

Unit Two

University of Anbar

College of Science

Department of Chemistry

Second Year

Inorganic Chemistry

جامعة الانبار

كلية العلوم

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

الكيمياء اللاعضوية

Lec.6 (Unit 2)

الزمرة الرابعة

Group IVA

مدرس المادة

أ.د. عمر حمد العبيدي

Prof. Dr. Omar Al-Obaidi

الزمرة الرابعة

Group IVA

٢.٦- كيمياء عناصر مجموعة الكربون (عناصر المجموعة الرابعة): Chemistry of carbon :

Group (Group four elements) :

تحتوى هذه المجموعة على خمسة عناصر تبدأ من الكربون وتنتهي بالرصاص وتوزيعها

الالكتروني مدون أدناه:

الكربون	$1s^2 2s^2 2p^2$ or $[\text{He}] 2s^2 2p^2$
السيليكون	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ or $[\text{Ne}]^{10} 3s^2 3p^2$
الجيرمانيوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ or $[\text{Ar}]^{18} 3d^{10} 4s^2 4p^2$
القصدير	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ or $[\text{Kr}]^{36} 4d^{10} 5s^2 5p^2$
الرصاص	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$ or $[\text{Xe}]^{54} 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$

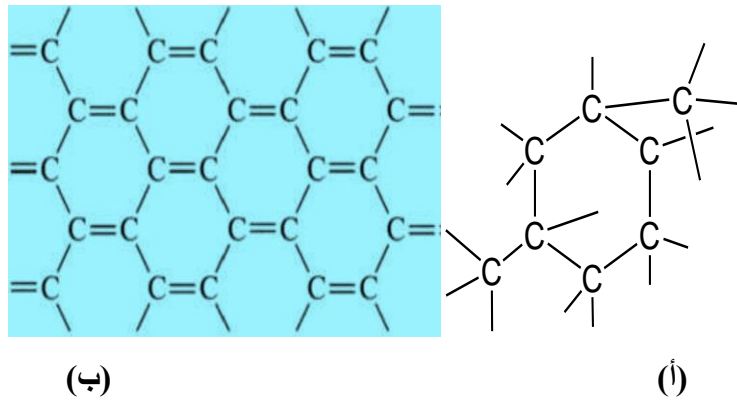
لعناصر هذه المجموعة أربعة إلكترونات في غلاف التكافؤ، وعندما تستعمل كل هذه الإلكترونات ينتج ترابط تساهمي. وعند الانتقال إلى أسفل المجموعة تتزايد قدرة استعمال إلكترونات التكافؤ بحيث تعطى تكافؤات مختلفة، فعنصر القصدير له تكافئين ثنائي ورباعي وكذلك عنصر الرصاص له تكافؤ ثنائي ورباعي ويعد التكافؤ الثنائي أكثر ثبات من الرباعي.

الجدول-١.٦: الخواص العددية لعناصر المجموعة الرابعة (قيم ألرد-راوش (Allred-Rochow)

العنصر	طاقة التأين (eV)			الخاصية الكهروسالبة†	نصف قطر التساهمي (A ^o)	نقطة الانصهار
	الأولى	الثانية	الثالثة			
كربون	11.2	24.3	48	2.50	0.77	3500
سيلكون	8.1	16.3	33	1.74	1.17	1414
جيرمانيوم	8.1	15.9	34	2.02	1.22	958
قصدير	7.3	14.5	31	1.72	1.41	232
رصاص	7.4	15.0	32	1.55	1.54	328

الاتجاهات في الخواص الفيزيائية والعددية (الجدول-١.٦) هو أكثر أو أقل مما هو متوقع من موقع هذه العناصر في الجدول الدوري. على سبيل المثال، الطريقة التي تؤثر بها الخواص الشكلية للإلكترونات الداخلية على طاقة التأين يمكن مشاهدتها للمستوى 3d عند مقارنة السيلكون

والجيرمانيوم، وبالنسبة للمستوى 4f عند مقارنة القصدير بالرصاص. وبما إن عنصر الرصاص أقل خاصية كهروموجبية من باقي عناصر المجموعة فقاعدتيه ليست كبيرة. في الأيونات المائية للقصدير (II) والرصاص (II) يكون الترابط بين ذرة الفلز وجزئيات الماء المرتبطة تساهمي أيوني جزئياً. الظاهرة الواضحة في كيمياء الكربون هي قدرة ذرات الكربون للارتباط مع بعضها البعض لتكوين سلاسل وحلقات، هذه الخاصية تعرف بالتسلسل حيث هذه السلاسل توجد بدرجة أقل نسبياً في السيلكون والجيرمانيوم، ولكن في القصدير والرصاص يكون وجود السلاسل نادراً جداً. يوجد الكربون في صورتيهما الماس والجرافيت، في الشكلين ذرات الكربون ترتبط بروابط شبكية تساهمية وبالتالي تنتج جزئيات ضخمة، ووفقاً لذلك فإن درجة انصهار الكربون تكون عالية جداً، حيث أن للتغلب على حدودية التركيب، فمن الضروري تكسير روابط كربون-كربون. نجد في الماس أن كل ذرة كربون على صورة رباعي الأسطح الهرمية لأربعة ذرات كربون أخرى (الشكل- ٩.٦ (أ)). بالرغم من أنه يمكن للروابط الناتجة من تداخل المدارات sp^3 المهجنة، فطول رابطة كربون-كربون هو 1.54 أنجستروم. تركيب الجرافيت بكيفية أن كل ذرة كربون ترتبط إلى ذرات كربون أخرى في مستوى ثلاثي الأضلع (الشكل- ٩.٦ (ب)) وطول الرابطة هو 1.42 أنجستروم. ينتج هذا في التركيب الطبقي حيث البعد بين المستويات هي 3.35 أنجستروم. يمكن تخيل التهجين sp^2 لذرات الكربون، وتداخل مدارات p غير المهجنة جانبي ليعطي ترابط غير المستقر بالمكان. حركة الإلكترونات التي تمنح التذبذب المكاني تكون مسئولة عن الخواص التوصيلية للجرافيت، وبسبب تماسك المستويات بعضها ببعض بقوى ضعيفة يمكن انزلاقها على بعضها، وبهذا فهذه الخاصية تكون مسئولة عن طبيعة الجرافيت الملساء. جميع عناصر السيلكون والجيرمانيوم والقصدير التآصلي الرمادي لها نفس تركيب الماس. ومع ذلك فإن الصلادة الميكانيكية لهذه العناصر تتناقص من السيلكون حتى القصدير لتمنح ترابط تساهمي ضعيف بين الذرات الثقيلة، والسبب في ذلك يرجع إلى أن العدد الكبير من الإلكترونات الداخلية يحد من درجة تداخل المدار. تركيب الجرافيت ليس مقبول من هذه العناصر بسبب عدم قدرة الذرات على تكوين روابط $p\pi-p\pi$ مع بعضها.



الشكل-٩.٦: ترابط ذرات الكربون في (أ) الماس و (ب) الجرافيت

يعرف عنصر القصدير (Tin(Sn) بأنه قصدير أبيض ويمثل الشكل الفلزي للعنصر، درجة التحول بين القصدير الأبيض والرمادي هي 13°C حيث يعد هذا التحول بطيء جدا. يوجد عنصر الرصاص فقط في شكل فلزي. يوجد الكربون في الطبيعة على صورة جرافيت أو ماس. في حالة الاتحاد يوجد كمادة حبة وفي المعادن مثل الحجر الجيري والبترو. يعد عنصر السيلكون (Si) هو ثاني أوفر العناصر في القشرة الأرضية، وكما يوجد على هيئة السليكا SiO_2 ، وكذلك سليكات. يمكن الحصول على العنصر في شكل غير نقية بواسطة اختزال السليكا بالكربون عند درجات حرارة عالية. يوجد عنصر الجيرمانيوم (Ge) في الفحم و بعض خامات الزنك بكميات ضئيلة فقط و يتراكم في غبار مداخل الرماح كأوكسيد الجيرمانيوم GeO_2 . يستخلص الجيرمانيوم من الغبار بتحميضه بحمض الهيدروكلوريك ليتم الحصول على رابع كلوريد الجيرمانيوم المتطاير، وبعد تنقيته بواسطة التقطير التجزيئي، يختزل أكسيد الجيرمانيوم GeO_2 الى عنصر الجيرمانيوم بواسطة الهيدروجين. عنصر الجيرمانيوم عالي النقاوة حيث يستعمل في صناعة المقاومات ويمكن الحصول عليه بعملية التكرير الموقعي. في هذه العملية يسخن ساق من العنصر من أحد الأطراف حيث ستنصهر المنطقة لينتج قطاع- مقطعي رقيق، وبتحويل مصدر الطاقة ستعمل المنطقة المنصهرة حاجز بطيء لطول الساق، وبهذا تعمل على ازالة الشوائب والتي هي أكثر إذابة في العنصر المنصهر من الصلب إلى أحد الأطراف من الساق. عنصر السيلكون عالي النقاوة ويحضر بنفس الطريقة. يوجد القصدير على هيئة ثنائي أكسيد القصدير الرباعي SnO_2 ، و يوجد الرصاص أساسا على هيئة كبريتيد الرصاص PbS . يمكن الحصول على الفلزات بسهولة بواسطة اختزال الأكسيد المنصهر.

١.٢.٦ - تفاعلات العناصر: Reactions of the elements

يزداد النشاط الكيميائي لهذه العناصر من عنصر الكربون (C) إلى عنصر القصدي (Sn) ، بينما عنصر الرصاص (Pb) يعد أقل نشاط من عنصر القصدير. تتحد هذه العناصر مع الكواشف الكيميائية مثل الأكسجين والهالوجينات بالتسخين. عنصر القصدير هو الوحيد في هذه المجموعة الذي يذوب في الأحماض المخففة حيث يتصاعد غاز الهيدروجين ويتكون أيون القصدير (II). المعادلات الكيميائية الآتية توضح تفاعلات عناصر المجموعة الرابعة:

• يتواجد الكربون بشكل نظيران مستقران C_6^{12} نسبته 98.89% وكذلك النظير الآخر C_6^{13}

1.11% إما الكربون C_6^{14} يكون مشع و يتكون في الجو بفعل الأشعة الكونية .

• يوجد الكربون في الطبيعة في حالته الحرة بصورتين هما الماس و الجرافيت ، وله صورة أخرى

غير بلورية تسمى السخام (النيلج) كما يوجد في مركبات عضوية و غير عضوية و في الهواء

الجوي على هيئة ثاني أكسيد الكربون .

• ان اكتساب أربعة الكترونات من قبل عناصر المجموعة يكون غير ممكن وفق حسابات الطاقة

ما عدا الكربون له القابلية أن يكتسب الكترولونات كما في حالة الكاربيدات الأيونية بالفلزات ذات الكهروموجية العالية .

• لعناصر هذه المجموعة القابلية على تكوين روابط تساهمية مع الهيدروجين مكونة الهيدريدات

مثل CH_4 وكذلك مع الهالوجينات مثل CCl_4 .

• يعتبر الكربون من اللافلزات بينما السيليكون و الجرمانيوم اشباه فلزات أما القصدير و الرصاص فلزات .

• بروز ظاهرة التأصل : وهو وجود العنصر في أكثر من صورة تتفق جميعها في الخواص

الكيميائية و تختلف في الخواص الطبيعية مثل درجة الانصهار و اللون و الشكل البلوري وذلك

لاختلاف الشكل البنائي وعدد الذرات و توزيعها البلوري، و تظهر هذه الظاهرة في اللافلزات

الصلبة فقط و لاتظهر في اللافلزات السائلة أو الغازية .

٢.٢.٦ - مركبات عناصر مجموعة الكربون: Compounds of carbon group elements

يعد الجرافيت صورة من صور الكربون حيث يحتفظ بتركيبه الطبقي ، وفي نفس الوقت يمتد

حتى يلائم ذرات أو جزيئات المادة المتفاعلة و الناتج يعرف بمركبات الرقائق، وكما هو متوقع فهي

غير قياسية. يوجد العديد من المواد التي يتفاعل معها الجرافيت في هذا الإطار، والأمثلة كثيرة تتمثل

في البوتاسيوم والكلور والبروم وكلوريد الحديد (III). الترابط في هذا النوع من المركبات لا

يشمل روابط π غير المستقرة لمستويات الجرافيت فهي جيدة التوصيل للكهرباء مثل الجرافيت نفسه

. يكون الفلور والأكسجين مركبات الرقائق حيث ذرات الفلور والأكسجين ترتبط لذرات الكربون

بالكترونات هي أصلا موجودة في مدارات π غير المستقرة، وبذلك تعتبر هذه المركبات غير

موصلة للكهرباء. يتحد الكربون مع العديد من الفلزات ليعطي مركبات الكاربيدات، و هذا الاتحاد

يعتمد على طبيعة الفلزات فيما إذا هي مقمحة (خلالية) (interstitial) أو أيونية. تتكون الكاربيدات

المقمحة مع الفلزات الانتقالية، و تشغل ذرات الكربون الموقع رباعية الأسطح الهرمي في شبكة

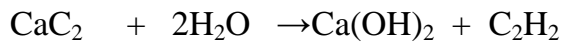
الفلز. في غالبية الفلزات المقمحة يكون التلائم بذرات الكربون كبير جدا، ولكن في الفلزات من

الكروم حتى الزنك يكون امتداد شبكة الفلز ضروريا. وهكذا، وبهذا يصعب تصنيف كاربيدات هذه

الفلزات بكونها مقمحة. عادة تحتوي الكاربيدات الأيونية على أيون C_2^{2-} التي تنتج بواسطة الفلزات

القلوية ، الفلزات القلوية الأرضية و بعض الفلزات الأقل كهروموجية مثل الزنك والبريليوم. وعند

تحللها المائي فهي تنتج مركب الأسيتيلين حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



عند درجات حرارة عالية يمكن جعل كربيد الكالسيوم ليتفاعل مع النيتروجين لينتج سيانيد

الكالسيوم ($CaNCN$) وهي الطريقة التي يحضر بها صناعيا. وأهم استعمالاته هي كسماد. وكما

توجد أيضا كاربيدات تحتوي على أيون C^{4-} ، على سبيل المثال Be_2C . كاربيدات بعض الإفلزات لها

شبيكات روابط تساهمية وهي جزيئات عملاقة. في كربيد البورون B_4C_3 ، على سبيل المثال يحضر

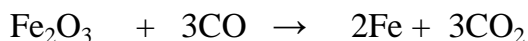
مركب كربيد البورون بتسخين اكسيد البورون B_2O_3 مع الكربون، يشمل تركيبه نظام وحدة B_{12} عشرونية الوجوه (Icosahedral) ترتبط بسلسلة C_3 المستقيمة؛ في كربيد السيلكون، SiC المحضر بتسخين اكسيد السيليكون SiO_2 مع الكربون، شبكة الترابط التساهمي المعتمدة على ترابط رباعي الأسطح الهرمي لذرات الكربون والسيلكون معروفة. أبسط هاليدات الكربون هي رابع هاليد الكربون. بانتهاز استعمالها الواسع كمذيب، الواحد الأكثر شيوعا مستعمل هو رباعي كلوريد الكربون الذي يقاوم التحلل المائي. والسبب في هذا هو فرق السلوك الراجع إلى افتقار وجود مدارات d في ذرة الكربون. تتناقص قوة الرابطة كربون- هاليد مع حجم ذرة الهالوجين، لذا الثباتية الحرارية لكل من CF_4 و CCl_4 و CBr_4 و CI_4 تنقص في نفس السياق. وعليه فمركب رابع فلوريد الكربون أكثر غاز ثابت من مركب رابع يوريد الكربون الصلب والذي يبدأ في التفكك عند درجة انصهار $171^\circ C$. أكاسيد الكربون المهمة هي أول أكسيد الكربون CO وثاني أكسيد الكربون CO_2 ويمكن إنتاجهما مباشرة من تفاعل عنصر الكربون مع كمية غير وفيرة من الأكسجين معطيا المركب الأول وعند تفاعل عنصر الكربون مع كمية وفيرة من الأكسجين يتكون المركب الثاني:



حتى في المعامل يتم تحضير مركب أول أكسيد الكربون بطريقة مناسبة بنزع ماء حمض الفورميك $HCOOH$ بواسطة حمض الكبريتيك المركز كالتالي:



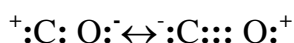
وثاني أكسيد الكربون يحضر بواسطة تحميض أملاح الكربونات. أول أكسيد الكربون غاز عديم اللون وله الخواص الاختزالية حيث يختزل العديد من أكاسيد الفلزات إلى فلزات، على سبيل المثال، في التفاعل الكيميائي الآتي:



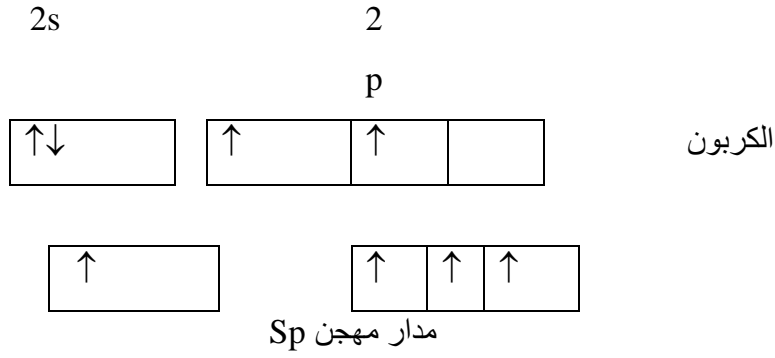
يتفاعل أول أكسيد الكربون مع بخار الكبريت ليعطي كبريتيد الكربونيل الغازي COS ومع الكلور يعطي كربونيل الكلوريد (الفوسجين) ذات الصغية $COCl_2$. عند تسخين مركب هيدروكسيد الصوديوم مع أول أكسيد الكربون تحت ضغط مناسب ينتج مركب فورمات الصوديوم حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



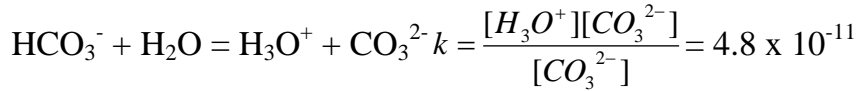
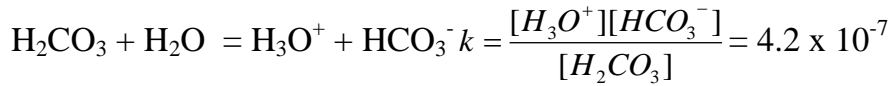
الترابط في جزيء أول أكسيد الكربون تم تفسيره في إطار نظرية المدار الجزيئي. كما يمكن اعتباره في إطار الرنين بالأشكال القانونية الآتية:



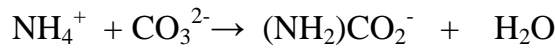
سيلعب أول أكسيد الكربون كليجاندا ويتحد مع ذرات عناصر معينة ليعطي كربونيلات الفلز والمركبات ذات العلاقة. ولتوضيح التركيب الخطي لثاني أكسيد الكربون يمكن استخدام نظرية رابطة التكافؤ لتحديد التهجين sp لذرات الكربون كالتالي :



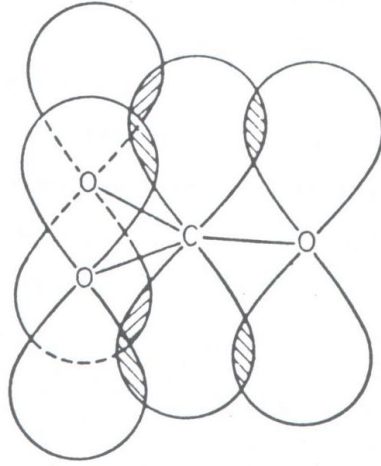
كل مدار مهجن sp يتداخل مع مدار p الذري بالأوكسجين الذي يحتوي على إلكترون واحد غير مزدوج. التداخل الجانبي لمدارات p المتجاورة (حيث توجد فائتان من ثلاثة) تعطي فئة من ستة مدارات π غير المستقرة (اثنان من ذرة الكربون وثلاثة من كل ذرة أكسجين) وتزدوج بحيث تشغل أربعة مدارات π الجزيئية وتترك اثنان ذات طاقة عالية وهي مدارات مضاد الترابط غير شاغرة. التأثير الكلي لمدارات π غير المستقرة ، وبالتالي يكمل رتب الرابطة للروابط كربون-أكسجين الأصلية. يذوب ثاني أكسيد الكربون في الماء ليعطي حمض الكربونيك H₂CO₃ الضعيف:



وبالرغم من إن أملاح الكربونات تتكون بواسطة فلزات عديدة، إلا أن ثنائي كربونات تتكون بواسطة عناصر ذات كهروموجبية عالية. معظم أملاح الكربونات لا تذوب في الماء وتلك الفلزات القلوية (ما عدا الليثيوم) جميعها تذوب ولكنها تسلك التحلل المائي الشامل كما هو متوقع من الطبيعة الحمضية الضعيفة لحمض الكربونيك. في المحاليل توجد كربونات الأمونيوم في أتران كما يلي :

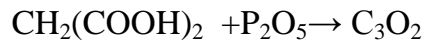


أصناف (NH₂)CO₂⁻ هي أيون الكارباميت، وتكوينها يتفق مع إحلال مجموعة OH بأيون البيكربونات (HO)CO₂⁻ بمجموعة NH₂. التركيب الهندسي لأيون الكربونات هو مسطح ثلاثي الأضلع برابطة كربون-أكسجين بطول أقصر من الروابط الفردية تشير إلى أن رتبة الرابطة أكبر من الوحدة. تداخل مدارات p الخاصة بالأوكسجين مع مدارات sp² المهجنة من ذرة الكربون المركزية يمكن تخيل هيكل ترابط σ البنائي ، وفي نفس الوقت التداخل الجانبي لمدارات p الموضحة (بالشكل-٦.١) سينتج ترابط غير مستقر على كل الذرات الأربع بالأيون.



الشكل (١٠.٦): تداخل مدارات p المتجاورة في أيون CO_3^{2-}

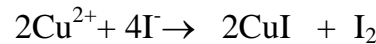
من بين الأكاسيد الأخرى المتكونة بواسطة الكربون هي تحت أكسيد الكربون (C_3O_2) وهو غاز رائحته نفس رائحة الوقود. يتم الحصول عليه بنزع ماء حمض المالونيك $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ بواسطة خامس أكسيد الفوسفور . حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



يتفاعل الكربون مع الكبريت مباشرة عند التسخين لينتج ثاني كبريتيد الكربون ذات الصيغة الكيميائية CS_2 سائل أصفر فاتح وهو الثيو النظير لثاني أكسيد الكربون، ومن هذا يمكن اشتقاق ثيو الكربونات. على سبيل المثال، يتفاعل أيثوأكسيد الصوديوم في المحاليل القلوية مع ثاني كبريتيد الكربون ليعطي أيون الاكزانتات $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2^-$. يعد ثاني كبريتيد الكربون مذيب مهم ويستعمل أيضا في الصناعة لتحضير رابع كلوريد الكربون. سيانيد الهيدروجين ، HCN سائل متطاير يذوب في الماء ليعطي حمض ضعيف ، سيانيدات الفلزات تسلك تحلل مائي شامل في المحاليل. مجموعة السيانيد تسلك في نواحي عدة وكأنها هالوجين. و السيانوجين C_2N_2 بكونه هالوجين كاذب يمكن تحضيره بأكسدة أيون السيانيد بواسطة النحاس (II) في المحاليل المائية حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



(قارن هذا بأكسدة أيون اليود في التفاعلي الكيميائي الآتي:



يمكن لأيون السيانيد التناسق مع عدة أيونات الفلزات ليكون مترابطات السيانو، مثل $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ و $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. إذا يمكن استعمال المدارات الجزيئية π مضاد الترابط الشاغرة بالليجان. يتشابه أيون CN^- مع CO إلكترونيا، ولكن بوجود شحنة سالبة لها علاقة بالأصناف السابقة، فحجم التناسق الإرغاعي في مترابطات السيانو يمكن أن تكون أقل من الكربونيلات. يصنع سيانيد الصوديوم في القياس الصناعي بواسطة التسخين القوي لخليط من الكربون وأميد الصودا أو

بواسطة تفاعل سيانيد الهيدروجين مع هيدروكسيد الصوديوم. تعرف مركبات الهيدروجين الثنائية للسيلكون والجيرمانيوم ذات الصيغة العامة M_nH_{2n+2} (Ge أو Si = M) بالسايلائانات والجيرمانات. تم تحديد أول ست أو سبع متشابهات في كل سلسلة، فهي تنتج عندما يعالج سيليكيد أو جيرمينايد المغنيسيوم بحمض مخفف حيث أن أول السائلين انسب أكثر للتحضير مثل التفاعل الكيميائي الآتي :

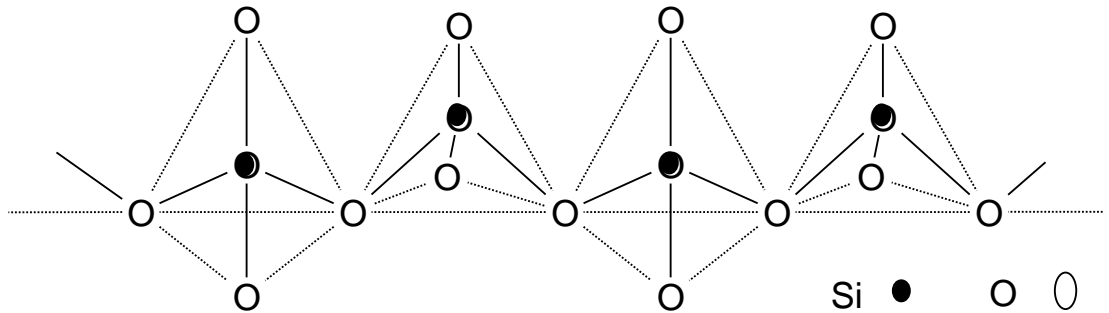


يكون عنصري القصدير والرصاص مركبات الهيدريد ذات الصيغة SnH_4 و PbH_4 بكميات قليلة عندما تتحلل مائيا سبيكة فلزات المغنيسيوم. تختلف سايلائانات الهيدروكربونات في معظم الخواص، يظهر الاختلاف بسبب توفر المدارات d بالنسبة للسيلكون و خاصية الكهروسالبية الضعيفة بالنسبة للسيلكون مقارنة بالكربون. في الحقيقة لرابطة السيلكون-الهيدروجين استقطاب معاكس لرابطة الكربون-الهيدروجين:



تعد السايلائانات عوامل مختزلة وسريعة الاشتعال فهي تتحلل بالماء بواسطة المحاليل القلوية إلى هيدروز السيلكا. جميع مركبات رابع هاليد السيلكون والجيرمانيوم والقصدير والرصاص مركبات تساهمية وقابلة للتحلل بالماء، مع هذا فان القدرة تتناقص كلما ازدادت قاعدية عناصر المجموعة الرابعة. يكون مركب رابع فلوريد السيلكون مترابك أيون سداسي الفلورو $[\text{SiF}_6]^{2-}$. تزداد قدرة عناصر المجموعة الرابعة لتكوين مترابكات الهالو مع الزيادة في الميزات الفلزية للعنصر، على سبيل المثال بالنسبة لعنصر القصدير كل أنيونات سداسي الهالو الأربعة معروفة. مع الرغم من أن معظم هاليدات القصدير (II) والرصاص (II) هي في الأساس مركبات تساهمية، تكون درجة التساهمية أقل بكثير منها في رابع الهاليد المناظر. على سبيل المثال، يكون مركب كلوريد القصدير (II) الجاف سائل متبخر، بينما فلوريد القصدير (II) فانه بلوري صلب. تعتبر اكاسيد عناصر هذه المجموعة ذات الصيغة الكيميائية MO_2 حمضية، ولكن عند الانتقال الى اسفل المجموعة يوجد هناك تناقص ملحوظ في هذه الخاصية. ثاني أكسيد الرصاص لونه بني غامق صلب، بسهولة يمكن اختزاله وهو عامل مؤكسد قوي. يذوب في حمض الهيدروكلوريك المركز البارد ليعطي محلول الرصاص (II) الأصفر والذي يعتقد أن صيغته $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ وهو عامل مؤكسد قوي يختزل بسهولة إلى $[\text{PbCl}_6]^{4-}$ عديم اللون أو $[\text{PbCl}_4]^{2-}$. يكونا عنصري القصدير والرصاص اكاسيد احادية صيغتها SnO و PbO على التوالي، وهي أساسا قاعدية. ويكون الرصاص أيضا أكسيد Pb_3O_4 (الرصاص الأحمر) وهذا المركب يحتوي على خليط من Pb(II) و Pb(IV) متمثل في PbO و PbO_2 . الأنيونات الأكسجينية لعناصر المجموعة في حالتها التأكسدية + 4 ليست على نحو مباشر. يسعى كل من عنصري القصدير والرصاص لتكوين أيونات مترابك سداسي هيدروكسي بالصيغة $[\text{M(OH)}_6]^{2-}$ دون الأنيونات الأكسجينية البسيطة. يكون

عنصر السيلكون عدد ضخ من الأنيونات الأكسجينية. توجد السيلكا SiO_2 في الكثير من الصور البلورية بحيث تحتفظ بتناسق ٤:٢ لكل ذرة من ذرات السيلكون بترابط رباعي الأسطح الهرمي مع أربع ذرات أكسجين. ويشمل الكوارتز، ثلاثي الديمايت و الكرستوبالاييت. يعد الكوارتز هو الصورة الأكثر ثباتا ، وعلى الرغم من إن التحول العكسي سيكون بطيء، الصور الثلاثة جميعها توجد في الطبيعة. الاستيشوفيت ، له التركيب الروتيلي (Rutile) ، والشكل الفراغي للسيلكون هو ثماني الأسطح الهرمي. ويمكن الحصول على السيلكا أيضا في الحالة المختلفة ولها عدة استعمالات في المعمل الكيميائي، خصوصا عند الظروف المعروفة في الصدمات الحرارية عندما يكون الزجاج العادي غير مناسب. للسيلكا شفافية الأشعة فوق البنفسجية العالية التي تتجاوز حدود $50,000 \text{ cm}^{-1}$ أو 200 nm . في السيلكات، يكون للسيلكون هندسية فراغية ثمانية الأسطح الهرمي. فالسيلكا حمضية وتفاعلها مع القلويات ينتج عنه تفكك في روابط شبكة SiO_2 . فإذا صهرت السيلكا بجزء قليل من القلويات، فإن قليل من روابط Si-O ستتكسر والنتيجة يحتوي على كمية كبيرة من عديد أنيونات السيلكات. من ناحية أخرى، إذا استعملت كمية كبيرة من القاعدة ستنتج أيونات السيلكات مشابهة مثل SiO_4^{4-} و $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ و $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ الحلقية. أيونات السيلكات المتعددة هي عادة توجد في سلاسل غير محدودة من الصفائح أو شبكات ثلاثية الأبعاد. أبسط نوع من هذه السلاسل موضح (بالشكل ٦.١١) ويحدث في البيروكسينات الذي يعد مثال لتلك الديوسيد ذات الصيغة $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. في شبكات ثلاثية الأبعاد يتم الاحتفاظ بتركيب SiO_2 الأساسي ولكن يتم إحلال بعض أصناف Si^{4+} بأصناف أخرى، على سبيل المثال في مركبات ألومنيو السيلكات يحل Al^{3+} محل Si^{4+} .



الشكل (١١.٦): سلسلة أنيون السيلكات

تعد الزيوليتات نوع من أنواع ألومنيو السيلكات لها مسامات وشبكة مفتوحة. ومن أجل هذا التركيب تمنح الزيوليتات مساحة أيونية مسطحة كبيرة تسمح بالتبادل السريع للكاتيونات بين المحلول المائي وأنيون الزيوليت. فهو من الممكن، إذا تم تصميم عمود من الزيوليت لتبادل كاتيونات المحاليل بكاتيونات الزيوليت. يمتلك الزجاج العادي تركيب شبكي يحتوي على وحدات السيلكات SiO_4 رباعية الأسطح الهرمية ولكن غير شبيهة بالسيلكات السابقة. الزجاج غير القياسي

يتم ضبطه لتصميم خواص معينة. وتجدر الإشارة إلى أن المركبات غير العضوية لها القدرة على تكوين الزجاج، على سبيل المثال مركب فلوريد البيريليوم BeF_2 و كلوريد الزنك ZnCl_2 ومخاليط معينة من أملاح الفلزات مع الأنيونات الشائعة مثل الكبريتات والنترات والخلات.

٣.٦- كيمياء الحالة ثنائية الشحنة الموجبة:

في الحالة الثنائية الموجبة، لأيونات الفلزات (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) ذات التوزيع الإلكتروني $(n-1)d^{10}s^2$ تكون حالة الأكسدة فيها غير مهمة بالنسبة للجermanيوم ولكن عناصر القصدير والرصاص الثنائية الموجبة فهي تكون العديد من الأملاح، ولو باقل درجة من هذه الأنيونات القاعدية، وهذه الأملاح لها ميزات تساهمية واضحة بالذات أملاح القصدير (II)، وفي المحلول يوجد تحلل مائي شامل إلى أيون SnOH^+ . على سبيل المثال، في حالة إذابة كلوريد القصدير (II) في الماء سينتج راسب أبيض من Sn(OH)Cl ، ولإذابة هذا المركب فمن الضروري إضافة حمض. إضافة قلوي إلى محلول مائي لأيونات القصدير (II) والرصاص (II) ينتج عنها ترسيب أكاسيدها الأحادية المائية. وبالرغم من أنها في الأساس قاعدية، فالأكاسيد المحضرة حديثاً تذوب في القلوي لتعطي محاليل لأيونات القصدير (II) والرصاص (II). القصدير (II) في المحلول الحمضي أو القاعدي له خواص اختزالية قوية. وبالرغم من أن أملاح القصدير (II) عادة تذوب في الماء، فمعظم أملاح الرصاص (II) لا تذوب في الماء، والمثال الشائع لذلك هو الكبريتات والهاليدات. المحاليل المائية للرصاص (II) يمكن الحصول عليها عادة بإذابة نتراتهما أو خلاتهما. القصدير (II) والرصاص (II) تتراكم بسهولة خاصة بأيونات الهاليد. على سبيل المثال، في حمض الهيدروكلوريك المركز يمكن وجود $[\text{MCl}_4]^{2-}$ كمتراكب رباعي الكلورو و $[\text{MCl}_6]^{4-}$ كمتراكب سداسي الكلورو. وباعتبار الترابط في هذه المتراكبات (عموماً متراكبات $d^{10}s^2$) فعلى نحو مباشر استعمال نظرية المدار الجزيئي بدل من نظرية رابطة التكافؤ. في مخطط رابطة التكافؤ توجد صعوبة في تصور ملائم لزوج الإلكترون في الغلاف الخارجي حيث أن المدار الخارجي مطلوب لتشكيل المدارات المهجنة والتي سوف تتلائم مع زوج الإلكترون من الذرات المانحة. مع ذلك، هذه الصعوبة لا تظهر في مخطط المدار الجزيئي: زوج الإلكترون يتلائم مع e_{1g}^* مضاد الرابطة المدار الجزيئي. وجود أزواج إلكترونات في المستوى e_{1g}^* له تأثير المد البعيد على أطياف امتصاص فوق البنفسجية للقصدير (II) والرصاص (II) (وكذلك لأيونات $d^{10}s^2$ الأخرى مثل الثاليوم (II) والبيزموت (III)). في مركبات القصدير الرباعي والرصاص الرباعي المدار e_{1g}^* (بافتراض تماثل ثماني الأسطح الهرمي) هو فارغ، ومن الممكن لإلكترون الليجاند امتصاص الإشعاع والانتقال بنفسه إلى هذا المدار. هذا يمنح حزم امتصاص انتقال الإلكترون في منطقة فوق البنفسجية- المرئية من الطيف، وهذا ما يغلب على أن مركبات القصدير الرباعي والرصاص الرباعي ملونة، مثل أيون $[\text{PbCl}_6]^{4-}$ لونه أصفر. ومع أن لأيونات القصدير الثنائي والرصاص الثنائي المستوى e_{1g}^* الذي لم يعد فارغاً وبذلك فالانتقال الإلكتروني إلى هذا المستوى غير ممكناً. هذا يفسر لماذا يبطل اللون الأصفر عندما يختزل إلى متراكب كلورو الرصاص الثنائي. ومع ذلك،

تملك أيونات $d^{10}s^2$ حزم امتصاص كثيف في المنطقة فوق البنفسجية- المرئية، ولكن توجد انتقالات $ns \rightarrow np$ الفعلية.