

الباب السادس
عناصر المجموعة الرابعة

obeikandi.com

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 التالى بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة .

والملاحظ في عناصر المجموعة أن الصفات اللافلزية في أعلى المجموعة تضاعف 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 فشبّه 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

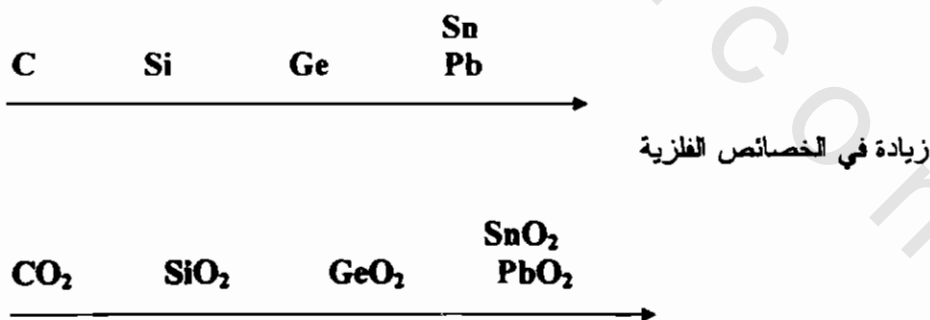
Pb	Sn	Ge	Si	C	العنصر الصفة
II, IV	II, IV	II, IV	II, IV	IV	حالة الأكسدة
[X] $4f^{14}.5d^{10}.6s^2.6p^2$	[Kr] $4d^{10}.5s^2.5p^2$	[Ar] $3d^{10}.4s^2.4p^2$	[Ne] $3s^2.3p^2$	[He] $2s^2.2p^2$	التركيب الإلكتروني
14	40	7	277200	320	وجوده في القشرة الأرضية جزء لكل مليون
6,4	6,4	6,4	6,4	1,2,3,4	الأرقام التنسيقية
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 لذرة الكربون المركزية sp^3 وهو يحدد طبيعة المركبات - التي غالبيتها عضوية - والصفات الكيميائية للكربون في حين نجد السليكون الذي تحوى ذرته على

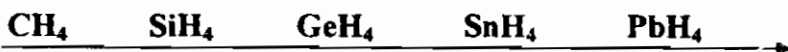
مدارات 3d الفارغة يكون مركبات مختلفة يرتبط باكثر من اربع ذرات كما هو الحال في ايون Si I لأن السليكون يستعمل المدارات المهجنة $sp^3 d^2$.

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 للفلزات 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 $X Cl_4$ 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 أكاسيد هذه العناصر تتغير من الطبيعة الحامضية إلى الطبيعة القاعدية .



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 .



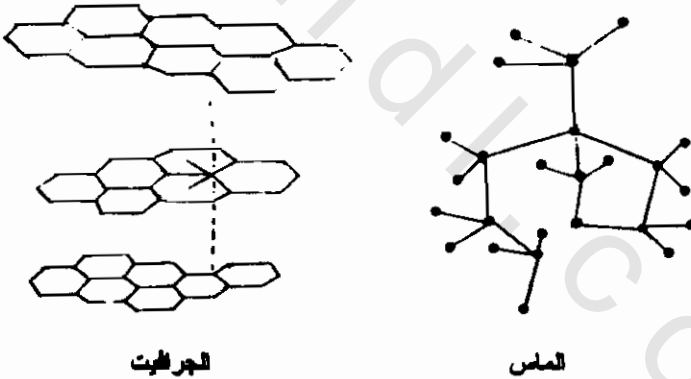
والعناصر الكربون وهو أول عناصر المجموعة نظيرين فى الطبيعة الأول ^{12}C ونسبة وجوده % 98 - 89 والنظير الآخر ^{13}C ويوجد بنسبة 11% وللنظير الأخير برم نووى يجعله ذا أهمية لمعرفة تركيب وترابط الكربون فى مركباته باستخدام طريقة الرنين المغناطيس النووى (NMR) وهذه الطريقة اصعب من تلك الطريقة التى يستخدم فيها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

وهناك نظير مشع للكربون هو ^{14}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 ³
0.692	0	حرارة التكوين ΔH°_f (كيلو سعر / مول) فى درجة 25 م جو
-	171.7	حرارة التبخير $\Delta H_{\text{vap}} 300 \text{ K}$ كيلو سعر / مول

ووجد أن الماس عديم اللون تترتب كل ذرة كربون فيه بشكل رباعي السطوح كنتيجة لأستخدامها اوربتالات 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 .

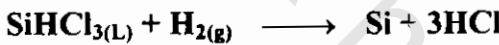
وان هذا التركيب الرباعي السطوح ذو الأبعاد الثلاثة يعطى صلابة كبيرة للماس وهو أصلد مادة معروفة ولأن كسر الروابط التساهمية القوية فى الاتجاهات الثلاثة فى الماس يتطلب طاقة عالية لذلك فان درجة انصهار الماس عالية جدا وتساوى 3600 درجة مئوية اما الجرافيت فان تركيبه يكون على شكل طبقات متبلمرة كما فى الشكل التالى 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 .



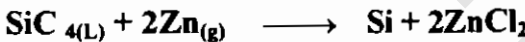
وكذلك يوضح أن كثافة الجرافيت تقل كثيرا عن كثافة الماس الذى تكون ذرات الكاربون فيه متقاربة لما سبب ثباته فمرجهه إلى تكوين للروابط المضاعفة وان الجرافيت هش ويتكسر بسهولة بسبب ضعف الترابط المذكور بين الطبقات وهذا ايضا

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

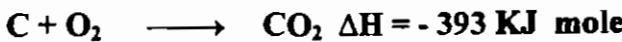
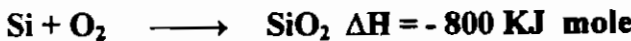
والعنصر الثانى فى المجموعة وهو السليكون حوالى 28% من القشرة الأرضية التى تكون فى الغالب على شكل سليكات أو الرمل SiO_2 والكوارتز والسليكون صلب رمادى متبلور ويحضر تجاريا من تسخين السليكا مع الكربون أو كارييد السليكون فى فرن كهربائى والسليكون المتبلور يحضر من اختزال رابع كلوريد السليكون مع الهيدروجين فى 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 الزنك فى جو خامل كما يلى :



وعند تقنيته 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 وانصاف 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 الأكاسيد ويعقب ذلك إختزالها بواسطة الكربون وتستعمل طرق التحليل الكهربائى لتتقية 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/سم³ 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 فزيا 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 .

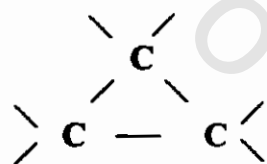
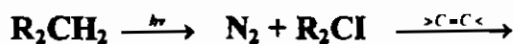
ونجد أن ظاهرة التسلسلية Catenation وهى ميل هذه العناصر للتربط مع نفس ذراتها تتناقص من اعلى للمجموعة إلى اسفلها كما هو واضح فى الجدول التالى حيث تبين طاقات الروابط للذرات المتماثلة E - E وكذلك باتحادهما مع عناصر

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 CO₂ حامضي بينما يكون SnO₂ لمفوتيري و PbO₂ قاعدي .

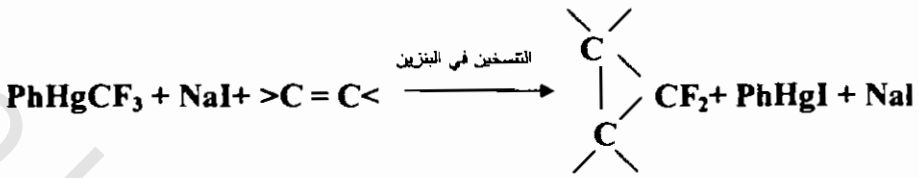
Sn	Ge	Si	C - E	الرابطة
39	45	53	83	E - E
-	-	108	85	E - O
147	74	76	99	E - H
-	-	54	65	E - S
-	-	135	116	E - F
76	81	91	81	E - Cl
65	66	74	68	E - Rr
65	51	51	51	E - I

المركبات ثنائية التكافؤ في المجموعة :

تعد حالة تأكسد الكربون في أول أوكسيد الكربون على الرغم من انه يستعمل أكثر من الكترولين للتكافؤ C=O وأن اهم مركبات الكربون التي يكون التكافؤ فيها ثنائيا هي الكربينات CR . Carbenes ويمكن الحصول على الكربينات بصورة عامة من التحلل الضوئي لثنائي ايزوالكانات وحيث أن الكاربين الحر لا يمكن الحصول عليه فانها تتفاعل مع مادة مثبتة كالأولفين كما يلي :



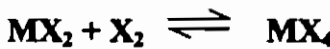
ويمكن الحصول على هاليدات الكاربين من مركبات الزئبق العضوية وبتفاعلها مع يوريد الصوديوم ووجود مادة مثبتة كالأولفين كما هو الحال في التفاعل السابق كما يلي :



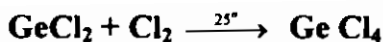
وهناك القليل من مركبات السليكون التي يظهر فيها التكافؤ ثنائيا كما يتضح في الصيغة العامة SiX_2 .

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 اللب الإلكتروني ويظهر كأيونات pd^{+2} وحيث أن السالبية قليلة في العناصر فإن الروابط تكون ذات خاصية أيونية قوية .

وإن 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 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 الأتية :

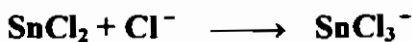
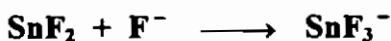


ولا يتكون رابع كلوريد الرصاص PbCl_4 إلى في ظروف شديدة حيث أن رابع كلوريد الرصاص يتجزأ في درجات الحرارة المنخفضة في حين لم يحصر PbBr_4 ، PbI_4 وتبين أن مركبات السليكون الثنائية غير ثابتة حرارياً في الظروف الاعتيادية ومن بين هذه المركبات التي تم عزلها SiF_2 ، SiS ، SiH_2 ، SiCl_2 يتكون كلوريد السليكون في ضغط منخفض ودرجة حرارة عالية 1100 كما في التفاعل الآتي :



وهذا المركب دايا مغناطيسي وله شكل منحنى - زاوية الانحناء تساوى 101 وهو ثابت لدقائق تحت ضغط 10^{-4} سم ، تكون هاليدات الجرمانيوم ثابتة أكثر من هاليدات السليكون حيث نجد أن فلوريد الجرمانيوم GeF_3 هو مادة صلبة بيضاء درجة انصهارها (111) تتكون من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع الجرمانيوم في درجة 200 أو من تفاعل الجرمانيوم مع GeF_4 في درجة 100 ° .

ويمكن الحصول على هاليدات القصدير مثل كلوريد القصدير SnU_2 وفلوريد القصدير SnF_2 من تسخين القصدير مع غازي كلوريد الهيدروجين أو فلوريد الهيدروجين ويستعمل فلوريد القصدير في معاجين الاسنان كمصدر لأيونات 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 أيونية 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 :

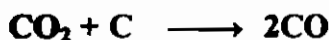
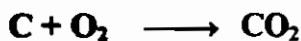


أكاسيد الكربون :-

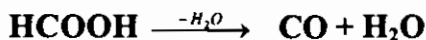
أن احادى اوكسيد الكربون CO يتناظر مع المجاميع No , CN من حيث رتبة الرابطة .



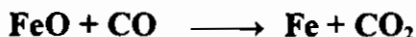
وتعد جميعها لجندات احادية **Monocentate** واهبة لازواج الالكترونات عند تكوين المعقدات الفلزية يشتعل احادى اوكسيد الكربون وبذلك يعد جزءا من مصادر الوقود كغاز للماء كما يستخدم عاملا مختزلا قويا ويحضر من حرق للكربون فى حيز محدود من الهواء وناتجا لعملية اختزال ثنائى اوكسيد للكربون كما يلى :



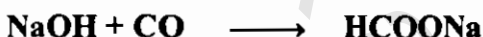
ويحضر في المعمل من تأثير حامض الكبريتيك المركز على حامض الفورميك :



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°C وضغط جو واحد ويتحول هذا السائل إلى صلب فى درجة 205°C ويعد غاز احادى اوكسيد الكاربون قليل الذوبان فى الماء ويتحد مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ليكون فورمات الصوديوم كما فى التفاعل الآتى :



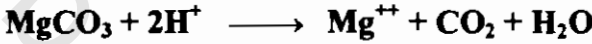
ويتحد احادى اوكسيد الكاربون مع العديد من الفلزات الانتقالية ليكون كاربونيلات الفلزات حيث تسلك جزئية احادى اوكسيد الكاربون كليجند واهبة لزوج الالكترونات باعتبارها من قواعد لويس ومن بين كاربونيلات الفلزات المعروفة ذات الصيغة العامة $\text{M}(\text{CO})_6$ حيث $\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}, \text{W}$ وكذلك كاربونيلات الحديد $\text{Fe}(\text{CO})$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ وهناك العديد من كاربونيلات الفلزات ومشتقاتها الأخرى التى تدخل فيها جزئية 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 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

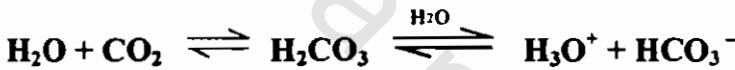
أكثر أكاسيد الكربون ثباتاً ويمكن التعبير عن تركيب جزئية CO_2 برزونانس الهجائن الآتية :



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

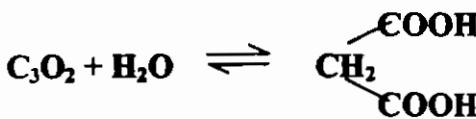


وكذلك ينتج ثنائي أكسيد الكربون من حرق كثير من المركبات العضوية لو تجزأ الكربونات في درجات الحرارة العالية أو عند تخمر السكريات وإن غاز ثنائي أكسيد الكربون غاز عديم اللون والرائحة وهو معتدل الذوبان في الماء مكوناً حامض الكربونيك كما يلي :

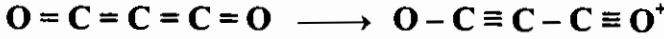


وللأغراض التجارية فإن ثنائي أكسيد الكربون موجود بحالته الصلبة ويضاف إلى الأوكسجين كمنشط وإلى مياه المشروبات الغازية يتحد ثنائي أكسيد الكربون مع الفلزات القلوية مكوناً كربوناتها وفي درجات الحرارة العالية يختزل ثنائي أكسيد الكربون إلى أحادي أكسيد الكربون. وهناك أكاسيد أخرى للكربون معروفة هي : $\text{C}_{12}\text{O}_9,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

ووجد أن فوق أكسيد الكربون C_3O_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 ايجابية وتحضر من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكربون وفي درجات الحرارة العالية ($2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) وكذلك من اتحاد اكاسيد العناصر أو العناصر مع الهيدروكربونات وفي درجات حرارة عالية ، اما المركبات الناتجة مع عناصر اكثر سالبية من الكربون مثل CS_2 أو CO_2 أو CX_3 فهي تنصنف على اساس كبريتيدات واكاسيد وهاليدات للكربون ولن الكاربيدات بصورة عامة تصنف إلى كاربيدات ايونية وكاربيدات تساهمية فلزية أو خلالية ويعتمد هذا التقسيم اساسا على نوع الترابط الموجود بين ذرات العناصر المكونة للكاربيد .

أولاً: الكاربيدات الأيونية أو الشبيهة بالأملاح :

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

وحيث أن كلا من السليكون والبورون يقاربان الكربون من حيث الحجم والسالبية ولذا فان الرابطة التساهمية هي الغالبة في تكوين مركباتهما - كما هو الحال في هذه الكاربيدات - أن الكاربورندم SiC مادة صلبة غير قابلة للصهر ويتكون من اختزال لوكسيد 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 بشبكية 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 الكربون في هذه الكاربيدات تحتل فجوات تركيب ثمانى السطوح في شبكية 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 الهيدروكربونات والهيدروجين وبصورة عامة فإن الكاربيدات الخالية يمكن الحصول عليها من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكربون 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 الكربون فإن عناصر المجموعة هي أقل كهروسالبية من الهيدروجين نفسه .

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

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

الصلادة	درجة الانصهار K .	المقاومة	بنسبة نصف القطر $R_c = R_m$	الكاربيد
8^+	3410 ± 90	105	0.53	TiC
$8 - g$	3805 ± 125	75	0.48	ZrC
-	4160 ± 150	-	-	HfC
$g - 10$	-	-	0.58	VC
g^+	3770 ± 125	74	0.53	NbC
g^+	4150 ± 150	30	0.53	TaC
$7 - 8$	2965 ± 150	-	0.56	MoC
$7 - g^+$	3960 ± 50	-	-	Mo ₂ C
g^+	3140 ± 50	-	0.55	WC
$g - 10$	3130 ± 50	-	-	W ₂ 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 الميثان والهيدروجين) أو أن تعطى خليطا من الهيدروكربونات مثل الميثان والاثلين والايثان .

السلايين : Saline :-

أن السلايين SiH_4 يحضر من تسخين ثاني اوكسيد السليكون مع هايدريد ليثيوم المنيوم 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 SiH أو Si_2H يكونان ثابتين فى درجة حرارة 25°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°C ولكن التحكم بالتفاعل يمكن أن يؤدي إلى احلال الهالوجينات محل الهيدروجين وبوجود AlX_3 نحصل على الهالوسلايين مثل SiHCl_3 و SiH_2Cl_2 و SiH_2Cl و الكالسيوم CaSi مع الكحول الميثيلى المشبع بكلوريد الهيدروجين أن ناتج التفاعل مادة صلبة تشتعل أنيا فى الهواء وتتفاعل مع الأحماض معطية ثنائى اوكسيد السليكون والهيدروجين .

كما يحضر الجرمان بصيغها Ge_2H_6 , Ge_3H_8 جميعها من تأثير هايدريد الليثيوم الامنيوم LiAlH_4 على لوكسيد الجرمانيوم GeO_2 لو باضفة هايدريد البورون للصوديوم NaBH_4 مع لوكسيد الجرمانيوم 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 الجرمان

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 (GeH_2) مع البروم يتكون رابع بروميد الجرمانيوم وبروميد الهيدروجين .

ويكون القصدير والرصاص هيدريدات بسيطة ذات الصيغة العامة MH_4 التى تبدو اقل ثباتا تجاه الحرارة من هيدريدات السليكون والكربون حيث يتحلل القصديران SnH_4 بدرجة 150 درجة مئوية والرصاصان بدرجة 5 درجة مئوية ويمكن الحصول على القصديران من معاملة SnCl_4 مع Li Al H_4 فى سائل الايثر وتحت درجة حرارة -30- وهو يتجزأ بسرعة عند رفع درجة الحرارة إلى الصفر . كما أن 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 $\text{Pb} - \text{Mg}$ بواسطة محلول حامض مخفف يتحد الهيدروجين الذرى مع الرصاص ليعطى المركب المتطاير بوجود الكربون فقط.

الهاليدات :-

أن لكثير هاليدات عناصر المجموعة ثبوعا هى الأنواع التى صيغتها MX_4 أما ثنائى الهاليدات MX_2 فهى ايونية وغير موجودة فى حالة الكربون والسليكون كما هو متوقع وتكون ايونية فى حين يكون رباعى الهاليدات تساهمية أما الأنواع الأخرى فهى الهاليدات المختلطة مثل :

رباعي الهاليدات : SiCl_3 - SiFCl_3 :-

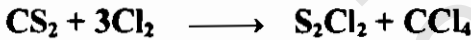
وانصهار اهم هاليدات هذا النوع موضحة في الجدول التالي ومن ملاحظة درجات غليان وانصهار الهاليدات نجد أن رباعي فلوريد القصدير يتسامى في درجة حرارة عالية كما يشير لكونه ايونيا . اما رباعي كلوريد السليكون فهو اكثر تطايرا من رباعي كلوريد الكربون كما هو في بقية الهاليدات ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن زيادة الحجم 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°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°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 الكربون إلى تجمع ذرات الهالوجين الكبيرة حول ذرة الكربون 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 الكربون كما فى المعادلة الآتية :



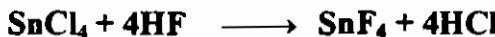
ووجد أن مقاومة هاليدات الكربون للتحلل المائى ربما يعود إلى طبيعة هذه المركبات ذات الترابط التساهمى تتحلل مائيا حين تتحلل مائيا هاليدات السليكون ويزداد التحلل المائى لبقية الهاليدات مع زيادة انخفاض جهد تأين عناصر المجموعة وفى الوقت الذى نجد فيه رباعى فلوريد الكربون والسليكون غازات تكون CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 سوائل اما CBr_4 , Cl_4 هى مواد صلبة ، كما يحضر رباعى كلوريد الكربون من امرار غاز الكلور فى ثانى كبريتد الكربون بوجود آثار من اليود .



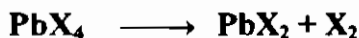
ويحضر رباعى فلوريد السيلكون من معاملة فلوريد الكالسيوم والسيلكا مع حامض الكبريتيك المركز كما يلى :



أما رباعى هاليدات الجرمانيوم والقصدير فتحضر من تأثير الهالوجين من العنصر وتحضر رباعى فلوريدت الجرمانيوم والقصدير كالاتى :



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

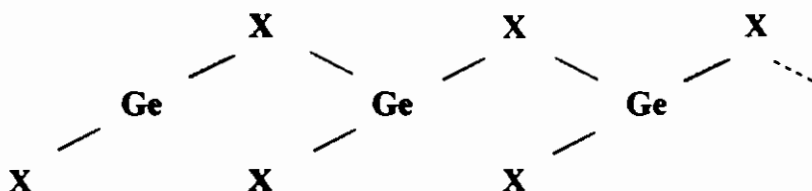


ولقد أمكن الحصول على رباعي هاليد القصدير المتيو $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ عند إضافة كمية قليلة من الماء إلى SnCl_4 أن الطبيعة الأيونية لهذه المادة المتبلورة مقارنة مع SnCl_4 يمكن أن يعود إلى تناسق جزيئات الماء حول القصدير $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$.

ثنائي الهاليدات :-

ثنائي الهاليدات يغلب عليها الطابع الأيوني تحضر ثنائي هاليدات الجرمانيوم من امرار بخار رابع هاليد الجرمانيوم فوق الجرمانيوم المسخن ويحضر بنفس الطريقة SiCl_4 وفي درجات حرارة عالية أن الكربون لا يكون ثنائي الهاليدات ولكنه يكون لوكسي ثنائي الهاليد مثل 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 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 الذوبان 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 كربونات الفلزات القلوية مع ثنائي اوكسيد السليكون تعتمد طبيعة السيليكات الناتجة على نسب المواد الداخلة في التفاعل :



وعادة فإن قيمة X تتراوح بين 2 - 4

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

السيلكات الذاتية :-

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

السيلكات المعدنية :-

تكون هذه الأنواع موجودة في القشرة الأرضية وبعض السيلكات المحضرة كما هو الحال في جميع السيلكات تحتوى على وحدات رباعى SiO_4 وتكون هذه الوحدات منفردة أو تتشارك بذرة لوكسجين في مجاميع صغيرة أو حلقية أو في صفائح غير نهائية أو سلاسل .

1. الأورثو سيليكات البسيطة :-

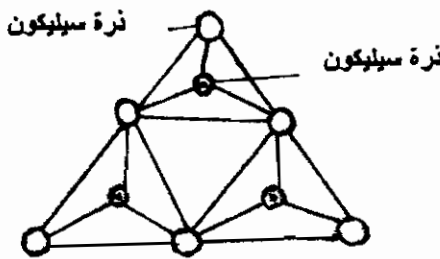
أن هذه الأنواع تحتوى على وحدات SiO_4^{4-} وفى هذه المركبات تتناسق ذرات الأوكسجين فى هذه الوحدات مع الكاتيونات وفى الفيناسايت Be_2SiO_4 والومابيت ، ولوحظ إن الكاتيونات محاطه بشكل رباعى بأربع ذرات من الأوكسجين وهناك عدد من هذه الأنواع من المركبات M_2SiO_4 حيث أن M هو $\text{Fe}^{+2}\text{Mg}^{+2}$ أو Mn^{+2} وفى بعض الكاتيونات يكون العدد التناسقى هو 6 حيث أن أيونات SiO_4^{4-} تترتب بحيث أن ست ذرات أوكسجين تكون شكل ثمان .

2. السيليكات غير الحلقية :-

وتتكون من اتحاد وحدتين أو أكثر من SO_4 الرباعية وبالأشتراك فى ذرة أوكسجين ومن هذه الأيونات البايروسيليكات $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ويكون السيليكات المعروفة الثورقتايت $(\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7)$ والهيممتورفايتا $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

3. أيونات السيليكات الحلقية :-

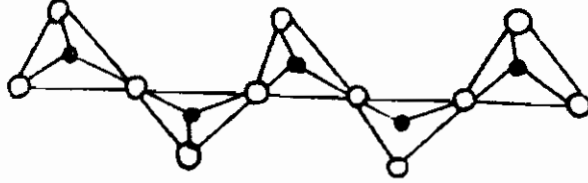
ومن هذه الأيونات المعروفة $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ أن الأيون الأول يكون التيوايت $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ أما الأيون فيكون البريل $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ويوضح الشكل التالى الأيون $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$:



الأيونات السالبة التسلسلية غير المنتهية

هناك نوعان من هذه المركبات البيروكسينات والتي تحتوى على سلسلة منفردة

لأيونات (SiO_3^{2-}) كما موضحة فى الشكل التالى :



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

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

الصفائح اللانهائية للسليكات :-

عندما تتصل مجموعات SiO_4 فى شبكة ذات بعدين وبصورة لا نهاية كما هو

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

وكثير من السليكات لها هذا التركيب التالى :

