390	+3930	+4080
درجة الانصهار	3930	1420	937	232	327
السالبية الكهربية	2.5	2.0	1.8	1.8	1.8

الخواص العامة :

تبين أن نقطة التحول من صفة لا فلزية إلى أخرى فلزية موضحة بصورة جيدة بواسطة عناصر هذه المجموعة. فنجد الكربون والسليكون كلاهما لا فلز، والجرمانيوم يظهر بعض الصفة الفلزية. بينما القصدير والرصاص كلاهما فلز. وصفات الكربون فريدة تبين تشابهاً قليلاً مع أي من العناصر الأخرى في المجموعة .

وتمتلك عناصر المجموعة الرابعة التركيب الإلكتروني الخارجي ns^2np^2 وجميعها تمتلك حالة الأكسدة +4. والمركبات المحتوية على العناصر بحالة الأكسدة هذه هي تساهمية عمومًا، ويتم بلوغ هذا التكافؤ بواسطة تحيية أحد الإلكترونين s إلى المستوى P كالاتي :



وعند النزول في المجموعة يزداد ميل الإلكترونين S للبقاء مزدوجين (تأثير زوج الإلكترونات الخامل) ويكون ذلك مصحوبًا بنقصان في استقرار حالة الأكسدة +4. ومع ذلك ، فللعناصر ميل صغير لتكوين الأيون M^{+4} وذلك بسبب ارتفاع طاقتي التآين الثالث والرابع .

ويظهر الكربون حالة التأكسد +4 في أغلب المركبات اللاعضوية ، وهذه الحالة عامة أيضًا للسليكون، رغم أن في المركب SiO والذي هو نفسه على درجة عالية من عدم الاستقرار، يظهر السليكون حالة التأكسد +2 . وحالة التأكسد +4 للجرمانيوم أكثر استقرارًا في حالة التأكسد +2، وحالة التأكسد الأخيرة ذات صفات اختزالية شديدة لأنها تفقد إلكترونين بسهولة مكونة حالة التأكسد +4.

وبالنسبة للقصدير والرصاص فإن كلا حالتي التأكسد +2 و +4 مهمتان، وحالة التأكسد الأعلى هي أكثر استقرارًا بالنسبة للقصدير وحالة التأكسد الأقل هي الأكثر استقرارًا بالنسبة للرصاص. والقصدير +2، هو مثل الجرمانيوم +2 ، ذو صفات اختزالية شديدة . ومركبات الرصاص IV هي تساهمية أساسًا وهي عوامل مؤكسدة جيدة ، حيث تكتسب إلكترونين لتتحول إلى حالة التأكسد +2 الأكثر استقرارًا .

كما أن التضارب في الاستقرار النسبي لحالتي التأكسد +4 و +2 بالنسبة للقصدير والرصاص موضح بالفرق الكبير بين جهدي القطب القياسيين لزوجي الأيونات M^{+2}/M^{+4} :



والازدياد في استقرار حالة التأكسد الأقل عند النزول في المجموعة يكون مصحوبًا بزيادة في الميل لتكوين روابط أيونية .

ولقد وجد أن قيم الكهروسالبيية غير منتظمة بصورة تامة وقد لوحظ هذا السلوك أيضًا في المجموعة الثالثة بكونه نموذجيًا لمجموعة عناصر تلي عناصر المدار d وتحتوي على الإلكترونات الداخلية d .

خواص خاصة بالكربون :

إن ذرة الكربون ، بخلاف بقية عناصر هذه المجموعة ، ليس لها مدار d ولذلك فهي مهيئة لاستلام أزواج منفردة من الالكترونات وهي مقصورة على العدد التنافسي 4 .

وذرات الكربون تمتلك، لمدى متميز، القابلية على تكوين روابط ثنائية أو ثلاثية بين أنفسها ، مثل $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}\equiv\text{C}$ - وكذلك مع ذرات عناصر معينة مثل الأوكسجين ، $\text{C}=\text{O}$ والكبريت ، $\text{C}=\text{S}$ والنيتروجين $\text{C}\equiv\text{N}$ -

أ- تكوين السلاسل الطويلة (السلسلية) Catenation :-

والكربون أيضًا هو واحد من بين عناصر قليلة تعتبر السلسلية (القابلية على تكوين سلاسل طويلة من ذرات متشابهة) ميزة أساسية لكيميائها، وفي الواقع إن الكربون هو الأفضل بين كل العناصر في تكوين السلسلية. وهذه السلاسل قد توجد بشكل أنظمة قصيرة أو طويلة مفتوحة أو قد توجد بشكل أنظمة حلقيّة مغلقة. وكل ترتيب مختلف يتفق مع مركب مختلف في صفاته المميزة .

ومن أجل أن يكون عنصر ما قادرًا على السلسلية يجب أن يكون له على الأقل تكافؤ مقداره 2 وأن يكون قادرًا على تكوين روابط تساهمية قوية مع نفسه. وهذه الخاصية، مزدوجة مع القابلية على تكوين روابط ثنائية أو ثلاثية وهي التي تمكن الكربون من تكوين مدى ضخم من مركبات تؤلف الكيمياء العضوية .

وتحدث السلسلية أيضًا في كيمياء السليكون، ولكن بالمقارنة مع الكربون، فإن السلاسل محددة من حيث الطول وإن مدى المركبات محدود أكثر. وبخلاف الكربون ، لا يكون السليكون روابط ثنائية أو ثلاثية مع نفسه. ويعزي الفرق الأكبر

بين أعداد المركبات التي يكونها هذان العنصران من خلال السلسلية إلى القوة الأكبر للرابطة كربون - كربون مقارنة بالرابطة سليكون - سليكون. وعناصر الجرمانيوم والقصدير والرصاص لا تكون السلسلية، ويمكن أن يعزي ذلك كذلك إلى ضعف قوي روابطها .

ب- الكربيدات :

إن قيم الكهروسالبية لعناصر المجموعة IV ليست كافية لكي تمكنها من تكوين أيونات سالبة ، رغم تكون ثنائي كربيدات أيونية تحتوي على الأيون $(C\equiv C)^{2-}$ مع عناصر للمجموعتين I و II والتي تعطي الاسيلتين $HC \equiv CH$ عند تحللها مائياً .

إن كربيدي البريليوم ، Be_2C ، والالمنيوم ، Al_4C_3 ، كلاهما تساهمي جزئي في طبيعته ويعطيان الميثان عند تحللها مائياً. وكربيد السليكون SiC وكربيد البورون B_4C هما تساهميان كلياً تقريباً عملاقة. وكلاهما مستقر كيميائياً وكلاهما صلد للغاية، ومع العناصر الانتقالية، ويكون الكربون كربيدات بينية صلبة ذات درجات انصهار عالية، نرات الكربون فيها الفجوات ثمانية الوجوه في شبكياتها البلورية، ولا تؤثر إلى درجة كبيرة في قابلية التوصيل الكهربائية للفلزات .

مركبات عناصر المجموعة الرابعة :

1- الهيدريدات :

جميع عناصر هذه المجموعة تكون هيدريدات تساهمية. وهيدريدات الكربون تشكل أساس الكيمياء العضوية . وكلا السليكون والجرمانيوم يكونان عدداً من الهيدريدات يشار إليها ساييلينات (Silanes) وجرمينات (Germanes) على

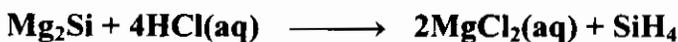
التوالي واللذين يتفقان مع الصيغتين العامتين $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ و $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (لاحظ الاكانات $(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$ ، والأعضاء الأعلى لها n تساوي 7 أو 8 .
والقصدير والرصاص يكونان فقط رباعي الهيدريدات SnH_4 (ستانين) و PbH_4 (رصاصين) .

إن الاستقرار الحراري والتطاير لرباعي هيدريدات تتناقص ابتداءً من CH_4 إلى PbH_4 ، والمركب الأخير ذو درجة عالية من عدم الاستقرار. وهذا النقصان في الاستقرار الحراري ينعكس من خلال التناقص المستمر لانتالبي الرابطة A-H ابتداءً من CH_4 إلى PbH_4 .

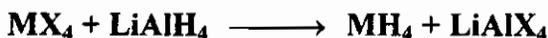
ونجد أن المركب CH_4 مستقر جدًا ويظهر صفات اختزالية ضعيفة مثل قدرته على اختزال بعض أوكسيدات الفلزات الساخنة مثل CuO وتحويله إلى الفلز، بينما جميع رباعي الهيدريدات الأخرى عوامل مختزلة قوية وتزداد قدرة الاختزال نزولاً في المجموعة.

ويحتمل أن يرجع هذا التناقص في الصفات إلى فرق قطبية الروابط في الهيدريدات المختلفة. وذرة الهيدروجين في CH_4 هي العنصر الأكثر كهروموجبية، حيث تكون قطبية الروابط $\text{C}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ ، بينما في هيدريدات العناصر من Si إلى Pb تكون ذرة الهيدروجين هي الأكثر كهروسالبية، $\text{M}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ ، ودرجة القطبية تزداد نزولاً في المجموعة .

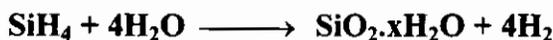
كما أن المركب SiH_4 مع كميات أصغر من سايلينات أخرى يحضر بواسطة إضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى سايليد المغنسيوم ، Mg_2Si ، والذي يحصل عليه بتسخين المغنسيوم والسليكون معاً بغياب الهواء كما يلي :



ونحصل على سيليكيد المغنسيوم أيضاً وبكميات صغيرة في المعمل بتسخين مسحوق المغنسيوم مع أكسيد السليكون. ويمكن الحصول على هيدريدات العناصر **Sn** و **Si** جميعاً بواسطة اختزال الهاليدات المناسبة باستعمال ليثيوم المنيوم هايدريد في الأثير الجاف كما يلي :



وبعكس **CH₄** الذي هو مستقر تجاه التحلل المائي ، فإن السيلينات تتحلل مائياً بسرعة بواسطة محلول قلوي مخفف كما يلي :



ووجد أن هايدريد الجرمانيوم والقصدير يعانيان تحللاً مائياً بطيئاً فقط .

2- الهاليدات :

هاليدات الكربون كثيرة جداً. وذلك بسبب قابلية الكربون على التسلسلية . فمركبات الكلوروفلور وهايدروكربونات تستعمل كمبردات وكمفجرات في الفضاء الجوي ، والمركب متعدد رباعي فلورو ايثان (أو تفلون **Teflon**) يستعمل بكثرة في صناعة أواني الطبخ وذلك بسبب خموله الكيميائي ومعامل احتكاكه المنخفض جداً. والسليكون يكون هاليدات قليلة تتفق مع الصيغة $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$. والكلوريدات تكون السلاسل الأطول، وأعلىها هي $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$.

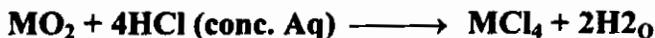
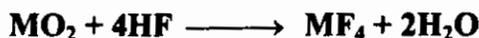
وباستثناء PbI_4 ، فإن جميع رباعي هاليدات عناصر هذه المجموعة معروفة ، رغم أن وجود $PbBr_4$ غير مؤكد . وعدم وجود PbI_4 مفهوم بسبب الصفات الاختزالية القوية للأيون I^- والصفات التأكسدية الشديدة للأيون Pb^{+4} .

والمركبان PbF_4 و SnF_4 هما أيونيان تخمينًا، لكن بقية رباعي الهاليدات تساهمية بدرجة أساسية وهي ذات صفات متطايرة وها تركيب رباعي الوجوه. وإن استقرارية رباعي الهاليدات تتناقص بصورة عامة من Si إلى Pb .

وعند درجة حرارة الغرفة فإن هاليدات CF_4 ، SiF_4 ، GeF_4 هي مواد غازية، أما هاليدات CBr_4 ، $SiCl_4$ ، $GeCl_4$ ، $SnCl_4$ ، $PbCl_4$ ، $SiBr_4$ ، $GeBr_4$ فهي مواد سائلة ولكن هاليدات $SnBr_4$ ، SnI_4 ، SnF_4 ، GeI_4 ، SnI_4 ، SnF_4 تكون مواد صلبة. كما يمكن الحصول على رباعي هاليدات العناصر Pb ، Sn ، Ge ، Si بواسطة تأثير الهالوجين المناسب على العنصر كما يلي :

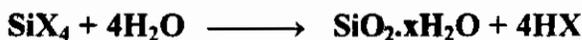


بينما نجد أن الفلوريدات والكلوريدات تحصل عليها غالبًا بواسطة تفاعل حامض الهيدروفلوريك الذي يحصل عليه من CaF_2 وحامض الكبريتيك. المركز، وحامض الهيدروكلوريك المركز على التوالي مع ثنائي الأوكسيد، كما في المعادلات التالية :



ولقد وجد أن رباعي فلوريدات العناصر من Si إلى Pb في مزيد من حامض الهيدروفلوريك لتكوين الأيون المعقد $[MF_6]^{-2}$. وفي مزيد من حامض الهيدروكلوريك المركز يعطي رباعي كلوريد القصدير والرصاص الأيونين المعقدين $[SnCl_6]^{-2}$ و $[PbCl_6]^{-2}$.

باستثناء رباعي هاليدات الكربون حيث أن الكربون غير قادر على توسيع عدده التناسقي بسبب عدم توفر مدارات d المناسبة ، تعاني جميع رباعي الهاليدات الأخرى تحلاً مائياً مع الماء لتعطي ثنائي الأوكسيدات أو ثنائي الأوكسيدات المائية . فرباعي هاليدات السليكون تتحلل مائياً بسرعة مكونة الأوكسيد المائي الذي يعرف بحامض السيليسيك الذي يظهر كمحلول غروي، مثلاً :



ويحتمل أن يحدث التحلل المائي من خلال تكوين مركبات وسطية من النوع $Si(OH)X_3, \dots, Si(OH)_4$. المركبان $GeCl_4$ و $GeBr_4$ يعانيان هذا التفاعل بسهولة أقل، والتحلل المائي للمركبين $SnCl_4$ و $PbCl_4$ بطيء ويمكن منع حدوث ذلك كلياً بوجود حامض مخفف .

ونجد أن العناصر Pb , Sn , Ge تكون ثنائي الهاليدات أيضاً . وكما هو معتاد في حالات التأكسد الموجبة الأقل للعناصر التي تظهر أكثر من حالة تأكسد واحدة، تكون المركبات ثنائي الهاليدات أكثر أيونية في صفاتها من المركبات رباعي الهاليدات وتستطيع أن تعمل كعوامل مختزلة، والقوى الاختزالية تتناقص من PbX_2 إلى GeX_2 .

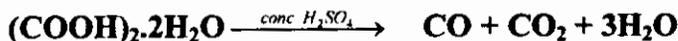
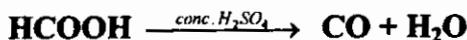
3- أوكسيدات الكربون :

من بين الأوكسيدات الخمسة الأكثر استقرارا للكربون، CO و CO₂ و C₃O₂ و C₅C₂ و C₁₂O₉، يعتبر الأوكسيدان الأولان أكثر شيوعًا وأهمية .

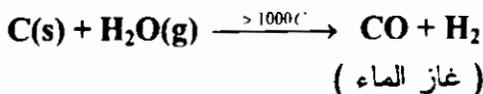
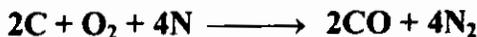
أ- أول أوكسيد الكربون :

وهو غاز عديم اللون والرائحة حيث درجة غليانه 190- مئوية، ودرجة انصهاره 205- مئوية . وهو سام جدًا. وذلك بسبب قابليته للاتحاد مع الهيموجلوبين بشكل أسهل وأسرع من الأوكسجين، وبهذا فهو يمنع الهيموجلوبين من أن يعمل بسعته الاعتيادية كناقل للأوكسجين .

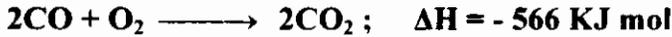
ورغم تحضيره في المعمل من حامض الأوكزاليك أو حامض الفورميك، فإن أول أكسيد الكربون غير قابل للذوبان في الماء بدرجة عالية بحيث لا يمكن اعتباره أوكسيدًا حامضيًا باعتبار قابلية ذوبانه فقط. ومع ذلك، فهو يكون ملح فورمات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :



وتجاريًا، فهو يصنع بهنية الماء والغاز المنتج كما يلي :



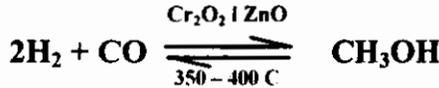
وأول أوكسيد الكربون وقود مهم :



وهو أيضاً عامل مختزل ، حيث يتكون ويستخدم في الفرن العالي لاختزال خام أوكسيد الحديد (III). وأحد التفاعلات هو:



وحالياً يستعمل تفاعله مع الهيدروجين في صناعة الكحول المثيلي



وفي ضوء الشمس الساطع ، يختزل كلاً من الكلور والبروم إلى هاليد الكربونيل COX_2 ، وهو عالي السمية كما يلي :

ضوء الشمس



ويتأكسد أول أوكسيد الكربون كمياً إلى ثاني أوكسيد الكربون بواسطة أوكسيد اليود V أي خامس أوكسيد اليود أما اليود المتحرر فيمكن تقديره حجمياً وذلك بواسطة المعايرة مع ثيوكبريتات الصوديوم .

ب- ثاني أوكسيد الكربون :

وهو غاز عديم اللون والرائحة حيث درجة انصهاره -78 درجة مئوية ، وله طعم حاد قليلاً. وأكثر كثافة من الهواء ويقاوم الاحتراق. وتحت الظروف العادية يعتبر ثاني أوكسيد الكربون أكثر أوكسيدات الكربون استقراراً .

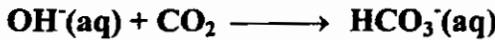
ونحصل على الغاز تجارياً كنتاج ثانوي لعمليات أخرى وغازات الأفران
ومن تخمر السكريات الأحادية كما يلي :



وهو يخزن عادة تحت الضغط إما كتلج جاف أو كسائل. ويحضر في
المعمل بتأثير الأحماض المخففة على الكربونات. وهو أوكسيد حامضي ، رغم
كونه قليل الذوبان في الماء، مكوناً حامض الكربونيك ، H_2CO_3 ، والذي يمثل
بالصيغة $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. كما يلي :



والصفات الحامضية للمحلول ضعيفة جداً لأن أقل من 1% من الغاز
المذاب يتحول في الحقيقة إلى حامض وتظل النسبة الأكبر من جزيئات الغاز
ضعيفة الذوبان . ومع القواعد القوية، يكون ثاني أوكسيد الكربون سلسلتين من
الأملاح، وهما الكربونات والكربونات الحامضية كما يلي :

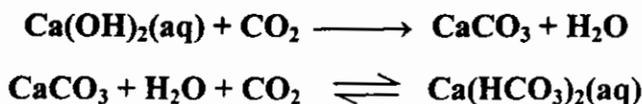


وهذه الأملاح تتحلل مائياً في الماء ، مما يجعل المحلول قاعدياً ضعيفاً كما يلي :

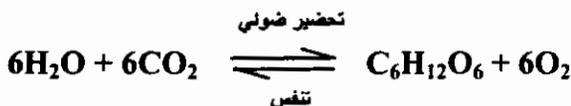


ويستدل على ثاني أوكسيد الكربون عادة بواسطة تأثيره مع محلول لأحد
هيدروكسيدي الكالسيوم أو الباريوم، الذي يتضمن تكوين راسب أبيض من

الكربونات أولاً، ثم تكوين محلول رائق من الكربونات الحامضية عند إمرار مزيد من الغاز في المحلول كما يلي :



ويلاحظ إن ثاني أكسيد الكربون أيضاً، مشمول بعمليتين حيويتين أساسيتين، وهما التحضير الضوئي والتنفس. ففي التحضير الضوئي، يتحد مع الماء بوجود ضوء الشمس ليكون الجلوكوز وينطلق الأوكسجين. والتنفس هو العملية المعاكسة، حيث يتحد الأوكسجين مع سكريات الجسم ليكون ثاني أكسيد الكربون والماء ويحرر طاقة. كما يلي :

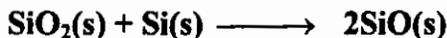


4- أوكسيدات السليكون :

يكون السليكون أوكسيدين، وهما أول أوكسيد السليكون، SiO ، وثاني أوكسيد السليكون ، SiO_2 . وبعكس أوكسيدات الكربون، لا يوجد هذان الأوكسידان بحالة غازية ، ولكن بشكل تراكيب بلورية ثلاثية البعد .

أ- أوكسيد السليكون (II) :

يعتقد بأنه يتكون من اختزال أوكسيد السليكون (IV) بواسطة السليكون عند درجة حرارية عالية، كما في التفاعل التالي :



ب- أوكسيد السليكون (IV) :

إن أوكسيد السليكون (IV)، SiO_2 ، أو السليكا كما هو معروف ، يوجد بثلاث هياكل بلورية ، وهي الكوارتز والتريديمايت (Tridymite) والكرستوبالايث (Cristobalite) ، والتي هي أنفسها ذات أشكال ثانوية متعددة .

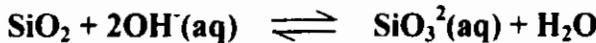
وفوق 1710 درجة مئوية يوجد كرسنوبالايث كسنتل سنيكا والذي عند التبريد يكون زجاج سنيحا - حوارتز بعملية فوق تبريد. وثمة نوع آخر من أوكسيد السليكون (IV) ذي الوجود الطبيعي هو كيزل جور (Kieselguhr) (خام متحجر) وهو مادة صلبة غير بلورية متميئة ذات صفات امتصاصية كبيرة .

وكل من هذه المركبات يوجد بشكل شبكية ثلاثية البعد ترتبط كل ذرة سليكون فيها بأربع ذرات أوكسجين بشكل رباعي الوجوه، حيث أن كل ذرة أوكسجين نشترك في شكلين من رباعي الوجوه .

وعند صهر أوكسيد السليكون (IV) مع زيادة مع كربونات الصوديوم يعطي سليكات الصوديوم ، التي تعرف في المحلول المائي باسم ماء الزجاج كما يلي :



وأوكسيد السليكون (IV) هو أوكسيد حامضي ، ورغم عدم قابليته للذوبان في الماء، فإنه يذوب في القلويات المائية ، مكوناً أيون السليكات كما يلي:



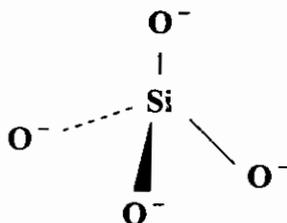
ومع فلوريد الهيدروجين ، يتحول أوكسيد السليكون (IV) إلى رباعي فلوريد السليكون، كما يلي :



5- السليكات :

رغم أن سليكات الصوديوم قابلة للذوبان، فإن غالبية السليكات غير قابلة للذوبان، ويرجع ذلك إلى حد كبير إلى قوة الرابطة Si-O والتي رغم كونها تساهمية ، إلا أنها مستقطبة كثيرًا .

وبسبب تشابهه نصفي القطر الأيونيين للسليكون والألمنيوم ، فإن استبدال السليكون بواسطة الألمنيوم لتكوين الالومينوسليكات هو أمر شائع. والفرق في حالتها أكسدة هذين الأيونين يتطلب وجود أيونات موجبة أخرى (مثل Na^+) لمعادلة الشحنات وأيون السليكات البسيط، SiO_4^{4-} ، هو ذو شكل رباعي الوجوه كما بالرسم التالي :



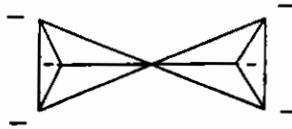
ولكن كنتيجة لاختلاف طرق ارتباط هذه الوحدات الرئيسية معًا، تتكون مجموعة من مركبات كثيرة جدًا كما يلي :

أولاً : أيونات سالبة :

وهذه تحتوي على الأيون السالب المنفرد ذي الشكل رباعي الوجوه، أو تحتوي على عدد محدود من هذا الأيون، وفيها يساهم كل شيء رباعي الوجوه بذرة أوكسجين واحدة أو بذرتين ، وهي تشمل :

(أ) الأورثوسيليكات : مثل SiO_4^{-4} و Zn_2SiO_4 و Mg_2SiO_4 .

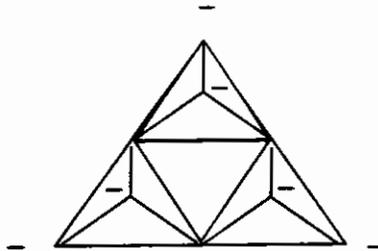
(ب) البيروسيليكات : مثل $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$ و $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



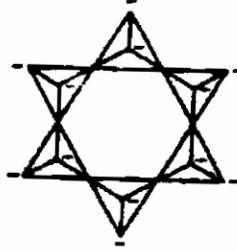
الأيون $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$

(ج) السليكات الحلقية : مثل $\text{Si}_3\text{O}_9^{-6}$ و $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ والأيون $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{-12}$ مثل

البريل ، $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. كما بالشكل التالي :



الأيون $\text{Si}_3\text{O}_9^{-6}$



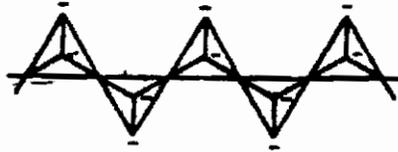
الأيون $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{-12}$

ثانياً : أيونات ممتدة :

وهذه تحتوي على الوحدات رباعية الوجوه المرتبطة بشكل سلاسل أو صفائح ذات حجم متوسط وتشمل :

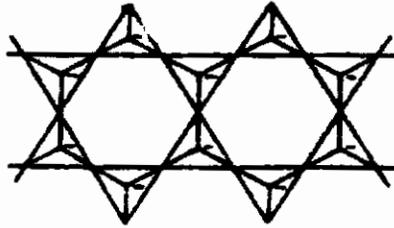
(i) السليكات المسلسلة : ويعرف منها نوعان :

(i) الميتاسليكات (البيروكسينات): $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$ ولها تركيب سلسلي منفرد، مثل MgSiO_3 و $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$. كما بالشكل التالي :



تركيب أيون الميتاسليكات $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$

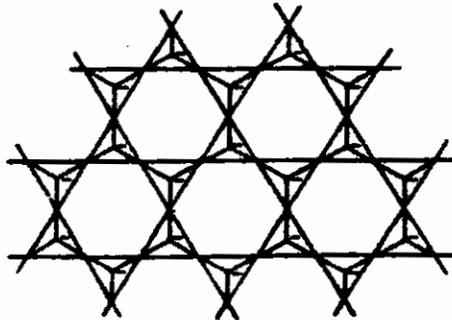
(ii) الميتا رباعي سليكات : $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{-6n}$ وهو ذو تركيب سلسلي مزدوج مثل $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$. ويحدث لها انتشار بسهولة وذلك في اتجاهات موازية إلى السلاسل القوية $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$. وهذه صفة نموذجية لخامات الاسبستوس المختلفة . كما في الشكل التالي :



تركيب أيون الميتارباعي سليكات $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{-6n}$

(ب) السليكات الصفحية ، $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{-2n}$:

وفيها ثلاث ذرات أوكسجين من كل شكل رباعي الوجوه مشتركة، مثل الكاؤولين $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SiO}_5)$ والتلك $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ والميكا. كما في الشكل التالي :



الأيون $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{-2n}$

ثالثاً : السليكات ثلاثية البعد :

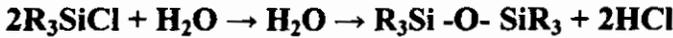
وفي هذه المركبات تكون ذرات الأوكسجين الأربعة لكل شكل رباعي الوجوه مشتركة، وإن الوحدات رباعية الوجوه مرتبطة مع بعضها بأبعاد ثلاثة. وإن

لم يحدث تعويض عن السيلكون بأيونات موجبة أخرى، فإن لهذه المركبات الصيغة SiO_2 (أي، الكوارتز والتريديمايت والكرستوبالايت). أما التعويض عن السيلكون فيؤدي إلى تكوين الفيلدسبار (feldspars) والزيولايت (Zeolites) .

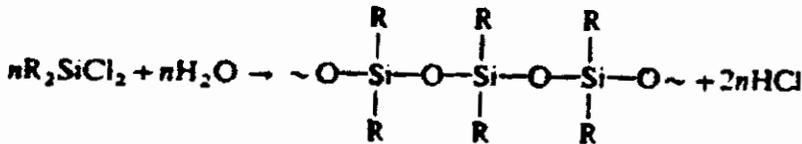
6- السليكونات : (Silicones) :

تصنع بوليمرات السليكون بواسطة التحلل المائي للكلوروسايلينات المعوضة بمجاميع الألكيل، التي تحدد طبيعتها نوع البوليمر الناتج، وتكون عملية التحلل المائي متنوعة بسحب الماء. والبوليمرات الناتجة إما أن تكون ذات تراكيب بسيطة أو معقدة جدًا .

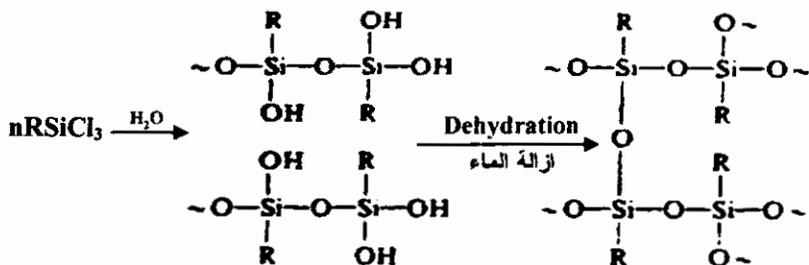
والمركبات ثلاثي ألكيل أحادي كلوروسايلين، R_3SiCl ، حيث المجموعات R هي مجاميع مثل بصورة عامة، ولكن قد تكون أيضًا مجاميع ألكيل أعلى أو حتى مجاميع فنيل؛ وتعاني هذه المركبات تحللًا مائيًا ومن ثم سحب الماء لتعطي مركبًا بسيطًا ومتطايرًا هو سداسي الكيل سايلوكسان (Hexaalkyl siloxane) :



والمركبات ثنائي الكيل ثنائي كلوروسايلين R_2SiCl_2 يتبلر ليعطي جزئيات ذات سلاسل مستقيمة .



أما المركبات أحادي الكيل ثلاثي كلورساييلين، R_3SiCl_3 ، فيكون تركيبًا معقدًا ثلاثي البعد ذي تشابك قطري :



ويمكن التحكم في درجة التشابك القطري ومدى تبلمر مركبات أحادي الكيل ثلاثي كلورو ساييلين ، وذلك بإضافة الكميات المحسوبة من R_2SiCl_2 و R_3SiCl وبطريقة مشابهة يمكن التحكم في تحديد طول السلسلة البوليمرية الناتجة من التحلل المائي وسحب الماء لمركبات ثنائي الكيل وذلك بإضافة الكميات المقيسة من R_3SiCl إلى مزيج التفاعل لغرض إيقاف نهائي التركيب البوليمري .

وتستعمل بوليمرات السليكون في صناعة مطاط السليكون مثل مطاط مثيل سليكون، والذي هو أكثر مقاومة للمواد الكيميائية بكثير من المطاط الطبيعي وبقية أنواع المطاط المخلفة، وهو قادر على الاحتفاظ بمرونته ضمن مدى أوسع من درجات الحرارة (من 90- إلى +250 درجة مئوية) وتستعمل راتنجات السليكون في صناعة الأصباغ (البويه) وأنواع الملحقات ((الوارنيش)) وفي عمل أغلفة مقاومة للماء .

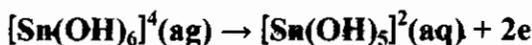
وتستخدم البوليمرات الخطية كمواد مزيتة وهي في هذا المجال أكثر فائدة من الزيوت الهيدروكربونية في أن لزوجتها تتبدل ببطء فقط مع ارتفاع درجة

الحرارة. وفضلاً عن ذلك فهي تجد تطبيقات في المنسوجات المقاومة للرطوبة وفي العوازل الكهربائية وفي الملمعات وفي صناعة الأواني الزجاجية وفي صناعة مواد كثيرة أخرى. ومن المؤسف أن هنالك عائقاً يتمثل في الكلفة العالية لإنتاجها .

أوكسيدات الجاليوم والقصدير والرصاص :

أولاً : أول الأوكسيدات ، MO :

إن أول الأوكسيدات ، GeO و SnO و PbO جميعها أكاسيد أمفوتيرية، رغم أن الصفات الحامضية للأوكسيدين SnO و PbO ضعيفة بالمقارنة. تنوب هذه الأوكسيدات في القلويات لتعطي أيونات الجرمانات (II) والقصديرات (II) والرصاصات (II) ، التي يحتمل أن تحتوي على المجاميع $[Ge(OH)_6]^{4-}$ و $[Sn(OH)_6]^{4-}$ و $[Pb(OH)_6]^{4-}$ على التوالي. وهذه المحاليل عوامل مختزلة شديدة، حيث تتحول حالة التأكسد +2 بسهولة إلى حالة التأكسد +4 .



ونلاحظ إن أوكسيد الجرمانيوم (II)، GeO ، هو مادة صلبة سوداء وهو أكثر حامضية من مجموعة الأوكسيدات هذه. وأوكسيد القصدير (II)، SnO ، هو مسحوق أسود - ويكون أزرق عندما يكون بحالة لامائية، ولكن نحصل عليه كأوكسيد أبيض مائي، $SnO \cdot xH_2O$. وللاوكسيد اللامائي تركيب جزيئي مستوى عملاق، ترتبط ذرة الفلز فيه بأربع ذرات أوكسجين .

ونجد أن أوكسيد الرصاص (II)، PbO ، مألوف أكثر من أوكسيد القصدير (II). إن المسحوق الأصفر الذي يحصل عليه عند تسخين الرصاص في الهواء يدعى ماسكوت (Massicot) . ولكن عند التسخين فوق درجة 500 مئوية

يتحول هذا المسحوق إلى هيئة متبلورة منصهرة ذات لون أحمر - بني، يعرف باسم الليثارج (Litharge). ولهذا الأوكسيد تركيب مشابه لتركيب أوكسيد القصدير (II) وهو يستعمل بكثرة في صناعات الزجاج والفخار .

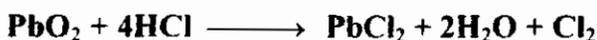
ثانياً : الأوكسيدات الأعلى :-

كما هو مألوف في حالات التأكسد الأعلى لعناصر تظهر أكثر من حالة تأكسد واحدة، فإن الأوكسيدات MO_2 هي أكثر تساهمية وأكثر حامضية بقليل في صفاتها من أول الأوكسيدات .

إن درجة الصفة الحامضية للأوكسيدات MO_2 تتناقص عند النزول في المجموعة. فالأوكسيد. GeO_2 هو حامض بالدرجة الأساسية، بينما كلا الأوكسيدين SnO_2 و PbO_2 أمفوتيريان، رغم أن الصفة العائدة للأوكسيد SnO_2 هي حامضية، وأن الصفة السائدة للأوكسيد PbO_2 هي قاعدية. وعند التفاعل مع القلوي أو مع محلول مركز منه، تعطي هذه الأوكسيدات الجرمات (IV)، $[Ge(OH)_6]^{-2}$ ، والقصديرات IV، $[Sn(OH)_6]^{-2}$ والرصاصات (IV)، $[Pb(OH)_6]^{-2}$ على التوالي، وتتناقص سهولة هذه التفاعلات بازدياد الصفة القاعدية للأوكسيدات .

ونجد أن أوكسيد القصدير (IV)، SnO_2 هو مسحوق طري ذو لون أبيض - رمادي ، ويوجد في الطبيعة باسم كاسيترايت (Cassiterite)، ويحضر في المعمل بإذابة القصدير في حامض النتريك المركز ومن ثم يحرق الناتج. ولكن أوكسيد الرصاص (IV)، PbO_2 هو مادة صلبة ذات لون بني غامق يمكن الحصول عليه بمعاملة الرصاص الأحمر Pb_3O_4 (أوكسيد ثنائي رصاص (II)

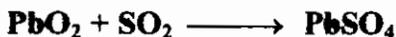
رصاص (IV) مع حامض النتريك المخفف. وهو يسلك كعامل مؤكسد قوي، ويتصاعد من حامض الهيدروكلوريك المركز كما يلي :



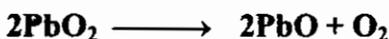
ويؤكسد الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت :



ويتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع أكسيد الرصاص (IV) مكوناً كبريتات الرصاص (II)، كما يلي :



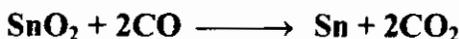
وعند تسخين ثاني أكسيد الرصاص إلى 300 مئوية يتجزأ أكسيد الرصاص (IV) إلى أول أكسيد الرصاص (II) كما يلي :



وإذا تفاعل غاز كبريتيد الهيدروجين مع أكسيد الرصاص الصلب هذا الأوكسيد تلقائياً حيث تختزل حالة التأكسد +4 إلى الرصاص إلى حالة التأكسد +2. كما يلي :

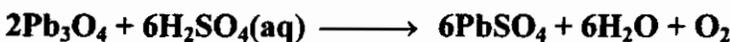


ويختزل كلا الأوكسيدين PbO_2 و SnO_2 بسهولة إلى فلزيهما وذلك بتسخينهما مع الكربون أو مع أول أكسيد الكربون :



والرصاص الأحمر، Pb_3O_4 (أوكسيد ثنائي رصاص (II) رصاص (IV)) هو مسحوق أحمر براق يستعمل بكثرة كمادة مانعة للصدأ في بعض أنواع الأصباغ. وهو يكتب شكلياً $(Pb^{II})_2P^{IV}O_4$ (ويمكن تبسيط هذه الصيغة إلى $PbO_2 \cdot 2PbO$) ويحضر بتسخين أول أوكسيد الرصاص في الهواء عند درجة حرارة تزيد عن 550 درجة مئوية .

ويعطي هذا الأوكسيد عند تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك يعطي رواسب بيضاء من كلوريد الرصاص وكبريتات الرصاص على التوالي :



ولقد وجد أن تفاعل الرصاص الأحمر مع حامض النتريك يعطي راسباً بنيًا من أوكسيد الرصاص (IV) :



"الأسئلة"

- 1- أكتب بالتفصيل عن عناصر المجموعة الرابعة من حيث :
 - أ- المدار الأخير لها .
 - ب- طاقة التأين (الأول ، الثاني ، الثالث ، الرابع) .
 - ج- درجة الانصهار لها .
 - د- السالبية الكهربية لها .
- 2- تكلم مع الاستعانة بالمعادلات عن الخواص العامة للمجموعة الرابعة .
- 3- وضح خاصية تكوين السلاسل الطويلة مع ذرات متشابهة. الخاصة لعنصر الكربون .
- 4- اشرح تكوين الهيدريدات الخاصة بعناصر المجموعة الرابعة .
- 5- تكلم عن الخواص الفيزيائية لهيدريدات عناصر المجموعة الرابعة .
- 6- أكتب بالتفصيل عن أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون. موضحًا إجابتك بالمعادلات الكيميائية .
- 7- اشرح بالمعادلات فقط ما تعرفه عن أكسيد السليكون (II) وأكسيد السليكون (IV) .
- 8- بين بالرسم أيون السليكات SiO_4^{-4} ، $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$ ، $\text{Si}_2\text{O}_9^{-6}$ ، $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{-12}$ ، $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ ، $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$.
- 9- تكلم عن أكسيدات الجاليوم والتصدير والرصاص .