

**الكيمياء اللاعضوية**  
**المرحلة الثانية / الفصل الثاني**

د. محمد حامد سعيد

٢٠١٨ / ٢٠١٩

المحاضرة الثانية

**عناصر المجموعة الرابعة مجموعة الكربون (IVb)**

تحتوي هذه المجموعة على ست عناصر الخمسة الموضحة في الجدول ادناه والعنصر والسادس هو ununquadium وتسمى هذه المجموعة باسم مجموعة الكربون ، تحتوي هذه المجموعة على اربع الكترولونات في غلافها الخارجي من نوع S و P . تمتلك عناصر هذه المجموعة العديد من نقاط التشابه في الخواص الفيزيائية والكيميائية وهناك تدرج في الخواص مع زيادة العدد الذري. يحتوي الغلاف قبل الاخير المشبع في الكربون على ٤ الكترولونات بينما في السيليكون ٨ الكترولونات وباقي العناصر على ١٨ الكترولون وربما يكون هذا الغلاف هو السبب وراء التغير الطفيف في الخواص بين عناصر المجموعة علما ان هناك تشابه ملفت للنظر في خواص هذه المجموعة.

ت	العنصر Element	رمز العنصر Symbol	الترتيب الالكتروني Electron configuration	السالبية الكهربائية Electrone-gativity	نصف القطر الذري Atomic radius (ppm)
١	الكربون carbon	${}_6\text{C}$	$[\text{He}]2s^22p^2$	2.5	77
٢	السيليكون Silicon	${}_{14}\text{Si}$	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	1.8	118
٣	الجرمانيوم Germanium	${}_{32}\text{Ge}$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	1.8	122
٤	القصدير Tin	${}_{50}\text{Sn}$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	1.8	140
٥	الرصاص Lead	${}_{82}\text{Pb}$	$[\text{Xe}]3f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	1.9	146

تمتلك عناصر هذه المجموعة حالتها اكدية واضحة هما (+٢ ، +٤) حيث يتناقص التكافؤ (حالة الاكسدة) لعناصر المجموعة من الأعلى الى الأسفل حتى يصل الى (+٢).

**التواجد ( الوفرة ) Occurrence of the Elements**

يتواجد عنصر الكربون في الطبيعة على هيئة كاربونات الكالسيوم اما السيليكون فيوجد على هيئة ثنائي أوكسيد السيليكون (السليكا  $\text{SiO}_2$ ) اما الجرمانيوم فيوجد في خاماته على شكل كبريتات الجرمانيوم الفضية ( $\text{Ag}_2\text{GeS}$ ) ويوجد القصدير بشكل أوكسيد القصدير اما الرصاص فيوجد على شكل اكاسيد الرصاص .  
لعناصر هذه المجموعة ميل لتكوين مركبات سلسلية وهذا الميل يتناقص ابتداء من الكربون وحتى الرصاص وحسب الترتيب التالي



تعود قابلية هذه العناصر لتكوين مركبات سلسلية الى قوة الاصرة الذاتية للعناصر حيث تقل قوة الاواصر حسب الترتيب التالي



للكاربون نظيران مستقران هما ( $^{12}\text{C}$  ,  $^{13}\text{C}$ ) وللسيليكون ثلاثة نظائر مستقرة ( $^{28}\text{Si}$  ,  $^{29}\text{Si}$  ,  $^{30}\text{Si}$ ) ويمتلك  
الجرمانيوم خمس نظائر مستقرة ( $^{70}\text{Ge}$  ,  $^{72}\text{Ge}$  ,  $^{73}\text{Ge}$  ,  $^{74}\text{Ge}$  ,  $^{76}\text{Ge}$ ) اما القصدير فله عشر نظائر مستقرة  
منها ( $^{116}\text{Sn}$  ,  $^{118}\text{Sn}$  ,  $^{119}\text{Sn}$  ,  $^{120}\text{Sn}$ ) اما الرصاص فله أربعة نظائر مستقرة ( $^{206}\text{Pb}$  ,  $^{207}\text{Pb}$  ,  $^{208}\text{Pb}$  ,  $^{204}\text{Pb}$ ).

### الخواص الفلزية واللافلزية:- Non-metallic and metallic character

التغير في الصفات الفلزية لعناصر المجموعة مع زيادة العدد الذري ، فالكاربون العنصر الاول هو عنصر غير فلزي  
اما السيليكون العنصر الثاني فهو ايضا لافلز لكنة يأخذ بعض الصفات الشبيهة بأشباه الفلزات مثل الخواص الكهربائية  
وبعض الصفات الفيزيائية اما العنصر الثالث وهو الجرمانيوم فهو شبه فلز (metalloid) اما العنصران الاخيران  
فهما فلزان . يرجع التغير في الصفات الفلزية لهذه المجموعة (من اللافلزية الى الفلزية مع زيادة العدد الذري ) الى  
ضعف تأثير النواة على الالكترونات الخارجية وزيادة عدد الاغلفة الداخلية مع زيادة العدد الذري .

### القطر الذري والحجم الذري Atomic radii and atomic volume

يزداد القطر الذري والحجم الذري بزيادة العدد الذري عند الانتقال من اعلى الى اسفل المجموعة ، يلاحظ ان هناك  
زيادة كبيرة في الحجم الذري عند الانتقال من الكاربون الى السيليكون لكن هذه الزيادة تبدأ بالنقصان عند الانتقال من  
السيليكون الى باقي العناصر ويرجع ذلك الى تأثير الحجب لالكترونات اوربتالات  $s^2p^6$  في الاوربتالات الداخلية  
الاوربتالات قبل اوربتالات التكافؤ يكون هذا التأثير كبير في السيليكون ويقل في Ge و Sn لوجود اوربتالات  $d^{10}$   
ويقل اكثر في Pb لدخول اوربتالات  $d^{10} f^{14}$  .

علما ان قطر عناصر هذه المجموع (المجموعة ١٤) اقل من نصف قطر العناصر المقابلة لنفس الدورات  
( للمجموعة ١٣) مجموعة البورون وهذا بسبب زيادة الشحنة المؤثرة للنواة عند الانتقال في الدورة الواحدة من  
المجموعة ١٣ الى المجموعة ١٤ وهذا يسبب الانكماش في الحجم .



### جهد التأين:- Ionization Potential

ينخفض جهد التأين من الكاربون الى الرصاص بشكل تنازلي لكن ليس بشكل تدريجي منتظم كما في المجموعة  
الاولى والثانية . تكون قيمة الرصاص اعلى بقليل من القيمة المتوقعة بسبب الانكماش اللانثاني

		C	Si	Ge	Sn	Pb
Ionisation	$\Delta_i H_1$	1086	786	761	708	715
enthalpy	$\Delta_i H_2$	2352	1577	1537	1411	1450
(kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_i H_3$	4620	3228	3300	2942	3081
	$\Delta_i H_4$	6220	4354	4409	3929	4082

نلاحظ وجود انخفاض كبير في قيمة انتالبي التاين بين الكاربون والسيليكون مع زيادة الحجم الذري . ثم ينخفض جهد  
التاين من السيليكون فصاعدا نسبيا نظرا لتاثير التباعد بين الالكترونات لاوربتال  $d^{10}$  في Ge و Sn وكذلك  
اوربتالات  $d^{10} f^{14}$  في Pb ، الارتفاع البسيط في قيمة جهد التاين بين Sn و Pb بسبب الانكماش اللانثاني وكذلك  
زيادة الشحنة النووية بمقدار ٣٢ بينهما حيث تصبح الكترونات التكافؤ اكثر تقيدا من قبل الشحنة النووية في  
الرصاص . كما ان طاقة التاين الاولى لعناصر هذه المجموعة اكبر من طاقة تين الاولى لمجموعة ١٣ في نفس  
الدورة

## نقطة الانصهار ونقطة الغليان:- Melting and boiling point

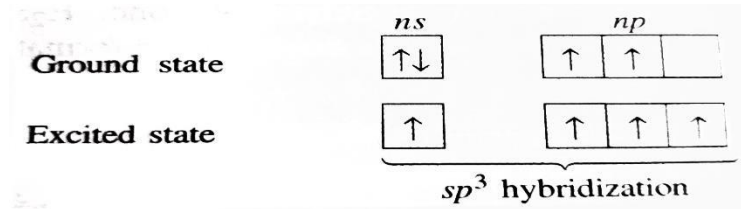
يمتلك الكربون نقطة انصهار عالية جدا (  $4100^{\circ}\text{C}$  ) ويمتلك السيليكون قيمة اقل بكثير من الكربون لكن قيمة السيليكون والجرمانيوم ما تزال مرتفعة (  $\text{Si} = 1420^{\circ}\text{C}$  ,  $\text{Ge} = 945^{\circ}\text{C}$  ) وهما يمتلكان بنية مستقرة جدا كما في الذرات الاصغر حجما . القصدير والرصاص فلزان ودرجة انصهارهما (  $\text{Sn} = 232^{\circ}\text{C}$  ,  $\text{Pb} = 327^{\circ}\text{C}$  ) وذلك لان الاصرة M-M تكون ضعيفة فهي لا تستخدم كل الالكترونات الخارجية الاربعة في الاصرة الفلزية . درجة الغليان للكربون تكون عالية وتنخفض في لسيليكون ثم يزداد بعد ذلك في الجرمانيوم ومع ذلك فان درجة الغليان تنخفض من الجرمانيوم الى الرصاص .

## السالبية الكهربائية :- Electronegativity

لا تتغير السالبية الكهربائية لعناصر هذه المجموعة بشكل منتظم بل يمتلك الكربون اعلى قيمة سالبية كهربائية بينما تمتلك باقي عناصر المجموعة قيمة سالبية متساوية تقريبا وذلك بسبب امتلاء اوربتال  $d$  و  $f$

## التكافؤ :- valiancy

كل عناصر هذه المجموعة تظهر عدد تكافؤ رباعي ، يتم تفسير هذا التكافؤ على اساس تحول احد الكترونات اوربتال  $s$  الى اوربتال  $p$  في نفس الغلاف ( الدورة )



حيث تمزج هذه المدارات الاربعة النصف مملوءة لاعطاء اربع اوربتالات جديدة من نوع  $sp^3$  متساوية الطاقة تعطي شكل رباعي السطوح . عندما لا تنتقل الكترونات  $ns^2$  وتبقى بشكل زوج الكتروني خامل غير مشارك في التاصر ويسمى هذا التأثير بتاثير المزدوج الالكتروني الخامل . العناصر الثلاثة الاخيرة في المجموعة تمتلك ميل لتكوين ايون ثنائي موجب  $M^{+2}$  اضافة الى الايون الرباعي الموجب  $M^{+4}$  . وبذلك يزداد تاثير المزدوج الالكتروني الخامل ويقل فرص الايون  $M^{+4}$  وتزداد فرص الايون  $M^{+2}$  وتكون استقرارية هذه الايونات حسب التسلسل التالي



## الواصر المتعددة Multiple Bonding

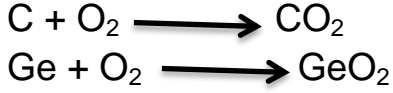
الكربون العضو الاول في المجموعة يمتلك قدرة واضحة على تكوين اواصر متعددة ( $p\pi-p\pi$ ) مستقرة ( اواصر ثنائية او ثلاثية ) مع نفسة او مع العناصر الاخرى (مثلا النتروجين او الاوكسجين او الكبريت ) وهي مركبات شائعة، والكرافيت وهو شكل من اشكال الكربون الشائعة هو مثال ايضا على التاصر المزدوج بين ذرتي كربون .

يظهر السليكون وباقي عناصر المجموعة عدم قابلية على تكوين اواصر متعددة وذلك بسبب احجامها الذرية الكبيرة ومع ذلك فانها تمتلك الاوربتالات  $d$  في غلافها الخارجي فهذه العناصر يمكن ان تكون اواصر ثنائية من نوع ( $d\pi-p\pi$ ) مع النتروجين والاكسجين . هذه الاصرة من خلال منح المزدوج الالكتروني واحد من اوربتال ( $2p$ ) مملؤ في النتروجين والاكسجين الى اوربتال ( $3d$ ) في السيليكون او باقي العناصر ان وجود هذه الاصرة من نوع ( $d\pi-p\pi$ ) يفسر وجود مركب  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  والمركب  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$

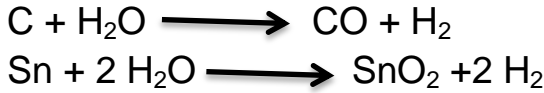
## الفعالية :- Reactivity

عناصر هذه المجموعة هي قليلة الفعالية لكن بشكل عام تزداد مع زيادة العدد الذري الى اسفل المجموعة . حيث غالبا ما يبدو الرصاص اقل تفاعلية مما متوقع وهذا غالبا بسبب طبقة الاوكسيد التي تغطي سطح وكذلك جزئيا الى جهد العالي الاختزال H الى H<sub>2</sub> على سطح الرصاص .

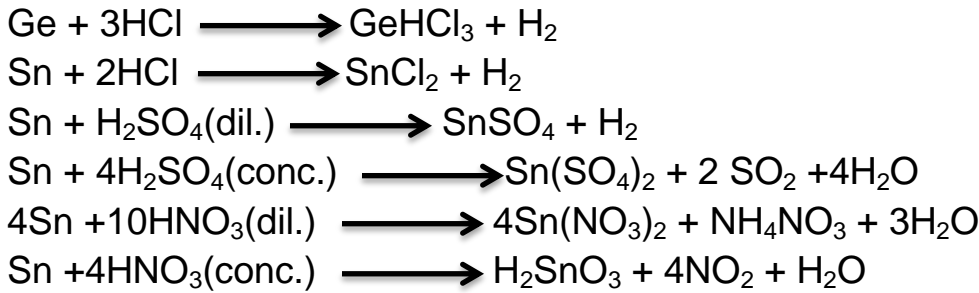
١ - الفعالية تجاه الاوكسجين



٢ - الفعالية تجاه الماء



٣ - الفعالية تجاه الحوامض



٤ - الفعالية تجاه القواعد

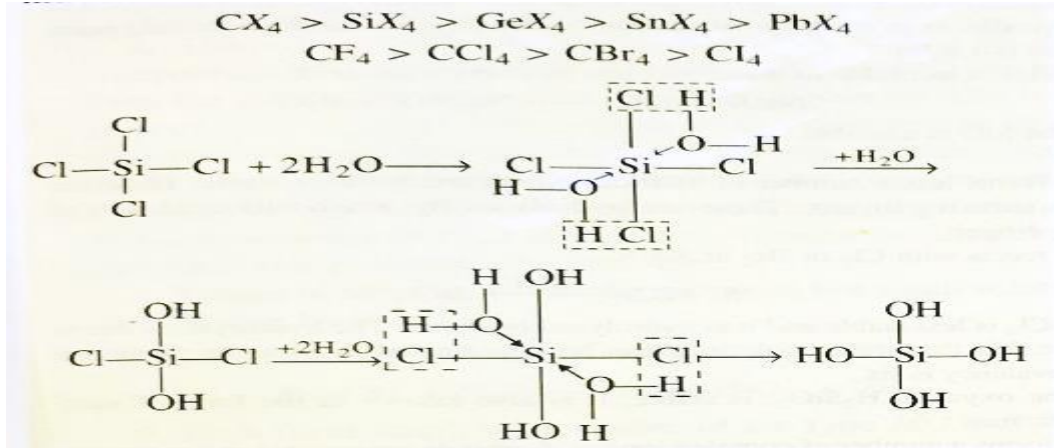


## الهيدريدات :- Hydrides

جميع عناصر هذه المجموعة تكون هيدريدات تساهمية بشكل مباشر او غير مباشر. تتناقص استقرارية وتكون الهيدريدات لعناصر المجموعة عندما نتحرك من الكربون الى الرصاص ومع ذلك فان جميع عناصر المجموعة تكون هيدريدات من نوع MH<sub>4</sub> . يكون الكربون عدد كبير من الهيدريدات المشبعة وغير المشبعة ، بينما يكون السيليكون عدد محدد من الهيدريدات المشبعة ، يعطي الجرمانيوم عدد قليل من الهيدريدات كما يعطي Sn ,Pb هيدريد واحد فقط .

## الهاليدات :- Halides

تكون عناصر هذه المجموعة هاليدات رباعية تاخذ الصيغة MX<sub>4</sub> ، هذه الهاليدات تساهمية وتاخذ تهجين من نوع SP<sup>3</sup> . الاستقرارية الحرارية لهاليدات هذه المجموعة تقل مع زيادة العدد الذري مع اختلاف نوع الهالوجينات

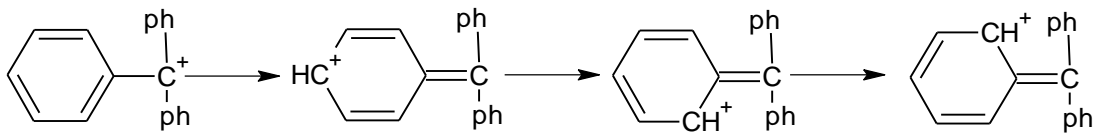


## الكاربون :-

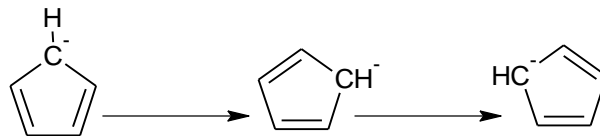
للكاربون صفات متنوعة وذلك بسبب الترتيب الالكتروني لذرة الكاربون ، حيث يمتلك الكاربون مركبات عديدة اكثر من مركبات أي عنصر عدا الهيدروجين وغالبية مركباته عضوية . لا يوجد الكاربون في حالة تأكسد (+4) بسبب قيم جهود التأين العالية يكون الكاربون في الغالب مركبات تساهمية تتوقف طبيعتها من عدمه على قيم السالبية الكهربائية للذرة الأخرى الموجودة مع الكاربون . وتتكون بعض الايونات الموجبة والسالبة او الجذور الحرة للكاربون اذا ماتوفرت الظروف التي تساعد على استقرارها ، ومن هذه الايونات ايون الكاربونيوم .



ان الايون  $\text{ph}_3\text{C}^+$  ثبات عالي وذلك بسبب انتشار الشحنة الموجبة على حلقات الفينيل (ph) يسلك ايون الكاربونيوم في بعض الأحيان كايون احادي موجب مثل ( $\text{R}_4\text{N}^+$  ,  $\text{S}^+$  ,  $\text{RuAs}^+$ ) ويكون املاح غير ذائبة مع الايونات السالبة الكبيرة مثل  $\text{GaCl}_4^{1-}$  ,  $\text{BF}_4^{1-}$



للكاربون ايون سالب الشحنة يسمى ( الكاربانيون Carbanion ) وهو لا يوجد بصورة مستديمة الا في بعض الحالات التي تكون فيها الشحنة السالبة منتشرة بصورة جيدة مثلا ( $\text{ph}_3\text{C}^{1-}$ ) حيث تنتشر الشحنة السالبة على جميع ذرات الكاربون الموجودة في حلقات الفينيل الثلاثة , يمكن توضيح انتشار الشحنة السالبة على حلقة السايكلو بنتادين كما يلي.



ان من اهم ميزات الكاربون هو تكوين السلاسل Chains والحلقات Rings من خلال أواصر منفردة او مضاعفة ويعود ذلك لقوة الاصرة (C-C) بينما الاصرة بين (Si-Si) هي اضعف بكثير من الاصرة بين السيليكون واي ذرة أخرى مثل الكلور او الاوكسجين . كما يكون الكاربون اصرة قوية مع الهيدروجين لذا نجد اعداد كبيرة من الهيدروكربونات المشبعة والتي تتمتع بثبات كبير.

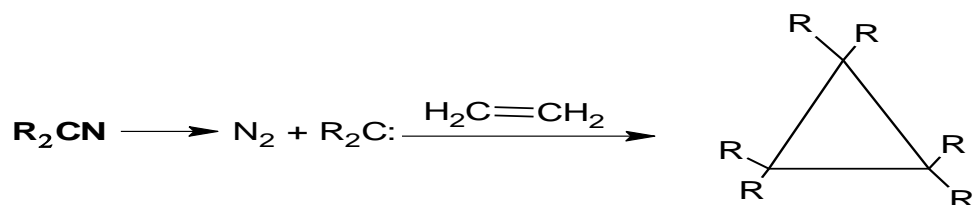
نظائر الكاربون :- للكاربون الموجود في الطبيعة نظيران الأول  $^{12}\text{C}$  وهو موجود بنسبة (98.89%) والثاني  $^{13}\text{C}$  بنسبة (1.11%) اما الكاربون المشع  $^{14}\text{C}$  فيستعمل بصورة واسعة كعنصر استشفائي ويحضر من الاشعاع النيوتروني الحراري لتثريد الليثيوم او الالمنيوم ويوجد على شكل ثنائي أوكسيد الكاربون او كاربونات او على شكل مركبات عضوية غير ثابتة ويتكون في طبقات الجو من تفاعل الكاربون مع النيوترونات .

صور الكاربون:- يوجد الكاربون بصورتين متبلورتين هما الماس Dimond والكرافيت Graphite وهو يمثل المسحوق الأسود الناتج من احتراق المواد العضوية الماس عديم اللون تترتب كل ذرة كاربون فيه مستخدمة اوربتالات  $\text{sp}^3$  المهجنة لتكوين اربع أواصر وبذا تصبح كل ذرة كاربون بشكل رباعي السطوح مع اربع ذرات كاربون أخرى ترتبط هذه الذرات ( الكاربون ) ارتباط تساهمي بواسطة ازواج الالكترونات التي تمثل الاوربتالات الجزيئية المتكونة من تداخل هجائن  $\text{sp}^3$  لذرات الكاربون ويعطي هذا التركيب ثلاثي الابعاد صلابة كبيرة للماس تتميز عن الكرافيت

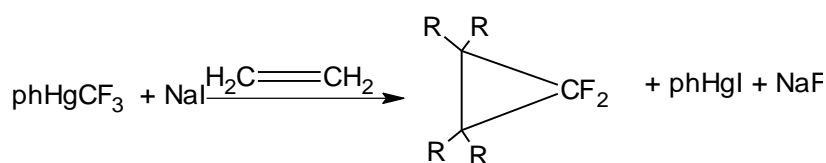
ولهذا السبب أيضا فان الماس يمتلك درجة انصهار عالية ( $3600^{\circ}\text{C}$ ) اما الكرافيت فله تركيب على شكل صفائح متبلرة فيها ذرات الكربون ذات بعدين وتعتبر كل صفيحة أشبه بنظام حلقات بنزينية مندمجة ويعود ثبات الكرافيت الى تكوينه الاواصر المضاعفة وترتبط هذه الطبقات مع بعضها بتأثير قوى فاند رفال الضعيفة . الكرافيت هش ويتكسر بسهولة بسبب ضعف الترابط بين الطبقات لذا تكون له خاصية الدهان المعاكسة لخاصية المواد الكاشفة كالماس .

### مركبات الكربون ثنائية التكافؤ:- من اهم هذه المركبات هي

الكاربينات :- تمتلك الصيغة العامة ( $\text{R}_2\text{C}:$ ) والتي تحضر بصورة عامة من التحلل الضوئي لثنائي ازو الكان بوجود مادة مثبته للتفاعل مثال على ذلك الالكينات



وتكون هذه الكاربينات فعالة ممكن ان تدخل تفاعلات غير متجانسة من بين كمركباتها هاليدات الكاربين التي تحضر من تفاعل مركبات الزئبق العضوية مع يوديد الصوديوم بوجود الكين كعامل مساعد



الكاربيدات :- وهي مركبات تتكون نتيجة اتحاد عنصر الكربون مع عناصر أخرى ذات سالبية كهربائية مساوية او اقل مما للكربون وتحضر بصورة عامة بالطرق التالية

- ١- اتحاد العنصر مع الكربون بدرجات حرارية عالية اعلى من  $2000^{\circ}\text{C}$
- ٢- تفاعل اكاسيد العناصر مع الكربونايضا بدرجات حرارة عالية
- ٣- تفاعل الفلز مع الهيدروكربون المناسب
- ٤- تفاعل الاستلين مع محلول مائي لمالح الفلز

- تصنف الكاربيدات اعتمادا على نوع التاخر بين ذرات العناصر الى :-

- ١- الكاربيدات الايونية
- ٢- الكاربيدات التساهمية
- ٣- الكاربيدات الخلالية

### اكاسيد الكربون :-

تحت أكسيد الكربون ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ) او ثنائي أكسيد ثالث الكربون ويحضر من التفكك الحراري لحمض المالنونيك ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ) وقد افترض ان بنية هذا الاوكسيد مستقيمة ( $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) كما ان دراسات أطيف تحت الحمراء اثبتت تماثل الجزيئية اثبتت دراسات اطوال الاصرة لهذا المركب عدم تمركز الاصرة المزدوجة كما هو متوقع من متسلسلة من الاواصر المزدوجة .

يتفاعل تحت أكسيد الكربون مع الاوكسجين مولدا ثاني أكسيد الكربون ويتفاعل مع الماء معطيا حامض المالنونيك ويتفاعل مع الامونيا معطيا اميد المالنون ( $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$ ) ويتفاعل مع كلوريد الهيدروجين ليعطي  $\text{CH}_2(\text{COCl})_2$

## احادي أوكسيد الكربون :-

يشابه احادي أوكسيد الكربون الكترولونيا النتروجين  $N_2$  وايون النتروز الموجب وايون السيانيد  $CN^-$  ويحضر احادي أوكسيد الكربون عند حرق الكربون في حيز محدد من الهواء او تسخين حامض الاوكزاليك في حامض الكبريتيك ويحضر تجاريا من بخار الماء



ويحضر بهياة الغاز وذلك من امرار الهواء على فحم الكوك المتوهج



اما في المختبر فيحضر كما اسلفنا من تاثير حامض الكبريتيك على احد الحوامض العضوية مثلا حامض الفورميك كما في المعادلة



يعتبر احادي أوكسيد الكربون من قواعد لويس الضعيفة ومن اهم خصائصه في هذا المجال سلوكه كليكاند مع العناصر الانتقالية حيث تتكون كربونيلات الفلز

يعتبر ثنائي أوكسيد الكربون انهيدريد لحامض الكربونيك كما انه لا يذوب بالكامل في الماء يبقى القسم الأكبر منه بصورة  $CO_2(aq)$

يتفاعل احادي أوكسيد الكربون مع هيدروكسيدات القلويات فقط عند درجات حرارة عالية مكونة الفورمات ومع أوكسيد المثل مكونا الخلات

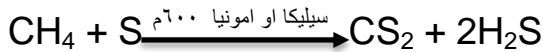


## ثنائي أوكسيد الكربون :-

يوجد ثنائي أوكسيد الكربون في الجو بتركيز ٣٠٠ جزء لكل مليون جزء ان اهم مصدر لثنائي أوكسيد الكربون هو الصخور الكربونية وكربونات الكالسيوم والمغنسيوم يوجد كذلك في زفير الانسان وفي الغازات الناتجة من المكامن البترولية ، يحضر ثنائي أوكسيد الكربون الصلب ( الثلج الجاف) من التمدد السريع للغاز تحت الضغط او التبريد بصورة مفاجئة .

## مركبات الكربون مع الكبريت

من اهم هذه المركبات هي ثنائي كبريتيد الكربون الذي يكون سائل عديم اللون وهو سام جدا درجة غليانه  $(46^0C)$  يحضر عن طريق امرار مزيج من الميثان والكبريت خلال السليكا او الامونيا بشكل عامل مساعد عند  $600^0C$



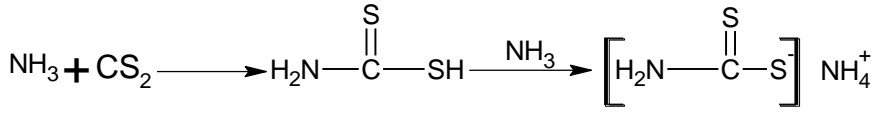
او بمزج الكبريت مع الفحم الحجري في درجة  $900^0C$



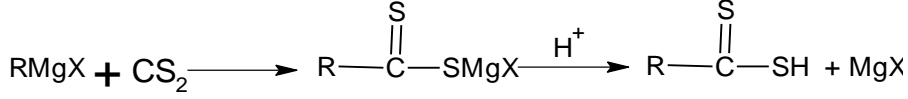
لكبريتيد الكربون تفاعلات مع المركبات العضوية منها  
١- يتفاعل مع غاز الكلور لتحضير رباعي كلوريد الكربون



٢- يتفاعل مع الامونيا مكونا ثنائي ثايوكاربونات



٣- يتفاعل مع كاشف كرينيارد مكونا ثنائي كاربونات الالكيل



٤- ومن اهم تفاعلاته المعروفة مايسمى بتفاعلات الادخال حيث تدخل جزيئة كبريتيد الكربون بين الاصرة (Sn-) او (N) او (Co-Co) او اواصر اخرى ومثال التفاعل التالي



مركبات الكربون مع النيتروجين :-  
السيانوجين :-

غاز عديم اللون له درجة غليان واطئة (210°C) وهو سام جدا ورغم انه مركب ماص للحرارة الا انه ثابت بدرجة حرارة الغرفة ويتبلر بالتسخين كما يتحلل في المحاليل القاعدية مكونا السيانات والسيانيدات يكون مشابهة للهالوجينات عند تفاعلها مع القواعد



يحضر السيانوجين من تفاعل سيانيد النحاسوز مع كلوريد الحديدك



يتحرر السيانوجين عند تسخين سيانيد الزئبقك مع كلوريد الزئبقك



كذلك يتكون باكسدة سيانيد الهيدروجين بغاز ثنائي اوكسيد النايترجين



سيانيد الهيدروجين HCN :-

غاز عديم اللون غير ثابت بدرجات الحرارة الاعتيادية ويمكن ان يتبلر بتاثير الاشعة فوق البنفسجية ويحضر صناعيا من تاكسد مزيج من الميثان والامونيا كما في التفاعل





• اما سيانيدات العناصر الأخرى غير الهيدروجين مثل سيانيد الصوديوم فتحضر بطريقتين

١- صهر مزيج من الكربون و كاربونات الصوديوم وسيانيد الكالسيوم



٢- تسخين اميد الصوديوم مع الكربون كما في المعادلة



### السيليكون :-

يعتبر (Si) اكثر العناصر انتشارا في الطبيعة بعد الاوكسجين حيث تبلغ نسبته (28%) من القشرة الأرضية ويدخل في تركيب مختلف السليكات على شكل الكوارتز والرمل  $\text{SiO}_2$  وتتشابه بنية السيليكون مع بنية الماس الا انه يختلف عنه في درجة التهشم ( التكرس ) وطبيعة الشوائب الموجودة فيه كما انه خامل تجاه جميع الحوامض ويزوب في المحاليل المائية للقواعد كما في تفاعله مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم



السيليكون فعال تجاه الهالوجينات ومركباتها العضوية



يحضر السيليكون (Si) من تسخين فحم الكوك والرمل في فرن كهربائي



هذا النوع من السيليكون غير نقي اما السيليكون النقي الذي يستعمل في صناعة الترانزسترات فيصنع من تسخين رباعي كلوريد السيليكون مع الزنك في جو خامل او اختزال ثلاثي كلوريد السيلان مع الهيدروجين في درجات حرارة عالية .

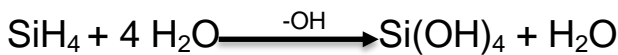


### مركبات السيليكون :-

١- هيدريدات السيليكون تكون على أنواع ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ) حيث تكون لها صيغة عامة  $(\text{Si}_n\text{H}_{2n+2})$  وتحضر من التفاعل التالي



وهذه الهيدريدات لها القابلية على التاكسد في الماء والكحولات محررة الهيدروجين



وتعتبر هذه المركبات عوامل مختزلة قوية تختزل محاليل ايون النحاسيك  $\text{Cu}^{+2}$  محولة اياها الى هيدريدات النحاس .  
٢- ثنائي أوكسيد السيليكون او السيليكا ، تتميز هذه المركبات بامتلاكها اشكال بلورية متعددة يحاط فيها السيليكون بذرات اوكسجين بشكل رباعي السطوح مكونة أواصر ذات صفة ايونية وتكون السيليكا غير فعالة وتقاوم الهجوم بواسطة الكلور او البروم ومعظم الحوامض عند درجات الحرارة الواطئة الا انها يمكن ان تتفاعل مع الفلور وحامض الهيدروكلوريك وبعض القواعد .

## الجرمانيوم :-

يوجد الجرمانيوم بصورة واسعة وبكميات قليلة حيث يحصل عليه من الفحم وخامات الزنك، حيث يعتبر من اقل العناصر وجودا في الطبيعة وهو يستعمل كشبه موصل ويحضر من اختزال أكسيد الجرمانيوم  $GeO_2$  مع الكربون والهيدروجين بدرجة حرارة اقل من ٥٤٠ م° يستخدم الهيدروجين لتعجيل من سرعة التفاعل. يمتلك غاز الجرمانيوم قابلية للتفاعل مع هاليدات المثل أو هاليدات الاريل وتكوين هاليدات الجرمانيوم العضوية كما يتفاعل مسحوق الجرمانيوم مع غاز الكلور والبروم عند درجات حرارة واطنة مكونا رابع هاليدات الجرمانيوم ( $GeX_4$ ) كما يمكن تحضير رابع هاليدات الجرمانيوم من تفاعل مسحوق الجرمانيوم مع حامض الهيدروكلوريك عند درجات حرارة عالية



يمكن للجرمانيوم ان يكون هاليدات متطايرة تأخذ الصيغة ( $Ge_nH_{2n} + 2$ ) والتي تتأكسد بواسطة الاوكسجين او الماء مكونة ثاني أكسيد الجرمانيوم ويختلف هذا العنصر عن السليكون بان حالة الاكسدة +٢ تكون متواجدة في العديد من مركباته كما في كلوريد الجرمانيوم الثنائي  $GeCl_2$  الذي يمكن تحضيره من التفاعل التالي



## القصدير والرصاص :-

ما باقي العناصر ( $Sn, Pb$ ) فهية تعتبر نادرة حيث تكون نسبة هذه العناصر (0.001) يوجد القصدير على شكل أكسيد القصدير يعرف بالكاستيرايت *cassiterite* في الرمل والطين اما الرصاص فيوجد في الغالب على شكل كبريتيد الرصاص ( $PbS$ ) ويعرف بالغالينا *Galena*

. يستخلص  $Sn$  من الكاستيرايت او صخر القصدير  $SnO_2$  حيث يطحن الخام ويغسل ويحرق لإزالة الشوائب ( مثل الكبريت ) بعد ذلك يختزال الاوكسيد ( أو أكسيد القصدير ) بالتسخين مع الانتراسيت ويصفى القصدير ثم يمرر تيار من الهواء فوق منصهر حيث يكون القصدير طبقة الى الأعلى تقشط من المنصهر. ويوجد القصدير بصورتان هما (الافا والبيتا ) .

اما الرصاص فيستخلص من خاماته واهمها ( الغالينا ) بعد إزالة الشوائب كما في المعادلات



ينقى الرصاص وكذلك القصدير بالتحلليل الكهربائي في وسط حامضي . تمتلك اكايد الخارصين والرصاص خواص امفوتيرية عكس خواص اكايد بقي عناصر الزمرة التي تكون حامضية .

يذوب ثاني أكسيد القصدير  $SnO_2$  في المحلول القاعدي مكون ايونات هيدروكسيد القصدير  $Sn(OH)_6^{-2}$  وفي الحوامض الهالوجينية تكون ايونات كلوريد القصدير  $SnCl_6^{-2}$  سداسي كلوريد القصدير.

يعتبر ثاني أكسيد الرصاص عامل مساعد قوي يمكن تحضيره كهربائيا من تحضير الرصاص الثنائي مع ايون الهوكلورات .

