الباب التاسع عشر

البورون والسليكون

على الرغم من أن البورون والسليكون يتبعان عائلتين مختلفتين فى الترتيب الدورى (IVA ، IIIA) فانهما يتشابهان كثيراً فى سلوكهما الكيميائى . فالبورون يعتبر عنصر اتصال bridge element لأنه ينتمى إلى إحدى المجموعات من ناحية التكافؤ ولكن خواصة الكيميائية وخواص مركباته تشبه خواص عنصر آخر ، فى المجموعة التى تليه من الترتيب الدورى . ومن الأمثلة الأخرى الليثيوم فله خواص كيميائية تشبه خواص للمغنسيوم وكذلك البريليوم الذى يشبه الألومنيوم فى بعض خواصه ، كما أن الأكسجين يشبه الكلور ، والنتروجين يشبه الكبريت إلى حد ما ، على الرغم من أن علاقة الاتصال ، فى الحالتين الأخيرتين أقل بكثير من الحالات الأخرى السابقة . ويفسر هذا التشابه رغم اختلاف التكافؤ على أساس أن النسبة بين نصف القطر الذرى وشحنة النواء تكون واحدة تقريباً ، وهذا يعنى أن قوة الجذب بين الاليكترونات والنواة تكون متساوية تقريباً .

وبمقارنة بعد خواص البورون بخواص الألومنيوم ، وهو العنصر الذى يليه فى المجموعة IIIA من ناحية ، وخواص السليكون ، وهو العنصر الثانى فى المجموعة IVA ، يتضح أنه فلز اتصال . فهو يشبه الألومنيوم فى تكوينه مركبات ثلاثية التكافؤ ، ولكن ثالث كلوريد البورون يشبه رابع كلوريد السليكون فى خواصه الطبيعية والكيميائية أكثر مما يشبه كلوريد الألومنيوم ، فدرجة غليانهما منخفضة عن كلوريد الألومنيوم . ويتميأ كلوريد الألومنيوم انعكاسيا خلافا للكلوريدين السابقين :

$$Al\ Cl_3 + 3\ H_2O \leftrightharpoons Al(OH)_3 + 3\ H^+ + 3\ Cl^-$$

$$BCl_3 + 3\ H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3\ H^+ + 3\ Cl^-$$

$$Si\ Cl_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4H^+ + 4Cl^-$$

والبورون والسليكون عنصران لافلزيان من حيث خواصهما الكيميائية ولكنهما يوضحان بعض الخواص الفلزية فى الحالة العنصرية ، ولا يوجدان فى الطبيعة فى الحالة العنصرية بل متحدين بالأكسجين ، كما أن كلاهما يتحد مع الهيدروجين مكونا هيدريدا .

البورون ب Boron B

وجوده وتحضيره :

يوجد البورون منتشراً فى الطبيعة متحدا بالأكسجين بنسبة قدرها ٠٠١ و ٠/ فى القشرة الأرضية ، ويوجد على هيئة حمض الأرثوبوريك فى الاماكن البركانية ، وعلى هيئة بورات،مثل البوراكس (بورات الصوديوم عشارية الماء) والكرنيت (رباعى الماء) والكولمانيت (بورات الكالسيوم) فى مناطق البحيرات الجافة وفى الصحراوات .

ويحضر العنصر باختزال الأكسيد بمسحوق المغنسيوم تبعا للمعادلة :

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$$

ويتخلص من أكسيد المغنسيوم باذابته فى حمض الهيدروكلوريك . والبورون المحضر بهذه الطريقة يكون غير نقى ، ويكون على هيئة مسحوق بنى لاشكلى . ولكن البورون النقى يحضر بامرار مخلوط من ثالث كلوريد البورون والهيدروجين ، خلال قوس كهربائى فيحدث التفاعل تبعاً للمعادلة :

$$2\ BCl_3 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ B + 6\ H\ Cl$$

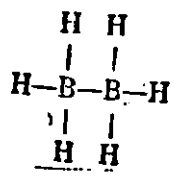
خواص البورون :

البورون التى عنصر شفاف يقترب فى صلابته من الماس . وهو يعد من اللافلزات على أساس أنه هش يقاوم مرور الكهرباء . وهو يتحد مع الفلور عند درجة الحرارة العادية ومع الكلور والبروم عند درجات الحرارة المرتفعة ويتحد مع الكربون ، عند درجة حرارة القرن الكهربائى ، مكونا كربيد البورون B C وهو يضاهى الماس فى صلابته .

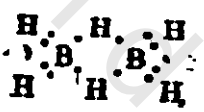
ويسلك البورون كعامل مختزل إذا سخن مع الماء أو ثانى أكسيد الكبريت ، أو أكسيد النتريك ، أو ثانى أكسيد الكربون ، وغيرها من الاكاسيد . وهو يضاف إلى النحاس قبل صبه كمادة مزيلة للاكسيد . كما يختزل حمض الكبريتيك والنتريك المركز ، متأكسدا إلى حمض البوريك . ويسلك البورون فى أغلب خواصه الكيميائية كعنصر لا فلزى . فهاليداته متطايرة وتميؤها غير انعكاسى ، إلى أنه يعرف له أملاح مثل كبريتات البورون الهيدروجينية $B(HSO_4)_3$ وفوسفات البورون $B\ PO_4$ ، التى تشهد بخواصه الفلزية .

هيدريدات البورون Boron Hydrides

يعطى البورون سلسلة من الهيدريدات المتطايرة التى تشبه هيدريدات السليكون ، أبسطها وأهمها ثنائى البوران diberane $B_2\ H_6$ ولا يمكن كتابة صيغته على الصورة التالية



لانها لاتتمشى مع نظرية التكافؤ وخواص المركب ، وتحتاج إلى ١٤ اليكترونا لايوجد منها إلا ١٢ فقط . ومثل هذه المركبات تعانى نقصا اليكترونيا ،وقد أوضحت الابحاث الحديثة أن ذرتين من ذرات الهيدروجين تختلف عن الاربعة الباقية مما يؤدى إلى توقف عملية الدوران حول الرابطة B—B ، وللتغلب على نقص الاليكترونات اقترح أن يكون تركيب الهيدريد مشتملا على قنطرتى هيدروجين تربط نصفى الجزىء مع بعضهما هكذا :

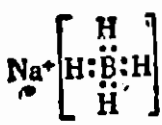


ويحضر الهيدريد بتفاعل هيدريد الألومنيوم والليثيوم مع ثالث فلوريد البورون فى المحلول الاثيرى :

$$4\ BF_3 + 3\ LiAlH_4 \rightarrow 2B_2\ H_6 \uparrow + 3LiF + 3AlF_3$$

وهو ينحل ببطء عند درجة الحرارة العادية مكونا هيدريدات أعلا مثل ($B_4\ H_{10}$) وهيدروجين ، ولكنه ينحل عند درجة ٣٠٠°م إلى البورون والهيدروجين ، كما أنه يشتعل فى الهواء الرطب إلى أكسيد البورون والماء ويتفاعل بشدة مع الكلور مكونا ثالث كلوريد البورون وكلوريد الهيدروجين ، ويتميأ بالماء مكونا حمض الارثوبوريك والهيدروجين . وإذا تفاعلت كمية وافرة من هيدريد الصوديوم مع هيدريد البورون ، تكون

هيدريد متراكب صيغته $NaBH_4$ ، وفيه ترتبط ذرات الهيدروجين الاربع بذرة البورون براوبط تساهيمة مكونة الانيون $[BH_4]^-$ وتكون صيغته الايونية $Na^+[BH]^-$.



وهذا المركب مثل هيدريد البورون والالومنيوم يستخدم كعامل اختزال وخاصة فى الكيمياء العضوية .

هاليدات البورون

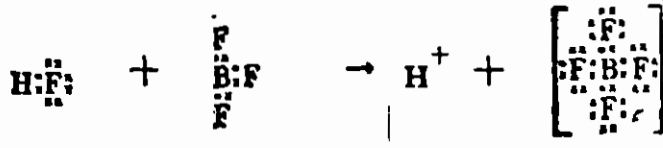
تحضر الفلوريدات والكلوريدات والبروميدات بالاتحاد المباشر بين العناصر ، وفلوريد البورون غاز عديم اللون يتميأ بسهولة مكونا حمض الارثوبوريك وفلوريد الهيدرجين :

$$BF_3 + 3\ H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3\ HF$$

ثم يتحد حمض الهيدروفلوريك المتكون مع فلوريد البورون مكونا حمض الفلوبوريك :

$$BF_3 + HF \rightarrow H^+ + BF_4^-$$

ويتم الاتحاد نتيجة لتكون رابطة محورية بين ذرة البورون وذرة الفلور ، حيث تقوم ذرة الفلور باعطاء زوج الاليكترونات اللازم للرابطة :



وحمض الفلوبوريك حمض قوى أمكن تحضيره خالصاً ، وهو يتميأ فى المحاليل المائية المخففة تبعا للمعادلة :

$$BF_4^- + 3H_2O \rightleftarrows H_3BO_3 + 3H^+ + 4F^-$$

وبينت الدراسات البلورية أن أيون الفلوبورات هرمى رباعى . والفلوبورات تشبه البيركلورات فى تركيبها البلورى وقابلية ذوبانها . ولا تعطى الهاليدات الأخرى مع الأحماض الهالوجينة مراكبات مماثلة للفلوريد ، نظراً لكبر الحجم الذرى للهالوجينات الأخرى ولأنها أقل سالبية من الفلور .

وثالث كلوريد البورون سائل خفيف ، أما البروميد فسائل لزج ، واليوديد مركب أبيض متبلور . وتتميأ الهدليدات مكونة حمض الأرثوبوريك وهاليد الهيدروجين . ويستخدم ثالث فلوريد البورون كحافز هام فى الكيمياء العضوية .

اكسيد البورون واحماضه الاكسجينية

يشتعل البورون عند درجة ٧٠٠°م ويحترق مكوناً أكسيد البوريك B_2O_3 ، ويحضر الأكسيد كذلك بازالة الماء تماماً من حمض البوريك :

$$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

كما أن الأكسيد يذوب فى الماء مكوناً أحماض البوريك . وهو يدخل فى تحضير الزجاج المقاوم للكيماويات ، والزجاج الضوئى .

وأشهر أحماض البورون ، حمض الأرثوبوريك الذى يعرف بحمض البوريك أو البوراسيك ، وهو يحضر بتسخين البوراكس مع حمض قوى مثل حمض الهيدروكلوريك كما يتبين من المعادلة :

$$B_4O_7^{--} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

وعندما يبرد المخلوط ، ينفصل حمض البوريك على هيئة قشور ملساء ، عديمة اللون ، ويذوب حمض البوريك بكمية قليلة فى الماء معطيا محلولا ضعيف الحموضة ، يتأين تبعاً للمعادلة :

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^-$$

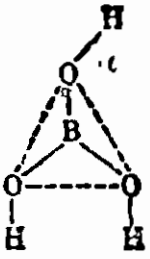
وهو يستخدم كمعقم ضعيف وفى حفظ الأطعمه . ولكن ضرره على الصحه أدى إلى عدم الاستمرار فى استخدامه لهذا الغرض . ويفقد حمض الأرثوبوريك جزءا من مائه عند ١٠٠°م متحولا إلى حمض الميتابوريك ، ويفقد جزء آخر عند ١٤٠–١٦٠°م متحولا إلى حمض رباعى البوريك ، وإذا رفعت درجة الحرارة عن ذلك تحول إلى الأنهدريد :

$$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$$

$$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$$

$$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O$$

وتوجد ذرة البورون فى حمض البوريك فى مركز مثلث متساوى الاضلاع ، توجد ذرات الاكسجين الثلاثة عند أركانه ، وكل منها متصلة بذرة هيدروجين . وهذه الوحدات المثلثة ترتبط فى الحمض الصلب بروابط هيدروجين . فاذا سخن حمض البوريك ، انفصل جزىء من الماء من مجموعتى هيدروكسيل متجاورتين ، فتتكون رابطة B – O – B ، حيث يشترك كل مثلثين فى ركن من الأركان .



البورات Borates

أهم البورات البوراكس(البورق) $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ، والكرنيت $Na_2B_4O_7.4H_2O$. والمحلول المائى للبورات قلوى التأثير لأنه ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة قوية :

$$B_4O_7^{--} + 7H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2OH^-$$

ويستخدم البوراكس فى إزالة العسر من الماء ، نظراً لعدم قابلية ذوبان بورات الكالسيوم والمغنسيوم . وعندما يسخن البوراكس فانه ينصهر لتكوين زجاج يستطيع إذابة أكاسيد الفلزات :

$$Na_2B_4O_7 + CuO \rightarrow 2NaBO_2 + Cu(BO_2)_2$$

ويتوقف استخدام البوراكس لازالة أكاسيد الفلزات ، من السطوح فى اللحام، على هذه الخاصية . وتكون مخاليط الأملاح المتكونة ذات الوان مميزة تستخدم فى كشف خرزة البورق . ويستخدم البوراكس كذلك فى تحضير زجاج ذو معامل تمدد صغير ، وفى صناعة المينا .

البيروكسيبورات (الفوق بورات) Peroxyborates

إذا عولج محلول من البوراكس بهيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين ، تكونت بلورات أحادية الميل ، تركيبها ص ب ا ٣ ند ا . ند ٢ $NaBO_2.3H_2O.H_2O_2$. وتستخدم هذه المادة كمطهر ومزيل للالوان

تحت اسم فوق بورات الصوديوم . ومن البيروكسيبورات المعروفة $(KBO_3)_2 . H_2O$. ويحضر الملح الصوديومي $NaBO_3$ بتفاعل بيروكسيد الصوديوم الهيدروجيني $NaHO_2$ مع حمض البوريك. وهذه المركبات تتميأ مؤكسدة معطية فوق أكسيد الهيدروجين ، ولذلك فأنها تستخدم كعوامل مؤكسدة أو مزيلة للالوان .

مركبات البورون والنتروجين

حضر عدد من مركبات البورون مع النتروجين أهمها ثنريد البورن وثلاثي بورين ثلاثي الأمين $B_3N_3H_6$. ويتكون ثنريد البورون كناتج نهائي للتفكك الحواري لكثير مركبات البورون والنتروجين مثل $B(NH_2)_3$ و BF_3NH_3 كما يحضر بتسخين البورون مع النتروجين أو النشادر ، أو بتسخين البوراكس مع كلوريد الأمونيوم . وثنريد البورون المتبلور مادة بيضاء ، تتسامى تحت ٣٠٠٠°م، ويمكن صهره عند هذه الدرجة تحت ضغط مرتفع. وهو مركب خامل تجاه أغلب المواد . ولكنه يتفكك بالصهر مع القلويات .

السليكون س Silicon Si

وجوده

تتكون القشرة الأرضية تقريبا من السليكات والسليكا ، حيث توجد في الصخور (ماعدا الحجر الجيري والدولوميت) .وليست الرمال والطمي إلا نواتج عوامل التعرية على الصخور . وتتكون مواد البناء غير العضوية مثل الجرانيت والطوب والأسمنت والمونة والصيني والزجاج من السليكات .

وتتكون أغلب صخور السليكات من كاتيونات الفلزات متحدة مع الأنيونات المعقدة لحمض السليسيك ، ولكل منها منافع خاصة ، إلا أنها

لاتستخدم فى استخلاص الفلز الذى تحتويه نظر لثباتها .

تحضير السليكون

حضر برزيليوس Berzelius صورة لا شكلية غير نقية للسليكون بتسخين رابع فلوريد السليكون مع البوتاسيوم .ويحضر العنصر أيضا بتأثير العوامل المختزلة القوية مثل الكربون والمغنسيوم على ثانى أكسيد السليكون

$$Si\,O_2 + 2C \rightarrow Si + 2\,C\,O$$

$$Si\,O_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2Mg\,O$$

وفى الحالة الأخيرة يحدث تفاعل آخر هو :

$$Si\,O_2 + 4Mg \rightarrow Mg_2\,Si + 2MgO$$

فيذاب السليسيد والأكسيد فى حمض الهيدروكلوريك تاركا السليكون على هيئة مسحوق بنى . وتحضر سبيكة هامة من الحديد والسليكون تسمى الحديد وسليكون ferrosilicon وذلك باختزال مخلوط من أكسيد الحديديك والسليكا بواسطة الكربون فى الفرن الكهربائى .

خواص السليكون واستخداماته :

يشبه السليكون الماس فى تركيبة ، بمعنى أن كل ذرة سليكون مرتبطة تساهميا مع أربع ذرات سليكون أخرى مكونة منشورا رباعيا فبلورة السليكون جزىء ضخم ثلاثى الأبعاد . والسليكون صلب إلى حد أنه يخدش الزجاج ، وهو هش ،أسود بزرقة ، له مظهر فلزى .

والسليكون غير نشط عند الدرجات العادية ، يقاوم تأثير الهواء والماء والأحماض ، ولكنه يتفاعل مع العوامل المؤكسدة القوية والقواعد

القوية . وهو يذوب فى محاليل هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم الساخنة مكونا السليكات والهيدروجين (أنظر الهيدروجين)، ويتحد مع الهالوجينات عند درجات الحرارة المرتفعة مكونا رباعى الهاليدات المتطايرة مثل SiF_4 ، كما يحترق فى الهواء مكونا ثانى أكسيد السليكون .

ويستخدم السليكون كمزيل للاكسدة فى تحضير الصلب والنحاس والبرونز، وفى تحضير بعض السبائك المقاومة للاحماض مثل الدوريرون والتنتيرون من الحديد والسليكون .

هيدريدات السليكون Silicon Hydrides

يعطى السليكون كالبورون سلسلة من الهيدريدات تشتمل على Si_4H_{10} ، Si_5H_8 ، Si_2H_6 ، SiH_4 ، Si_6H_{14} ، Si_5H_{12} ولكنها تختلف كثيراً فى خواصها عن الهيدروكربونات على الرغم من تشابه تركيبها ، منها أن هيدريدات السليكون تشتعل تلقائيا فى الهواء خلافا للهيدروكربونات . ويحضر السيلان أيضاً بتفاعل الأحماض مع السليسيدات :

$$Mg_2Si + 4H^+ \rightarrow 2Mg^{++} + SiH_4$$

وهناك طريقة معملية مناسبة تعتمد على اختزال رابع كلوريد السليكون بهيدريد الليثيوم والألومنيوم :

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

والسيلان غاز عديم اللون ، يشتعل فى الهواء معطياً ثانى أكسيد السليكون وبخار الماء. وليس من السهل إجراء التفاعل بين السيلان والهالوجين على خطوات ، ولكن يمكن إجراء ذلك باستخدام هاليدات الهيدروجين فى

وجود هاليد الألومنيوم كحافز . ويحدث التفاعل تبعاً للخطوات التالية ، وهكذا حتى يتكون $Si\ Br_4$:

$$Si\ H_4 + H\ Br \rightarrow Si\ H_3\ Br + H_2$$

$$Si\ H_3\ Br + \rightarrow Si\ H_2\ Br_2 + H_2$$

ويتأثر السيلان بسهولة بالقلويات معطيا السليكات والهيدروجين :

$$Si\ H_4 + 2\ OH^- + H_2O \rightarrow Si\ O_3^{--} + 4\ H_2$$

كربيد السليكون Silicon Carbide

إذا مزج الرمل مع كمية كبيرة من فحم الكوك وسخن المخلوط فى فرن كهربائى ، تكون كربيد السليكون :

$$Si\ O_2 + 3\ C \rightarrow Si\ C + CO$$

وهو يتكون من بلورات سوداء بزرقة ، وهو صلب جدا كالماس ثابت عند درجة الحرارة المرتفعة . ومنه تحضر آلات الطحن والجلخ والقطع والتلميع . ويوجد فى ثلاث صور بلورية إحداها تشبه للماس فى تركيبه . ولكى تُمزق بلورة من كربيد السليكون ، يجب أن تكسر عددا من الروابط المتشابهة القوية ، وتتشى خواص كربيد السليكون ، مثل ارتفاع درجة حرارة التفكك ، والصلابة الشديدة والخمول الكيميائى مع هذا التركيب .

هاليدات السليكون Silicon Halides

أمكن تحضير جميع هاليدات السليكون SiX_4 وكذلك بعض الهاليدات الممتزجة مثل $SiCl_2F_2$ ويمكن تحضير رابع كلوريد السليكون بالتأثير

المباشر للكلور على السليكون عند درجة حرارة مرتفعة ، أو بتسخين ثانى أكسيد السليكون والكلور والكربون .

ورابع كلوريد السليكون سائل عديم اللون يدخن فى الهواء الرطب ويكون دخانا كثيفا من حمض السليسيك دقيق السحق .

$$Si\ Cl_4 + 4\,H_2O \rightarrow H_4Si\ O_4 + 4\ HCl$$

وقد استخدمت لعمل ستائر الدخان مواد تنتج النشادر ورابع كلوريد السليكون ، فتزداد كثافة الدخان بكلوريد الامونيوم الناتج .

وإذا اشتعل السليكون فى جو من الفلور ، تكون رابع فلوريد السليكون ، وهو مركب غازى. ويحضر بسهولة بتأثير حمض الهيدروفلوريك على السليكا أو السليكات .

$$Ca\ Si\ O_3 + 6\ HF \rightarrow Ca\ F_2 + SiF_4 + 3\,H_2O$$

$$Si\ O_2 + 4\ H\ F \rightarrow Si\ F_4 + 2\ H_2O$$

ويتميأ رابع فلوريد السليكون فى الماء مكونا حمض الهيدروفلوسليسيك والارثوسليسيك .

$$3SiF_4 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 2\ H^+ + 2SiF_6^{--}$$

وحمض الفلوسليسيك أقوى من حمض الكبريتيك . وهو ثابت فقط فى المحلول . وعند التبخير ينحل إلى حمض هيدروفلوريك وفلوريك السليكون

ثانى اكسيد السليكون Silcon dioxde

الصورة البلورية العادية للمركب هى الكوارتز . ويستخدم فى صناعة

المصوغات والاجهزة الضوئية وفى أجهزة الارسال . وهنـــاك فرق واضح بين ثانى أكسيد الكربون والسليكا فى الخواص الطبيعية ، فى ثانى أكسيد الكربون الصلب تكون الجزيئات مفردة مرتبطة بقوى ضعيفة كما أن انخفاض نقطة الانصهار وتطاير ثانى أكسيد الكربون يلقى ضوء على ضعف القوى البلورية بين الوحدات البنائية . فكل من ذرتى الاكسجين ترتبط بذرة الكربون المركزية برابطتين تتكونان من زوجين من الاليكترونات . أما فى ثانى أكسيد السليكون فترتبط ذرة السليكون المركزية بأربعة ذرات من الاكسجين بروابط فردية ، وهذه الذرات الاربع تقع فى أركان منشور رباعى ، وترتبط ذرات الاكسجين بالمشاركة عند أركان المنشور ، ويمتـــد هذا التركيب فى أبعاد ثلاثة ، مكونا شبكة ضخمة من السليكون والاكسجين تمتد لتكون جزيئاً كبيراً من ثانى أكسيد السليكون وهى بلورة الكوارتز وتبلغ النسبة الكلية بين السليكون والاكسجين ١ : ٢ ، وأبسط صيغـــة للمركب هى SiO_2 ، ولكنها لاتمثل جزيئاً واحداً كما يفعل جزىء ثانى أكسيد الكربون .

وينصهر ثانى أكسيد السليكون عند ١٦٠٠°م ليعطى سائلا لزجا ، ذو ترتيب داخلى مبعثر ، وإذا برد السائل فانه لايتبلور بسهولة ولكن يعطى زجاج السليكا وفيه يكون ترتيب المنشورات الرباعية SiO_4 مبعـــثرة فى الزجاج الذى يتميز بخواص مفيدة ، فهو منفذ للاشعة المنظورة وفـــوق البنفسجية ومن ثم فانه يستخدم فى صناعة مصابيح الزئبق . التى تعطى ضوءا غنيا بالاشعة فوق البنفسجية ، وفى صناعة بعض الاجهزة الضوئية المستخدمة فى القياسات فى منطقة الاشعة فوق البنفسجية ولما كان معامل التمدد لهذا الزجاج صغيراً جداً ، فانه لايتشقق بالتغيرات الفجائية فى درجة الحرارة كما أنه لايذوب فى الماء وهو مضاد للاحماض ماعدا حمض الهيدروفلوريك

ويستخدم التفاعل مع حمض الهيدروفلوريك فى فصل السليكا عن الاكاسيد الفلزية الاخرق نظرا لتطاير نواتج التفاعل (الماء وفلوريد السليكون) كما أن القلويات الكاوية الساخنة وكربونات الاقلاء المصهورة تحول السليكا إلى سليكات قابلة للذوبان :

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

ويستخدم هذا التفاعل فى تحويل صخور السليكات إلى سليكات قابلة للذوبان فى عمليات التحليل .

أحماض السليسيك : Silicic acids

حمض الارثورسليسيك حمض ضعيف جدا لايتكون من الأنهدريد بالاماهه ، لان ثانى أكسيد السليكون لايذوب فى الماء تقريبا . ولكن إضافة حمض معدنى قوى إلى محلول سليكات قلى يؤدى إلى تكوين حمض الارثوسليسيك

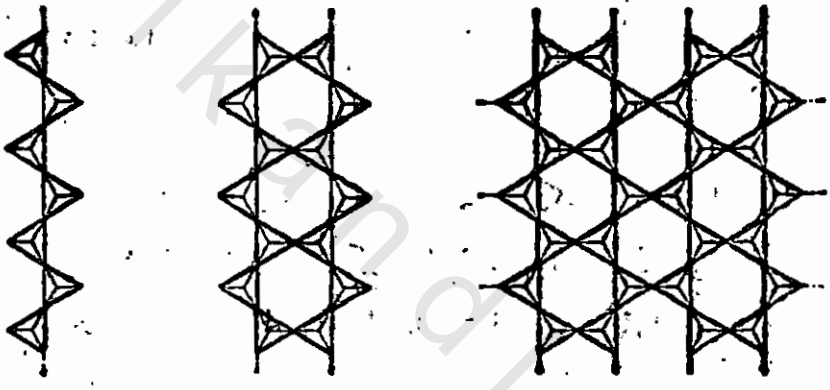
$$SiO_4^{-4} + 4H_3O^+ \rightarrow H_4SiO_4 + 4H_2O$$

وهو يتكون أول الامر على هيئة محلول غروانى ، ثم يترسب على هيئة كتلة جيلاتينية . واضافة محلول السليكات إلى حمض معدنى ، يعطى حمض الارثوسليسيك على هيئة محلول غروى معلق ، وتحت هذه الظروف تمتز بعض الايونات التى لايمكن إزالتها من الماء ، ويعتقد أن هذه هى الطريقة التى تحتفظ بها التربة بالاملاح الاساسية لنمو النبات .

واذا فقد حمض الارثوسليسيك الماء تحول فى النهاية إن سليكا، ويعتقد أن عملية إزالة الماء ، تعطى حمض الميتاسليسيك H_2SiO_3 وثنائى السليسيك $H_2Si_2O_5$ وثلاثى السليسيك $H_2Si_3O_7$ كمواد متوسطة وتوجد أملاح هذه

الاحماض وأحماض أخرى فى السليكات الطبيعية .

ويحضر هلام السيكا عندما يزال الماء من حمض السليسيك الجيلاتينى الذى يسخن حتى يفقد معظم مابه من الماء وتتحد الجزيئات أثناء ازالة الماء إلى سلاسل ثم شرائط واخيرا الى رقائق (شكل ٦٠) ، وهو ذو تركيب مفتوح ، وسطح واسع ، وله قدرة على امتزاز الغازات وحفز بعض التفاعلات الكيميائية الغازية .



(شكل ٦٠)

الزجاج المائى : Water glass

تحضر سليكات الصوديوم التجارية بصهر هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم مع السليكا .

$$2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

ويذوب الناتج الزجاجى فى الماء معطياً محلولا ثقيل القوام يسمى بالزجاج

المائى . وهو يستخدم للحصول على وسط قلوى فى صناعة الصابون ومواد الغسيل .

$$SiO_3^{--}+2H_2O \rightarrow H_2SiO_3+2OH^-$$

وعلى الرغم من أنه يعطى الصيغة البسيطة Na_2SiO_3 فانه يحتوى على SiO_2 أكثر مما يتمشى مع هذه الصيغة فهو يحتوى جزيئات مثل Na_2SiO_3 أو $Na_4Si_3O_8$.

ويستخدم الزجاج المائى أيضا فى حفظ البيض ومقاومة الحريق .

الزجاج :

يتكون الزجاج العادى المستخدم فى الأغراض المنزلية المختلفة من مخلوط من سليكات الصوديوم والكالسيوم مع زيادة من السليكا . ويحضر بتسخين الرمل مع كربونات وكبريتات الصوديوم وكربونات الكالسيوم حيث يتكون من مخلوط سليكات الصوديوم والكالسيوم ويتصاعد ثانى أكسيد الكربون وثالث أكسيد الكبريت . وبعد أن ينتهى تصاعد الغازات يتبقى مصهور لزج يمكن صبه فى قوالب وتشكيله حسب المطلوب . ويعالج الزجاج بتسخينه عند درجة تقل قليلاعن درجة الليونه ثم يبرد ببطء ، حتى لايحدث ضغط فى بعض أجزاء الزجاج وبذلك يقل الميل للتشقق .

والزجاج مخلوط معقد من السليكات ، يقسم ضمن السوائل تحت المبردة وهو شفاف هش لا يشتمل تركيبه الداخلى على ترتيب معين خلافا للبلورات ، وإذا سخن الزجاج فانه لا ينصهر عند درجة محددة ولكن يلين ببطء وغالباً مايكون لونه أخضر نتيجة لوجود سليكات الحديدوز ، ولكن إضافة

قليل من ثانى أكسيد المنجنيز يؤكسد الحديدوز إلى حديديك الذى يعطى الزجاج لونا أصفر خفيفا غير منظور .

وإذا أريد الحصول على زجاج ملون أضيفت الكمية المناسبة من إحدى المواد ، كما يتضح من الجدول التالى :

المادة	اللون	المادة	اللون
مركبات الحديديك	أصفر	أكسيد الكوبلتوز	أزرق
« الحديدوز	أخضر	ثانى أكسيد المنجنيز	بنفسجى
« اليورانيوم	أصفر أخضر	فلوريس فلوريد الكالسيوم	لبنى

السيلينوم الغروى أحمر (Rudy) رابع أكسيد القصدير غير شفاف الذهب الغروى أحمر ، بنفسجى ، أزرق أكسيد النحاسوز أحمر ، أخضر ، أزرق .

وإذا حل البوتاسيوم محل الصوديوم فى الزجاج حصلنا على زجاج أكثر صلابة وأقل ذوبانا ونقطة انصهاره أعلى وإذا حل جزء من الكالسيوم حصلنا على زجاج الفلنت وهو أكثر كثافة ومعامل انكساره أعلى ويستخدم فى صناعة العدسات وأدوات قطع الزجاج . وزجاج البيركس Pyrex المستخدم فى صناعة الادوات التي تقاوم التغير الفجائى فى الحرارة ليس إلا زجاج بوروسليكات.

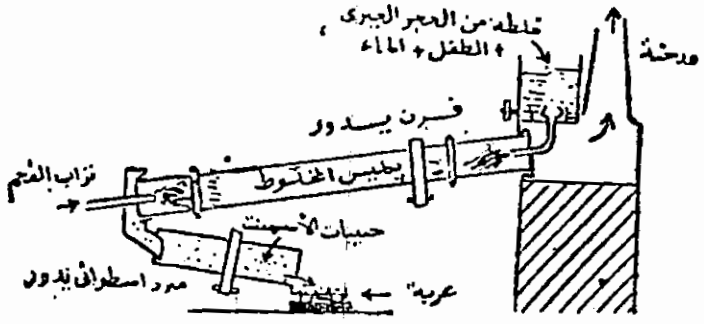
والطبقات المزججة على الخزف والمينا ، وأدوات المطبخ والبانيو ، زجاج سهل الانصهار يحتوى على ثانى أكسيد التيتانيوم ، أو رابع أكسيد القصدير .

الأسمنت Portland cement

أسمنت بورتلاند عبارة عن مسحوق الومينو سليكا الكالسيوم ، يشك على هيئة كتلة صلبة إذا عولج بالماء ويحضر بجرش مخلوط من الحجر الجيرى والطين ، وتسخين المسحوق فى أفران دائرية (شكل ٦١) توقد بواسطة الغاز أو مسحوق الفحم إلى درجة ١٥٠٠°م ، وتعطى هذه المعالجة كتلا فى حجم قطعة الرخام الصغيرة ، تسمى Clinker فيسحق هذا الناتج مع قليل من الجبس .

والتفاعلات التى تحدث عندما يشك أسمنت بورتلاند مركبة وغير مفهومه فى أثناء هذه العملية يتميأ الومينو سليكات الكالسيوم مكونة هيدروكسيد الكالسيوم والالومنيوم ويتفاعل هذان المركبان مع سليكات الكالسيوم الموجودة مكونا الومينو سليكات الكالسيوم على هيئة بلورات متشابكة ويشك أسمنت بورتلاند بسرعة خلال ٢٤ ساعة ثم يتصلب ببطء شديد قد يستمر بضعة أعوام .

ويستخدم الاسمنت فى الخرسانة التى تعمل منها الطرق والاساسات والارضيات بخلطه مع الحجارة والرمل والحصا .



(شكل ٦١)