

**الباب السادس**  
**عناصر المجموعة الرابعة**



## الباب السادس

### " عناصر المجموعة الرابعة "

#### الصفات العامة للمجموعة :-

لا تشكل عناصر المجموعة الرابعة نسبة عالية من القشرة الأرضية فيما عدا السيليكون حيث يكون بنسبة 27.22% أما نسبة بقية العناصر فهي  $C \% 0032$  ،  $Ge \% 7 \times 10^{-40}$  ،  $Sn \% 4 \times 10^{-30}$  ،  $Pb 1.6\% \times 10^{-30}$  ، وبذلك فإن عناصر المجموعة أقل وجوداً من بقية العناصر الأخرى حيث يوجد الكربون في أكثر المركبات فهو أكثر من أى عنصر آخر يدخل في تركيب الأحياء بصورة عامة ، كما يتضح من النسب اعلاه يوجد القصدير والرصاص بصورة ضئيلة في القشرة الأرضية ويمكن الحصول عليهما من بعض التراكبات الطبيعية في حالتها الفلزية ، وفي الجدول التالي بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة .

والملاحظ في عناصر المجموعة أن الصفات اللافلزية في أعلى المجموعة تضاعل مع ازدياد العدد الذرى بالاتجاه إلى الأسفل من المجموعة حيث العناصر الفلزية ففي الوقت الذى فيه الكربون لا فلز فإن السيليكون يحمل صفات لا فلزية على الرغم من انه يظهر بعض الصفات الفلزية أيضاً اما الجرمانيوم فثبه فلز ولكنه اقرب إلى الفلزات من كونه عنصراً لا فلزياً ويكون كل من القصدير والرصاص فلزات حقيقية ، وبطبيعة الحال أن هذا تغير من الصفات اللافلزية إلى الفلزية .

بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة الرابعة

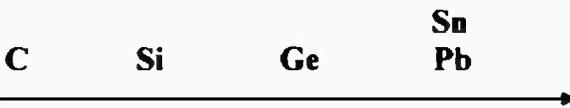
| Pb                                 | Sn                          | Ge                          | Si                  | C                   | العنصر<br>الصفة                          |
|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|
| II, IV                             | II, IV                      | II, IV                      | II, IV              | IV                  | حالة الأكسدة                             |
| [X]<br>$4f^{14}.5d^{10}.6s^2.6p^2$ | [Kr]<br>$4d^{10}.5s^2.5p^2$ | [Ar]<br>$3d^{10}.4s^2.4p^2$ | [Ne]<br>$3s^2.3p^2$ | [He]<br>$2s^2.2p^2$ | التركيب الإلكتروني                       |
| 14                                 | 40                          | 7                           | 277200              | 320                 | وجوده في القشرة الأرضية<br>جزء لكل مليون |
| 6,4                                | 6,4                         | 6,4                         | 6,4                 | 1,2,3,4             | الأرقام التنسيقية                        |
| 1.46                               | 1.40                        | 1.22                        | 1.17                | 0.77                | نصف القطر التساهمي                       |
| 327                                | 232                         | 949                         | 1420                | 3930                | درجة الانصهار                            |
| 1.8                                | 1.8                         | 1.8                         | 1.8                 | 2.5                 | السالبية الكهربية                        |
| 715                                | 707                         | 760                         | 786                 | 1086                | طاقة التأين الأول                        |
| 1449                               | 1409                        | 1534                        | 1573                | 2354                | طاقة التأين الثاني                       |
| 3087                               | 2943                        | 3300                        | 3232                | 4622                | طاقة التأين الثالث                       |
| 4081                               | 3821                        | 4409                        | 4351                | 6223                | طاقة التأين الرابع                       |

ومن الملاحظ أن زيادة العدد الذري والوزن الذري لهذه العناصر يصحبه زيادة في الكثافة والحجم الذري في حين نلاحظ نقصانا في درجات الانصهار وكذلك في درجات الغليان والتسامي وهو ما يفسر قوة الترابط بين الذرات في الحالة الصلبة لهذه العناصر والترتيب الإلكتروني لذرة الكربون في حالتها المستقرة  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  فهذا يوضح أن أعلى عدد من الذرات التي يمكن أن ترتبط بذرة الكربون هو أربع حيث يكون لتجهين ذرة الكربون المركزية  $sp^3$  وهو يحدد طبيعة المركبات - التي غالبيتها عضوية - والصفات الكيميائية للكربون في حين نجد السليكون الذي تحوى ذرته على

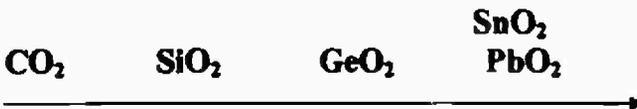
مدارات 3d الفارغة يكون مركبات مختلفة يرتبط باكثر من اربع ذرات كما هو الحال في ايون Si I لأن السليكون يستعمل المدارات المهجنة  $sp^3 d^2$ .

وتري أن الأغلفة الخارجية كما هو واضح من الترتيب الالكتروني لعناصر هذه المجموعة نصف مملوءه وبذا فإن اكتساب اربعة الكترونات من قبل ذرة واحدة للوصول للترتيب الالكتروني للغاز النبيل غير ممكن وفيما عدا الكاربون في الكاربيدات الايونية للغلزات الكهروموجبة القوية غير المحتمل تكوين مركبات تكون في حالة التأكسد للعنصر وتتكون بدلا عن ذلك اربع روابط تساهمية في الهيدريدات  $X H_4$  والكلوريدات الرباعية  $XCl_4$  والتي توجد في العناصر الخمسة وهذا النوع من الرابطة هو الغالب في كيمياء الكاربون اما بالنسبة للعناصر الأثقل يجب أخذ تكوين الايونات الموجبة بنظر الاعتبار .

كما أن تأثير زيادة العدد الذري في المجموعة يلاحظ في نقصان جهد التأين ما عدا حالة الرصاص وبطبيعة الحال كما تقدم أن ذلك التغيير يؤثر في تغيير الخواص الفيزيائية وكذلك الكيميائية لعناصر هذه المجموعة فإن التغيير من الصفات اللافلزية إلى الصفات الفلزية يتضح في كثير من الخواص التي مر ذكرها وكذلك في طبيعة المركبات ، أن اكاسيد هذه العناصر تتغير من الطبيعة الحامضية إلى الطبيعة القاعدية .



زيادة في الخصائص الفلزية



كذلك يتوضح هذا التغير في العدد الذري الذى يصحبه ميل العناصر للتفاعل مع اللافلزات لتكوين مركبات الكلورا اكثر ثباتا فى حين يقل ثبات المركبات الهيدروجينية .



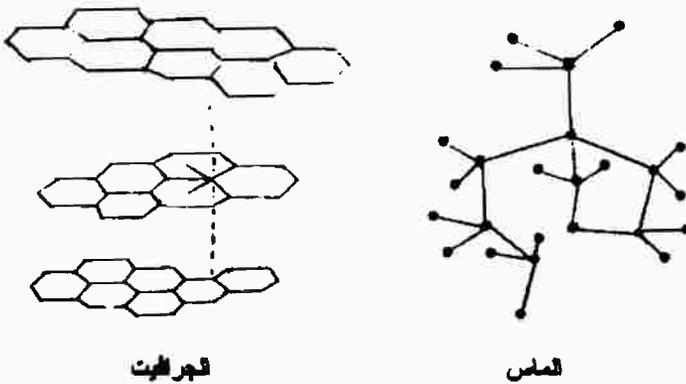
والعناصر الكربون وهو أول عناصر المجموعة نظيرين فى الطبيعة الأول  $^{12}\text{C}$  ونسبة وجوده % 98 - 89 والنظير الأخر  $^{13}\text{C}$  ويوجد بنسبة 11% وللنظير الأخير برم نووى يجعله ذا أهمية لمعرفة تركيب وترباط الكربون فى مركباته باستخدام طريقة الرنين المغناطيس النووى (NMR) وهذه الطريقة اصعب من تلك الطريقة التى يستخدم فيها H لأن فترة الاسترخاء قصيرة وكذلك فإن هذه القياسات التى تعتمد على وجود  $^{13}\text{C}$  تتطلب تراكيز عالية بالنظر لوجوده فى المركبات بنسبة ضئيلة .

وهناك نظير مشع للكربون هو  $^{14}\text{C}$  ولأن هذا العنصر المشع يوجد فى الجو على شكل ثنائى اوكسيد الكربون يمتص من قبل الأحياء وهذا فهو يدخل فى المركبات العضوية ، ونجد أن عنصر الكربون لما يتوضح فى الجدول التالى يوجد بصورتين مختلفتين هما الماس والجرافيت ويوجد القصدير فى اكثر من صورة واحدة .

| الماس | الجرافيت | الصفات  |
|-------|----------|---|
| رباعي | طبقي     | التركيب   |
| 3.51  | 2.25     | الكثافة جم / سم <sup>3</sup>  |
| 0.692 | 0        | حرارة التكوين $\Delta H^\circ_f$ ( كيلو سعر / مول ) فى درجة 25 م جو |
| -     | 171.7    | حرارة التبخر $\Delta H_{\text{vap}} 300 \text{ K}$ كيلو سعر / مول   |

ووجد أن الماس عديم اللون تترتب كل ذرة كربون فيه بشكل رباعي السطوح كنتيجة لأستخدامها اوربیتالات  $sp^3$  المتهجنة في تكوين اربع روابط مع اربع ذرات كربون ويساوى البعد بين كل ذرتى كربون 1.54 انجستروم حيث ترتبط هذه الذرات مع بعضها ارتباطا تساهميا بواسطة ازواج الالكترونات التى تمثل المدارات الجزيئية المتكونة من تداخل المدارات الهجينة  $sp^3$  لذرات انكربون .

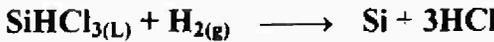
وان هذا التركيب الرباعي السطوح ذو الأبعاد الثلاثة يعطى صلابة كبيرة للماس وهو أصلد مادة معروفة ولأن كسر الروابط التساهمية القوية فى الاتجاهات الثلاثة فى الماس يتطلب طاقة عالية لذلك فان درجة انصهار الماس عالية جدا وتساوى 3600 درجة مئوية اما الجرافيت فان تركيبه يكون على شكل طبقات متبلمرة كما فى الشكل التالى وتكون ذرات الكاربون فيه مرتبطة بذرتين حيث تكون أشبه بنظام حلقات بنزينية مندمجة ببعضها وترتبط هذه الطبقات مع بعضها بتأثير قوى فاندرفال الضعيفة وهذا مايفسر كون البعد بين الطبقات حوالى 3.35 انجستروم .



وكذلك يوضح أن كثافة الجرافيت تقل كثيرا عن كثافة الماس لاذى تكون ذرات الكاربون فيه متقاربة لما سبب ثباته فمرجهه إلى تكوين الروابط المضاعفة وان الجرافيت هش ويتكسر بسهولة بسبب ضعف الترابط للمذكور بين الطبقات وهذا ايضا

يوضح خاصية الدهان الموجودة في الجرافيت بينما يكون للماس خاصية المواد الكاشفة وان الجرافيت موصل للتيار الكهربائي ولذلك يستعمل في صنع الاقطاب ويرجع سبب توصيله للكهربائية إلى تكوين الكترولن التكافؤ الرابع للروابط البنائية المتحركة الذى لا يدخل فى تكوين للروابط الهجينة  $Sp^2$  بما يودى لنقل التيار الكهربائى .

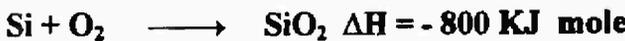
والعنصر الثانى فى المجموعة وهو السليكون حوالى 28% من القشرة الأرضية التى تكون فى الغالب على شكل سليكات أو الرمل  $SiO_2$  والكوارتز والسليكون صلب رمادى متبلور ويحضر تجاريا من تسخين السليكا مع الكربون أو كارييد السليكون فى فرن كهربائى والسليكون المتبلور يحضر من اختزال رابع كلوريد السليكون مع الهيدروجين فى انبوبة ساخنة ويكون للسليكون المتبلور تركيب الماء كما يحضر من اختزال ثلاثى كلوريد السيلانى مع الهيدروجين بدرجات حرارة عالية كما يلى :



ومن تسخين رباعى كلوريد السليكون مع لزنك فى جو خامل كما يلى :



وعند تنقيته يستعمل فى صناعة الترانزسترات ويتحد السليكون مع كثير من الفلزات مكونا السيلسيديات ويدخل كمزبل للأوكسجين وصنع السبائك وخاصة الحديد المقاوم للأحماض والسليكون اكثر فعالية من الكربون وهو يحترق فى الأوكسجين فى درجة 67 OK حيث يكون للتفاعل محرراً للحرارة .



ويلى السليكون عنصر الجرمانيوم وهو اقل العناصر وجود وللجرمانيوم النقى أهمية مماثلة للسليكون حيث يدخل فى صناعة الترانزسترات واتصاف الموصلات ويحضر تجاريا من إختزال لوكسيده  $Ge_2O_3$  وقابلة الايصالات الكهربائية للجرمانيوم يمكن زيادتها بمعاملة مع آثار من عناصر المجموعة الثالثة والخامسة وذلك لأن الايصالية الكهربائية فى بلورة من الجرمانيوم تحتوى على شوائب من المجموعة الثالثة تزداد باتجاه بلورة اخرى للجرمانيوم تحتوى على شوائب من عناصر المجموعة الخامسة ويستعمل هذا النوع من البلورات لتحويل الكهربائية المستمرة AC إلى كهربائية متقطعة DC .

ويحضر كل من القصدير والرصاص من خاماتهما بتحميص الاكاسيد ويعقب ذلك اختزالها بواسطة الكربون وتستعمل طرق التحليل الكهربائى لتتقىة هذه الفلزات كما يوجد القصدير فى ثلاث صور ويمكن الحصول على هذه الصور الواحدة من الأخرى حيث أن القصدير الرمادى Sn- ألفا تكون كثافته فى درجة 20 ° (5.75) وله تركيب الماس فعند تسخينه فى درجة  $13.2^{\circ}C$  يعطى القصدير الأبيض  $\beta - Sn$  وتكون كثافته فى نفس الدرجة 7.31 جم/سم وعند تسخين الأخير فى درجة  $161^{\circ}C$  نحصل على القصدير الذى يكون تركيبه معيبا وينصهر فى درجة  $232^{\circ}C$  .

كما أن للرصاص شكلا مكعبا قريبا وهذا يوضح التغير فى تركيب العناصر من التحول من اللانلزات إلى الفلزات ويظهر هذا فى كثير من تفاعلات هذه العناصر لذا فان الجرمانيوم يتفاعل مع حامص النتريك والكبريتيك المركزين ويتفاعل كل من القصدير والرصاص مع الفلويات ليعطى القصديرات والرصاص أن عدم تفاعل الرصاص ومركباته يجعله فلزا واقيا .

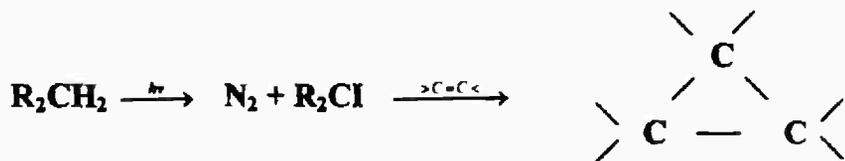
ونجد أن ظاهرة التسلسلية Catenation وهى ميل هذه العناصر للتربط مع نفس ذراتها تتناقص من اعلى للمجموعة إلى اسفلها كما هو واضح فى الجدول التالى حيث تبين طاقات الروابط للذرات المتماثلة E - E وكذلك باتحادهما مع عناصر

أخرى كالأوكسجين E - O حيث يتوضح ثبات مركبات السليكون وان هذه القيم لا تعكس التغير التدريجي كما هو الحال في تغير الصفات الأخرى كالحامضية والقاعدية حيث نجد أن CO<sub>2</sub> حامضي بينما يكون SnO<sub>2</sub> امفوتيرى و PbO<sub>2</sub> قاعدى .

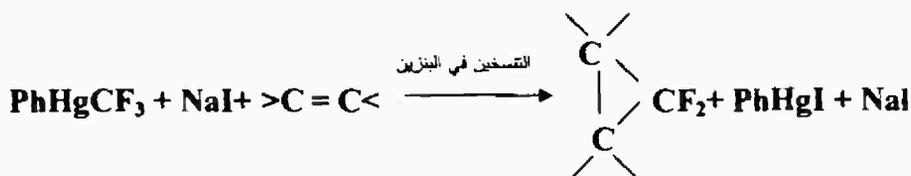
| Sn  | Ge | Si  | C - E | الرابطة |
|-----|----|-----|-------|---------|
| 39  | 45 | 53  | 83    | E - E   |
| -   | -  | 108 | 85    | E - O   |
| 147 | 74 | 76  | 99    | E - H   |
| -   | -  | 54  | 65    | E - S   |
| -   | -  | 135 | 116   | E - F   |
| 76  | 81 | 91  | 81    | E - Cl  |
| 65  | 66 | 74  | 68    | E - Rr  |
| 65  | 51 | 51  | 51    | E - I   |

### المركبات ثنائية التكافؤ في المجموعة :

تعد حالة تأكسد الكربون في أول أكسيد الكربون على الرغم من انه يستعمل أكثر من الكترولنين للتكافؤ C=O وأن اهم مركبات الكربون التى يكون التكافؤ فيها ثنائيا هي الكربينات CR . Carbenes ويمكن الحصول على الكربينات بصورة عامة من التحلل الضوئى لثنائى ايزوالكانات وحيث أن الكاربين الحر لا يمكن الحصول عليه فانها تتفاعل مع مادة مثبته كالاولفين كما يلي :



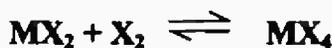
ويمكن الحصول على هاليدات الكاربين من مركبات الزئبق العضوية وبتفاعلها مع يوريد الصوديوم ووجود مادة مثبتة كأولفين كما هو الحال في التفاعل السابق كما يلي :



وهناك القليل من مركبات السليكون التي يظهر فيها التكافؤ ثنائيا كما يتضح في الصيغة العامة  $\text{SiX}_2$ .

ووجد أن الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه المجموعة  $ns^2np^2$  يسمح بتكوين هجائن  $sp$  التي تؤدي إلى تكوين روابط رباعية ولكن مع هذا الميل في عناصر المجموعة لتكوين هجائن  $sp^3$  فإن هنا ميلا لتكوين أيون الزوج الخامل محل ذلك وفي أكثر املاح الرصاص الثابتة فإن الرصاص يحتفظ بزوج الإلكترونات  $ns^2$  في السبب الإلكتروني ويظهر كأيونات  $pd^{+2}$  وحيث أن السالبية قليلة في العناصر فإن الروابط تكون ذات خاصية أيونية قوية .

وان أيون  $Pb^{+2}$  معروف في كبريتيد الرصاص  $PbS$  حيث له نصف القطر الأيوني الذي يختلف عن نصف القطر التساهمي وفي حالة التأكسد الثنائية للقصدير تكون طبيعة الروابط في الغالب تساهمية وبصورة عامة في التفاعل الآتي :



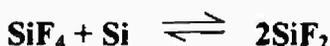
تتناقص طاقات الروابط بحيث تصبح الطاقة صغيرة مما يجعل الطاقة اللازمة لتكوين  $\text{MX}_2$  قليلة جدا أو عندما تصبح هذه المركبات أكثر ثباتا وفي التفاعلات الآتية يتبين سهولة إضافة الكلور إلى ثنائي كلوريدات عناصر المجموعة الرابعة كما يلي :



في هذه الدرجة يكون التفاعل سريعاً في حين يكون التفاعل بطيئاً في الحالة الآتية :



ولا يتكون رابع كلوريد الرصاص  $\text{PbCl}_4$  إلى في ظروف شديدة حيث أن رابع كلوريد الرصاص يتجزأ في درجات الحرارة المنخفضة في حين لم يحمصر  $\text{PbBr}_4$  ،  $\text{PbI}_4$  وتبين أن مركبات السليكون الثنائية غير ثابتة حرارياً في الظروف الاعتيادية ومن بين هذه المركبات التي تم عزلها  $\text{SiF}_2$  ،  $\text{SiS}$  ،  $\text{SiH}_2$  ،  $\text{SiCl}_2$  يتكون كلوريد السليكون في ضغط منخفض ودرجة حرارة عالية 1100 كما في التفاعل الآتي :



وهذا المركب دايا مغناطيسي وله شكل منحنى - زاوية الانحناء تساوي 101 وهو ثابت لدقائق تحت ضغط  $10^{-4}$  سم ، تكون هاليدات الجرمانيوم ثابتة أكثر من هاليدات السليكون حيث نجد أن فلوريد الجرمانيوم  $\text{GeF}_3$  هو مادة صلبة بيضاء درجة انصهارها (111) تتكون من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع الجرمانيوم في درجة 200 أو من تفاعل الجرمانيوم مع  $\text{GeF}_4$  في درجة 100 ° .

ويمكن الحصول على هاليدات القصدير مثل كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_2$  وفلوريد القصدير  $\text{SnF}_2$  من تسخين القصدير مع غازي كلوريد الهيدروجين أو فلوريد الهيدروجين ويستعمل فلوريد القصدير في معاجين الأسنان كمصدر لأيونات  $\text{F}^-$  ينوب كلا الهاليدين في محاليل حاوية على أيونات الهاليد كما في التفاعل الآتي :



وجميع محاليل القصدير الحاوية على القصدير الثنائي تتأكسد بالأوكسجين ويستعمل محلول القصدير الثنائي كعامل مختزل .

وتعمل مركبات الرصاص الثنائية أكثر مركبات المجموعة نباتا وهى ذات طبيعة ايونية وان أكثر املاح الرصاص قليلة الذوبان مثل  $PbCl_2$  و  $PbF_2$  أو عديمة الذوبان فى الماء كما نرى فى كبريتات الرصاص  $PbSO_4$  و  $PbCrO_4$  وعلى العكس فى هاليدات القصدير فان هاليدات الرصاص تكون لا مائية كما وان ايون  $Pb^{+2}$  يتحلل فى الماء كما يلى :

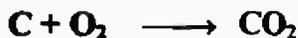


### اكاسيد الكربون :-

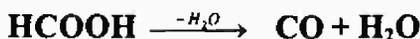
أن احادى اوكسيد الكربون CO يتناظر مع المجاميع No , CN من حيث رتبة الرابطة .



وتعد جميعها لجندات احادية **Monocentate** واهية لازواج الالكترونات عند تكوين المعقدات الفلزية يشتغل احادى اوكسيد الكربون وبذلك يعد جزءا من مصادر الوقود كغاز الماء كما يستخدم عاملا مختزلا قويا ويحضر من حرق للكربون فى حيز محدود من الهواء وناتجا لعملية اختزال ثنائى اوكسيد للكربون كما يلى :



ويحضر في المعمل من تأثير حامض الكبريتيك المركز على حامض الفورميك :



ويستعمل احادى اوكسيد الكاربون بصورة واسعة لازالة الأوكسجين من اكاسيد الفلزات فى درجات الحرارة العالية كما فى التفاعل الآتى :



وهو عديم اللون والرائحة يتحول إلى سائل عند درجة  $190^\circ \text{C}$  وضغط جو واحد ويتحول هذا السائل إلى صلب فى درجة  $205^\circ \text{C}$  ويعد غاز احادى اوكسيد الكاربون قليل الذوبان فى الماء ويتحد مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ليكون فورمات الصوديوم كما فى التفاعل الآتى :



ويتحد احادى اوكسيد الكاربون مع الحديد من الفلزات الانتقالية ليكون كاربونيلات الفلزات حيث تسلك جزيئية احادى اوكسيد الكاربون كليجند واهبة لزوج الالكترونات باعتبارها من قواعد لويس ومن بين كاربونيلات الفلزات المعروفة ذات الصيغة العامة  $\text{M}(\text{CO})_6$  حيث  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}, \text{W}$  وكذلك كاربونيلات الحديد  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  وهناك الحديد من كاربونيلات الفلزات ومشتقاتها الأخرى التى تدخل فيها جزيئية احادى اوكسيد الكاربون كالهاليدات  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  وغيرها ويتحد احادى اوكسيد الكاربون مع غاز الكلور بوجود الضوء أو عامل مساعد كالكاربون المنشط ليكون كلوريد الكاربونيل  $\text{COCl}_2$  المعروف بالفوسجين وهو غاز سام يستعمل فى الحرب العالمية الأولى .

حيث أن غاز احادى اوكسيد الكاربون من الغازات الخطرة وإن وجوده بتركيز واحد فى الهواء يؤدي إلى الموت خلال دقائق . وإن ثنائى اوكسيد الكاربون هو

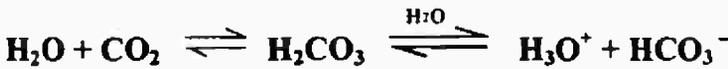
أكثر أكاسيد الكربون ثباتاً ويمكن التعبير عن تركيب جزئية  $\text{CO}_2$  برزونانس الهجانن الآتية :



ويمكن الحصول على الغاز من حرق الكربون في الهواء أو معاملة الكربونات مع الأحماض المخففة كما يلي :



وكذلك ينتج ثنائي أكسيد الكربون من حرق كثير من المركبات العضوية لو تجزأ الكربونات في درجات الحرارة العالية أو عند تخمر السكريات وإن غاز ثنائي أكسيد الكربون غاز عديم اللون والرائحة وهو معتدل الذوبان في الماء مكوناً حامض الكربونيك كما يلي :



وللأغراض التجارية فإن ثنائي أكسيد الكربون موجود بحالته الصلبة ويضاف إلى الأوكسجين كمنشط وإلى مياه المشروبات الغازية يتحد ثنائي أكسيد الكربون مع الفلزات القلوية مكوناً كربوناتها وفي درجات الحرارة العالية يختزل ثنائي أكسيد الكربون إلى أحادي أكسيد الكربون. وهناك أكاسيد أخرى للكربون معروفة هي :  $\text{C}_{12}\text{O}_9, \text{C}_5\text{O}_2, \text{C}_3\text{O}_2$

ووجد أن فوق أكسيد الكربون  $\text{C}_3\text{O}_2$  غاز يتكون من سحب الماء من حامض المالنونيك وهو يسلك كلامتي لهذا الحامض كما يلي :



والجزئية خطية الشكل كما هي موضحة في الرسم التالي :



### الكاربيدات :

هي مركبات بسيطة للكربون مع العناصر الأكثر إيجابية وتحضر من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكربون وفي درجات الحرارة العالية (  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ) وكذلك من اتحاد أكاسيد العناصر أو العناصر مع الهيدروكربونات وفي درجات حرارة عالية ، أما المركبات الناتجة مع عناصر أكثر سلبية من الكربون مثل  $CS_2$  أو  $CO_2$  أو  $CX_4$  فهي تنصنف على أساس كبريتيدات وأكاسيد وهاليدات للكربون ولن الكاربيدات بصورة عامة تصنف إلى كاربيدات أيونية وكاربيدات تساهمية فلزية أو خلالية ويعتمد هذا التقسيم أساساً على نوع الترابط الموجود بين ذرات العناصر المكونة للكربيد .

### أولاً: الكاربيدات الأيونية أو الشبيهة بالأملاح :

تتكون من اتحاد الكربون مع عناصر المجموعة الأولى والثانية والثالثة حيث تكون عناصر هذه المجموعات فلزات ذات إيجابية عالية وإن هذه المركبات توجد على شكل بلورات شفافة في حالتها الصلبة لا توصل كهربائية ويقسم هذا النوع إلى ثلاث فصائل .

وحيث أن كلا من السليكون والبورون يقاربان الكربون من حيث الحجم والسلبية ولذا فإن الرابطة للتساهمية هي الغالبة في تكوين مركباتهما - كما هو الحال في هذه الكاربيدات - لأن الكربورندم  $SiC$  مادة صلبة غير قابلة للصهر ويتكون من اختزال لو أكسيد السليكون مع الكربون في فرن كهربائي وكذلك الحال بالنسبة إلى كاربيد البورون فهو يشابه في صفاته كاربيد السليكون ويحضر من اختزال  $B_2O_3$  من فرن كهربائي .

ويتبين أن كاربيد السليكون له تركيب شبيه بشبكة الماس في حين نراه في كاربيد البورون شبيهاً بتركيب البورون البلوري وكليهما يستعملان كألات كاشطة في حين يستعمل كاربيد البورون للوقاية من الإشعاعات إضافة لذلك .

### ثانياً : الكاربيدات الخالية :

تكون العناصر الانتقالية في المجموعات IVa, Va , VIa كاربيدات من الأنواع MC حيث أن M = (العناصر Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) والنوع الآخر  $M_2C$  حيث أن M = (العناصر V, Mo, W) .

كما أن ذرات الكاربون في هذه الكاربيدات تحتل فجوات تركيب ثماني السطوح في شبكة الفلز المترابطة ولا تؤثر على قابلية التوصيل للفلزات وتكون هذه الكاربيدات ذات درجة انصهار وصلادة عاليتين وتتحلل هذه الكاربيدات في الماء والحامض معطية خليط من الهيدروكاربونات والهيدروجين وبصورة عامة فإن الكاربيدات الخالية يمكن الحصول عليها من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكاربون في درجات حرارة عالية ( $2200^{\circ}C$ ) .

### المركبات الأخرى لعناصر المجموعة :

#### 1- الهيدريدات :

تعرف المركبات الناتجة من اتحاد عناصر المجموعة الرابعة مع الهيدروجين بالهيدريدات وفيما عدا الكاربون فإن عناصر المجموعة هي أقل كهروسالبية من الهيدروجين نفسه .

ولذلك سنتطرق لدراسة هيدريدات عناصر المجموعة مع بيان مقارنة للخصائص الفيزيائية لهيدريداتها ويتضح أن الهيدريدات بصورة عامة ذات طبيعة تساهمية وأن درجات انصهار هذه المركبات وجليانها ذات علاقة بالوزن الجزيئي وأن

الهيدريدات المضاعفة معروفة وتتبع القانون العام  $M_nH_{2n+2}$  الشبيه بالصيغة العامة لسلسلة الميثان وان هذه الهيدريدات معروفة على اساس الميلان والجرمان والقصديران والرصاصان وكذلك عناصر السلاسل غير المشبعة ذات الصيغة الكيميائية  $SiH_2$  و  $GeH_2$  معروفة .

| الصلادة   | درجة الانصهار<br>K . | المقاومة | بنسبة نصف<br>القطر<br>$R_c = R_m$ | الكاربيد          |
|-----------|----------------------|----------|-----------------------------------|-------------------|
| $8^+$     | $3410 \pm 90$        | 105      | 0.53                              | TiC               |
| $8 - g$   | $3805 \pm 125$       | 75       | 0.48                              | ZrC               |
| -         | $4160 \pm 150$       | -        | -                                 | HfC               |
| $g - 10$  | -                    | -        | 0.58                              | VC                |
| $g^+$     | $3770 \pm 125$       | 74       | 0.53                              | NbC               |
| $g^+$     | $4150 \pm 150$       | 30       | 0.53                              | TaC               |
| $7 - 8$   | $2965 \pm 150$       | -        | 0.56                              | MoC               |
| $7 - g^+$ | $3960 \pm 50$        | -        | -                                 | Mo <sub>2</sub> C |
| $g^+$     | $3140 \pm 50$        | -        | 0.55                              | WC                |
| $g - 10$  | $3130 \pm 50$        | -        | -                                 | W <sub>2</sub> C  |
| -         | 4205                 | -        | -                                 | 4TaC:1ZrC         |
| -         | 4215                 | -        | -                                 | 4215              |

والكاربيدات تكون متشابهة بصورة عامة وهي عند تفاعلها مع الماء أو الاحماض المخففة اما أن تعطى الهيدروكربونات البسيطة (كاربيد المنجنيز  $Mn_3C$  يعطى للميثان والهيدروجين ) أو أن تعطى خلطيا من الهيدروكربونات مثل الميثان والاثلين والايثان .

## السلايين : Saline -

أن السلايين  $\text{SiH}_4$  يحضر من تسخين ثاني اوكسيد السليكون مع هايدريد ليثيوم المنيوم  $\text{LiAlH}_4$  فى درجة (  $150 - 170^\circ \text{C}$  ) ويحضر بكميات كبيرة من اختزال ثانى اوكسيد السليكون أو سليكات الفلزات القلوية بواسطة منصهر كلوريد الصوديوم وكلوريد الألمنيوم المحتوى على الألمنيوم والهيدروجين عند ضغط 400 جو ودرجة 175 درجة وان السلايين  $\text{SiH}$  أو  $\text{Si}_2\text{H}$  يكونان ثابتين فى درجة حرارة  $25^\circ \text{C}$  ولكن السلايانات الأخرى تكون غير ثابتة حيث أن السلايانات تشتعل مباشرة فى الهواء معطية ثانى اوكسيد السليكون .



وعلى الرغم من أن السلايانات ثابتة غير أنها تتحلل مائيا ببطء كالاتى :



ويتفاعل السلايانات مع الهالوجينات بشدة محدثة انفجارا فى درجة  $25^\circ \text{C}$  ولكن التحكم بالتفاعل يمكن أن يؤدي إلى احلال الهالوجينات محل الهيدروجين وبوجود  $\text{AlX}_3$  نحصل على الهالوسلايين مثل  $\text{SiHCl}_3$  و  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  و  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  والكالسيوم  $\text{CaSi}$  مع الكحول المثلى المشبع بكلوريد الهيدروجين أن ناتج التفاعل مادة صلبة تشتعل أنيا فى الهواء وتتفاعل مع الأحماض معطية ثنائى اوكسيد السليكون والهيدروجين .

كما يحضر الجرمان بصيغها  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  جميعها من تأثير هايدريد الليثيوم الامنيوم  $\text{LiAlH}_4$  على اوكسيد الجرمانيوم  $\text{GeO}_2$  أو باضفة هايدريد البورون للصوديوم  $\text{NaBH}_4$  مع اوكسيد الجرمانيوم  $\text{GeO}_2$  فى محلول حامضى والجرمانات لقل مقاومة من السلايانات على الرغم من انها تتأكسد بسهولة وبازدياد الوزن الجزيئى وعلى عكس السلايانات لا تتفاعل مع الماء فلا يتحلل احادى للجرمان

حتى من محيط قاعدى نسبة 33% ولكن ثنائى الجرمان يحرر الهيدروجين تحت نفس الظروف وتتجزء الجرمانات بالتسخين معطية الجرمانيوم وغاز الهيدروجين .

ولقد تم تحضير عدد من الهالوجرمان وكذلك مشتقات عضوية وهى مشابهة لمركبات الهالوسلايان من حيث خواصها وطرق تحضيرها ويعد  $(\text{GeH}_2)_7$  صلبا اصفر غير متطاير ويحضر من معاملة جرمانيد الكالسيوم مع محلول مائى لكلوريد الهيدروجين وعند معاملة  $(\text{GeH}_2)$  مع البروم يتكون رابع بروميد الجرمانيوم وبروميد الهيدروجين .

ويكون القصدير والرصاص هيدريدات بسيطة ذات الصيغة العامة  $\text{MH}_4$  التى تبدو اقل ثباتا تجاه الحرارة من هيدريدات السليكون والكربون حيث يتحلل القصديران  $\text{SnH}_4$  بدرجة 150 درجة مئوية والرصاصان بدرجة 5 درجة مئوية ويمكن الحصول على القصديران من معاملة  $\text{SnCl}_4$  مع  $\text{Li Al H}_4$  فى سائل الايثر وتحت درجة حرارة 30- وهو يتجزأ بسرعة عند رفع درجة الحرارة إلى الصفر . كما أن  $\text{SnH}_4$  يتأكسد بسهولة ولذلك يستعمل لاختزال المركبات العضوية على سبيل المثال  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  يختزل إلى  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  وإلى  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  .

كما أن الرصاصان (البلمان **Plumbane**) يتكون بكميات قليلة من التحلل المائى لسبيكة **Pb - Mg** بواسطة محلول حامض مخفف يتحد الهيدروجين الذرى مع الرصاص ليعطى المركب المتطاير بوجود للكربون فقط.

### الهاليدات :-

أن لكثير هاليدات عناصر المجموعة ثيوعا هى الأنواع التى صيغتها  $\text{MX}_4$  أما ثنائى الهاليدات  $\text{MX}_2$  فهى ليونية وغير موجودة فى حالة للكربون والسليكون كما هو متوقع وتكون ليونية فى حين يكون رباعى الهاليدات تساهمية أما الأنواع الأخرى فهى الهاليدات المختلطة مثل :

## رباعي الهاليدات : $\text{SiCl}_4$ - $\text{SiFCl}_3$ :-

وانصهار اهم هاليدات هذا النوع موضحة في الجدول التالي ومن ملاحظة درجات غليان وانصهار الهاليدات نجد أن رباعي فلوريد القصدير يتسامى في درجة حرارة عالية كما يشير لكونه ايونيا . لما رباعي كلوريد السليكون فهو اكثر تطايرا من رباعي كلوريد الكربون كما هو في بقية الهاليدات ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن زيادة الحجم الجزيئي عند الانتقال من الكربون إلى السليكون .

| Pb     | Sn     | Ge     | Si     | C     |  |
|--------|--------|--------|--------|-------|--|
|        |        |        |        |       | <u>رباعي الفلوريدات</u>                  |
| -      | -      | -15    | -90.2  | -185  | درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$         |
| -      | 705    | -37.4  | -95.7  | -128  | درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$          |
|        | (subl) | (subl) | (subl) |       |  |
|        |        |        |        |       | <u>رباعي الكلوريدات</u>                  |
| -15    | -36.2  | -49.5  | - 70.4 | -22.9 | درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$         |
| Ca.150 | 114.1  | 86.5   | 57.0   | 76.4  | درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$          |
| -      | 117.6  | 114.5  | 115.4  | 97.1  | الحجم الجزيئي في $25^{\circ}\text{C}$ ML |
| 2.43   | 2.30   | 2.08   | 2.00   | 1.76  | M - Cl distance , A                      |
|        |        |        |        |       | <u>رباعي البروميدات</u>                  |
| -      | 33.0   | 26.1   | 5.2    | 93.7  | درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$         |
| -      | 302.3  | 186.5  | 154.6  | dec.  | درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$          |
| -      | 130.6  | 126.0  | 126.5  | -     | الحجم الجزيئي في $25^{\circ}\text{C}$ ML |
| -      | 2.44   | 2.29   | 2.14   | 1.94  | M - Br distance , A                      |
|        |        |        |        |       | <u>رباعي اليوديدات</u>                   |
| -      | 1444.5 | 144    | 123.0  | 171.0 | درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$         |
| -      | 346    | Ca.348 | 290    | dec.  | درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$          |
| -      | 2.64   | 2.50   | 2.43   | 2.15  | M - I distance , A                       |

ويعزى عدم ثبات رباعى بروميد ورباعى يويد الكاربون إلى تجمع ذرات الهالوجين الكبيرة حول ذرة الكاربون الصغيرة وأن جميع رباعى هاليدات عناصر المجموعة لها شكل رباعى السطوح وأن طول الرابطة فى أغلب الحالات أقل من مجموعة انصاف اقطار الذرات تحلل جميع هذه الهاليدات فيما عدا هاليدات الكاربون كما فى المعادلة الآتية :



ووجد أن مقاومة هاليدات الكاربون للتحلل المائى ربما يعود إلى طبيعة هذه المركبات ذات الترابط التساهمى تتحلل مائيا حين تتحلل مائيا هاليدات السليكون ويزداد التحلل المائى لبقيّة الهاليدات مع زيادة انخفاض جهد تأين عناصر المجموعة وفى الوقت الذى نجد فيه رباعى فلوريد الكاربون والسليكون غازات تكون  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  سوائل اما  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{Cl}_4$  هى مواد صلبة ، كما يحضر رباعى كلوريد الكاربون من امرار غاز الكلور فى ثانى كبريتد الكاربون بوجود آثار من اليود .



ويحضر رباعى فلوريد السيلكون من معاملة فلوريد الكالسيوم والسيلكا مع حامض الكبريتيك المركز كما يلى :



أما رباعى هاليدات الجرمانيوم والتصدير فتحضر من تأثير الهالوجين من العنصر وتحضر رباعى فلورايدت الجرمانيوم والتصدير كالاتى :



ويحضر رباعي فلوريد وكلوريد الرصاص من أكسدة ثنائي الهاليد مع الهالوجين وفي درجات معتدلة وذلك لأن الرباعي هاليدات الرصاص تتجزأ بالحرارة :

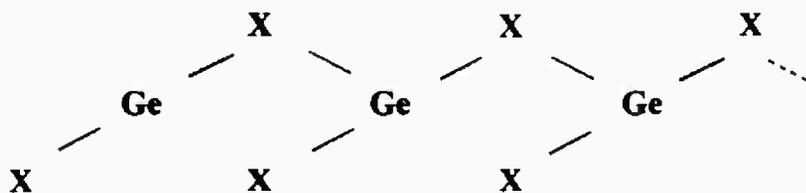


ولقد أمكن الحصول على رباعي هاليد القصدير المتيو  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  عند إضافة كمية قليلة من الماء إلى  $\text{SnCl}_4$  أن الطبيعة الأيونية لهذه المادة المتبلورة مقارنة مع  $\text{SnCl}_4$  يمكن أن يعود إلى تناسق جزيئات الماء حول القصدير  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$  .

### ثنائي الهاليدات :-

ثنائي الهاليدات يغلب عليها الطابع الأيوني تحضر ثنائي هاليدات الجرمانيوم من امرار بخار رابع هاليد الجرمانيوم فوق الجرمانيوم المسخن ويحضر بنفس الطريقة  $\text{SiCl}_2$  وفي درجات حرارة عالية أن الكربون لا يكون ثنائي الهاليدات ولكنه يكون اوكسي ثنائي الهاليد مثل  $\text{COCl}_2$  كما في الجدول التالي نرى أن درجات غليان وانصهار هذه الهاليدات عالية مقارنة برابع الهاليدات التي مر ذكرها وهذا يفسر كون هذه الهاليدات ذات طبيعة أيونية .

كما أن قابلية ذوبان هذه الهاليدات تقل بزيادة حجم الأيون الفلزى أو أيون الهاليد . يتحد ثنائي هاليد الجرمانيوم مع أيون الهاليد ليعطى الفضائل من نوع  $\text{GeX}_3$  ولكن الميل لتكوين هذه الفضائل يقل كلما لتجهنا إلى الأسفل من القصدير والى الرصاص ثنائي هاليدات الجرمانيوم تركيب متبلر يشغل فيه الهالوجين مواقع جسمية كما يلي .



ووجد أن ثنائي هاليدات القصدير والرصاص في الحالة البخارية تكون احادية الجزيئية ( غير متبلرة ) وأن ثنائي فلوريد الرصاص القيل النوبان في الماء البارد ترسيبه من معاملة نترات الرصاص مع حامض الهيدروفلوريك كما يلي :



| Pb   | Sn   | Ge   |                         |
|------|------|------|-------------------------|
|      |      |      | <u>ثنائي الفلوريدات</u> |
| 818  | -    | -    | درجة الانصهار °C        |
| 1285 | -    | -    | درجة الغليان °C         |
|      |      |      | <u>ثنائي الكاوريدات</u> |
| 298  | 247  |      | درجة الانصهار °C        |
| 954  | 603  | subl | درجة الغليان °C         |
| -    | 2.42 |      | M - Cl distance , A     |
|      |      |      | <u>ثنائي البروميدات</u> |
| 373  | 215  | 122  | درجة الانصهار °C        |
| 916  | 619  | -    | درجة الغليان °C         |
| -    | 2.55 | -    | M - Br distance , A     |
|      |      |      | <u>ثنائي اليوديدات</u>  |
| 412  | 32 d | -    | درجة الانصهار °C        |
| -    | 720  | -    | درجة الغليان °C         |
| -    | 2.73 | 2.94 | M - I distance , A      |

### السليكات :-

تصنف السليكات بصورة عامة إلى السليكات الذاتية والتي تشمل سليكات الفلزات القلوية إلى سليكات الفلزات الأخرى وتكون غير ذاتية وأن سليكات الفلزات

القلوية يمكن الحصول عليها من صهر كاربونات الفلزات القلوية مع ثنائي أوكسيد السليكون تعتمد طبيعة السيليكات الناتجة على نسب المواد الداخلة في التفاعل :



وعادة فإن قيمة  $X$  تتراوح بين 2 - 4

وتبين ان السيليكات المذكورة وخاصة سليكات الصوديوم تتحلل مائياً ونظراً لقاعديتها فإنها تستعمل كعوامل منظفة وفي صناعة المواد اللاصقة أما السيليكات غير الذائبة فهي موجودة بأنواع عديدة في القشرة الأرضية وتعرف بالسيليكات المعدنية بالإضافة إلى أنواع يمكن تحضيرها شبيهة بمركبات الزيولايت والتي تستعمل كمبادلات أيونية .

#### السيليكات الذاتية :-

أن أكثر هذه السيليكات شيوعاً هي سليكات الصوديوم بالإضافة إلى أنواع أخرى من المركبات المتبلورة ومن هذه الأنواع هي سليكات الصوديوم اللامائية  $Na_2SiO_3$  وتعرف بالمتاسيليكات .  $Na_2Si_2O_5$  ثنائى سليكات .  $Na_6Si_2O_7$  أورثو سليكات البيروسيليكات  $Na_6Si_2O_7$  وأن السيليكات فيها نسبة السيلكا إلى الفلز القلوى إلى حدود 2 فإنها تكون ذائبة ولكن السيليكات التي تكون حاوية على نسبة أعلى فإنها تكون محاليل غروية ومعلقة

#### السيليكات المعدنية :-

تكون هذه الأنواع موجودة في القشرة الأرضية وبعض السيليكات لمحضرة كما هو الحال في جميع السيليكات تحتوى على وحدات رباعى  $SiO_4$  وتكون هذه الوحدات منفردة أو تتشارك بذرة لوكسجين في مجاميع صغيرة أو حلقة لو في صفائح غير نهائية أو سلاسل .

## 1. الاورثو سيليكات البسيطة :-

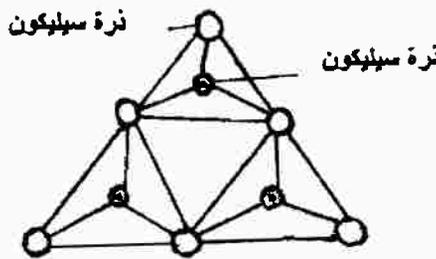
أن هذه الأنواع تحتوى على وحدات  $\text{SiO}_4^{4-}$  وفى هذه المركبات تتناسق ذرات الأوكسجين فى هذه الوحدات مع الكاتيونات وفى الفيناسايت  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  والومابيت ، ولوحظ إن الكاتيونات محاطه بشكل رباعى بأربع ذرات من الأوكسجين وهناك عدد من هذه الأنواع من المركبات  $\text{M}_2\text{SiO}_4$  حيث أن M هو  $\text{Fe}^{+2}\text{Mg}^{+2}$  أو  $\text{Mn}^{+2}$  وفى بعض الكاتيونات يكون العدد التناسقى هو 6 حيث أن أيونات  $\text{SiO}_4^{4-}$  تترتب بحيث أن ست ذرات أوكسجين تكون شكل ثمان .

## 2. السيلكات غير الحلقية :-

وتتكون من اتحاد وحدتين أو أكثر من  $\text{SO}_4$  الرباعية وبالأشتراك فى ذرة أوكسجين ومن هذه الأيونات البايروسيليكات  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  ويكون السيلكات المعروفة الثورقتايت  $(\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}^-)$  والهيممتورفايتا  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

## 3. أيونات السيليكات الحلقية :-

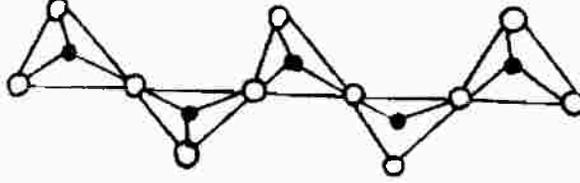
ومن هذه الأيونات المعروفة  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  أن الأيون الأول يكون التيوايت  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  أما الأيون فيكون البريل  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  ويوضح الشكل التالى الأيون  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  :



## الأيونات السالبة السلسلة غير المنتهية

هناك نوعان من هذه المركبات البيروكسيدات والتي تحتوى على سلسلة منفردة

لأيونات  $(\text{SiO}_3)^{2-}$  كما موضحة فى الشكل التالى :



والنوع الآخر **Amphiboles** والتي تحتوى سلاسل مزدوجة والقانون

الكيميائى لأيونات السالبة  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$

## الصفائح اللانهائية للسلاكات :-

عندما تتصل مجموعات  $\text{SiO}_4$  فى شبكة ذات بعدين وبصورة لا نهاية كما هو

موضح فى الشكل التالى فإن القانون الكيميائى للأيون السالب للسلاكات  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$

وكثير من السلاكات لها هذا التركيب التالى :

