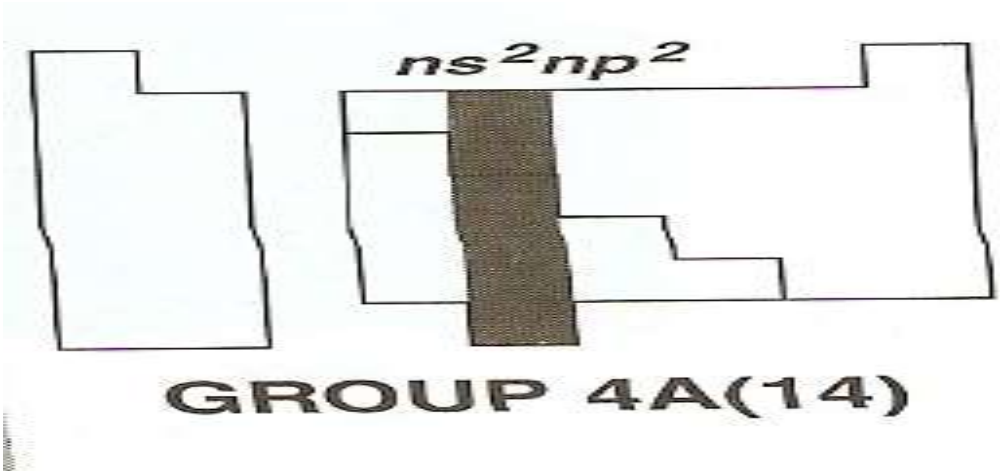
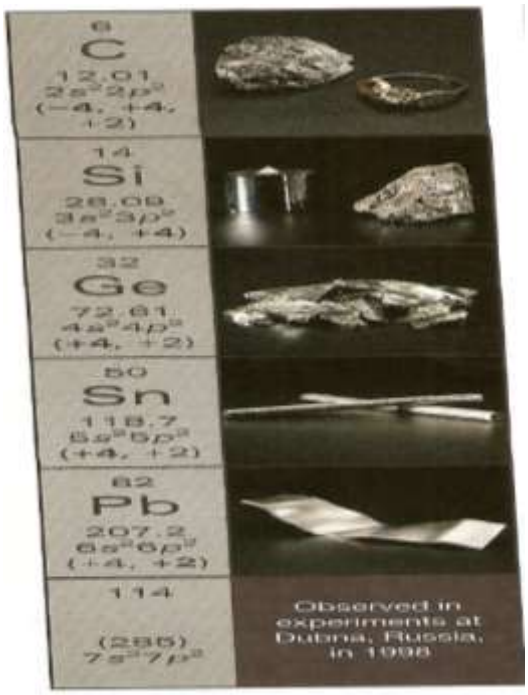
الفصل السادس

الزمرة الرابعة

Group IVA



تشمل هذه الزمرة عناصر الكاربون (C) والسليكون (Si) والجرمانيوم (Ge) والقصدير (Sn) والرصاص (Pb) .



– اسم الكاربون مشتق من الاسم اللاتيني Garbo الذي يعني الفحم الحجري يتميز هذا العنصر بوفرة مركباته التي تجاوزت المليون مركب بسبب قابلية الكاربون على تكوين اواصر قوية مع ذرات الكاربون والعناصر المختلفة الاخرى .

– يوجد الكاربون في الكون ، ففي القشرة الارضية يكون على شكل (الكالسايت– حجر الكلس) كاربونات الكالسيوم كما توجد كاربونات الكالسيوم على شكل طباشير ، دولومايت ، حصى .

– عرف الماس منذ القدم واسمه مشتق من كلمة (Adamas – اي الذي لا يقهر) يوجد ٩٠% من الماس في جنوب افريقيا كما يوجد في الهند والبرازيل وقد وجدت أكبر ماسة في العالم في جنوب افريقيا وكان وزنها ٥٧٠ غرام .

– اما الكرافيت (صورة اخرى للكاربون) فهو معروف منذ القدم أيضاً واسمه (Graphite) يرجع بالاصل الى الكلمة الاغريقية (Graphein) التي تعني الكتابة كونه كان يستخدم في الكتابة .

– يوجد الكاربون في القشرة الارضية بحدود (٠,٠٢٧%) ، اما في الغلاف الجوي فيكون بهيئة ثاني اوكسيد الكاربون بنسبة (٠,٠٤٦%) .

– تنتشر مركبات السليكون (السليكا والسليكات) في القشرة الارضية ووفرته تأتي بالمرتبة الثانية بعد الاوكسجين (٢٧,٧٢%) .

– يعد الجرمانيوم من العناصر النادرة الوجود على القشرة الارضية وتقدر نسبته بحدود (٠,٠٠٠٧%) فهو اندر من الكاليوم والرصاص الا انه اكثر وفرة من البورون والبريليوم والبروم . ويوجد بهيئة $(Cu_5(Cu,Fe)_6\,AsGeS_{12}\,and\,Ag_2GeS_6)$.

– اما القصدير فيوجد بهيئة اوكسيد القصدير الرباعي وينتشر القصدير في كل من ماليزيا واندنوسيا والكونغو ونيجيريا وجنوب افريقا .

– تقدر نسبة الرصاص في القشرة الارضية بحوالي ٠,٠٠١٦% وفي ماء البحر ٠,٠٠٤ غم لكل طن من ماء البحر . وتشير الاثار المصرية القديمة الى استخدامه في الزخرفة واللحام ، كما ان الجنائن المعلقة في بابل فرشت ارضيتها بالرصاص لاحتجاز الماء .

من الجدير بالذكر ان كيمياء عناصر الزمرة الواحدة وتشابه خواصها تظهر بصورة كبيرة في الزمرتين الاولى والثانية ويقل التشابه في باقي الزمر وفي هذه الزمرة أقل وضوحاً بصورة كبيرة فالكاربون هو لا فلز اما السليكون فيظهر خواص لا فلزية من الناحية الكيمياوية ويظهر أيضاً خواص أشباه

الفلزات من ناحية خواصه الفيزياوية والتوصيلية الكهربائية . اما الجرمانيوم فهو بالتاكيد شبه فلز في حين نجد ان القصدير والرصاص صفاتها فلزية بالتأكيد .

الجدول التالي يبين اهم خواص عناصر الزمرة الرابعة (زمرة الكاربون) :-

الخاصية	C	Si	Ge	Sn	Pb
الترتيب الالكتروني	2p2	3p2	4p2	5p2	6p2
طاقة التأين الاولى (ev)	١١,٣	٨,١	٧,٩	٧,٣	٧,٤
طاقة التأين الثانية (ev)	٢٤,٤	١٦,٣	١٥,٩	١٤,٦	١٥
طاقة التأين الثالثة (ev)	٤٧,٩	٣١,٥	٣٤,٢	٣٠,٦	٤٢
طاقة التأين ارابعة (ev)	٦٤,٥	٤٥,١	٤٥,٧	٣٩,٦	٤٢,٣
السالبية الكهربائية	٢,٥٥	١,٩٠	٢,٠١	١,٩٦	٢,٣٣
نصف القطر الذري (A)	٠,٧٧	١,١٨	١,٢٦	١,٤٠	١,٤٤
نصف القطر التساهمي ٢+ ٤+	--- ---	--- ---	٠,٩٣ ٠,٥٣	١,٠٢ ٠,٧١	١,٢١ ٠,٨٤
درجة الانصهار	٣٥٥٠	١٤١٠	٩٤٧	٢٣٢	٣٢٧
درجة الغليان		٢٤٧٧	٢٨٣٠	٢٦٨٧	١٧٥١

حالات التأكسد الشائعة لعناصر الزمرة الرابعة هي +٢ و +٤ وتكون الحالة التأكسدية للكاربون والسليكون +٤ هي الاكثر استقراراً بينما الحالة التأكسدية للجرمانيوم والقصدير المهمة هي +٤ وللرصاص تعتبر الحالة التاكسدية +٤ الاكثر أهمية .

يختلف عنصر الكاربون عن بقية عناصر الزمرة حيث يكوّن بسهولة آصرة C-C وتقل هذه الميزة كلما انتقلنا الى اسفل الزمرة (C >> Si > Ge = Sn >> Pb)

الخواص النووية :-

((١)) الكاربون :-

للكاربون نظيران مستقران يظهران طبيعياً هما

^{12}C نسبة وجوده (٩٨,٨٩٢%) .

^{13}C نسبة وجوده (١,١٠٨%) .

وهي مهمة بوصفها وسط تحرير الطاقة في النجوم والشمس حيث تتحرر الطاقة من خلال دورة التفاعل النووي المتسلسل التالي :-

$$^{12}C + {}^{1}H \longrightarrow {}^{13}N + \gamma$$
$$^{13}N \longrightarrow {}^{13}C + e^{+}$$
$$^{13}C + {}^{1}H \longrightarrow {}^{14}N + \gamma$$
$$^{14}N + {}^{1}H \longrightarrow {}^{15}O + \gamma$$
$$^{15}O \longrightarrow {}^{15}N + e^{+}$$
$$^{15}N + {}^{1}H \longrightarrow {}^{12}C + {}^{4}He$$

فنلاحظ تحول اربع ذرات هيدروجين الى ذرة هيليوم واحدة وبوزترونين يصاحب اختزال الكتلة هذا تحرر طاقة قدرها ٣٠ مليون الكترون فولت لكل دورة واحدة .

((٢)) السليكون :-

للسليكون ثلاثة نظائر مستقرة هي :-

^{28}Si نسبة وجوده (٩٢,٢١%) .

^{29}Si نسبة وجوده (٤,٧٠%) .

^{30}Si نسبة وجوده (٣,٠٩%) .

((٣)) الجرمانيوم :-

له خمسة نظائر طبيعيان الظهور مستقرة هي :-

^{70}Ge نسبة وجوده (٢٠,٥٢%) .

^{72}Ge نسبة وجوده (٢٧,٤٣%) .

^{73}Ge نسبة وجوده (٧,٧٦%) .

^{74}Ge نسبة وجوده (٣٦,٥٤%) .

^{76}Ge نسبة وجوده (٧,٧٦%) .

((٤)) القصدير :-

له عشرة نظائر طبيعية المستقرة منها هي :-

^{116}Sn نسبة وجوده (14.24%) .

^{118}Sn نسبة وجوده (20.01%) .

^{119}Sn نسبة وجوده (8.58%) .

^{120}Sn نسبة وجوده (32.97%) .

((٤)) الرصاص :-

له أربعة نظائر مستقرة هي :-

^{204}Pb نسبة وجوده (1.40%) .

^{206}Pb نسبة وجوده (25.1%) .

^{207}Pb نسبة وجوده (21.7%) .

^{208}Pb نسبة وجوده (52.2%) .

ان جميع نظائر الرصاص المستقرة باستثناء ^{204}Pb هي نواتج انحلال اشعاعي لذرات ثقيلة مثل اليورانيوم والبلوتونيوم واستناداً لهذه الحقيقة يمكن الاعتماد على نسبة وجود نظائر الرصاص في الصخور في تحديد عمر الصخور . الجدول التالي يوضح بعض النظائر المشعة :-

النظير	نوع الاشعاع	عمر النصف	النظير	نوع الاشعاع	عمر النصف
^{9}C	β^+	٠,١٢٧ ثانية	^{69}Ge	β^+	٣٧ سنة
^{10}C	β^+	١٩,٤٨ ثانية	^{78}Ge	β^-	٨٨ دقيقة
^{11}C	β^+	٢٠,٣٤ دقيقة	^{108}Sn	β^-	١٠,٤٥ دقيقة
^{14}C	β^-	٥٦٨٥ سنة	^{111}Sn	β^-	٣٥ دقيقة
^{25}Si	γ,β^+	٠,٢٣ ثانية	^{125}Sn	β^-	٩,٩ يوم
^{26}Si	γ,β^+	٢ ثانية	^{195}Pb	β^+	١٧ دقيقة
^{27}Si	γ,β^+	٤,٢ ثانية	^{205}Pb	β^+	$١,٤٣\times١٠^{٧}$ سنة
^{65}Ge	γ,β^+	١,٥ دقيقة	^{209}Pb	β^-	٣,٣ دقيقة

((٥)) الانديوم (In) :-

له نظيران طبيعيان مستقران هما :-

In^{113} ونسبة وجوده (٤,٣٣%) .

In^{115} ونسبة وجوده (٩٥,٦٧%) .

((6)) الثاليوم :-

له نظيران طبيعيان مستقران هما :-

Tl^{203} ونسبة وجوده (٢٩,٥%) .

Tl^{205} ونسبة وجوده (٧٠,٥%) .

والجدول التالي يبين بعض النظائر المنتجة في المفاعل لعناصر هذه الزمرة

النظير	نوع الاشعاع	عمر النصف $t_{1/2}$
^{8}B	γ , β^{+}	٠,٧٨ ثانية
^{12}B	β^{-}	٠,٠٢ ثانية
^{13}B	γ , β^{-}	٠,٠١٨٦ ثانية
^{24}Al	β^{+}	٢,١٠ ثانية
^{24}Al	β^{+}	٧,٢٤ ثانية
^{26}Al	β^{+}	٧,٤×١٠ ° سنة
^{65}Ga	β^{+}	١٥,٢ دقيقة
^{66}Ga	β^{+}	٩,٤٥ ساعة
^{73}Ga	β^{-}	٤,٩ ساعة
^{107}In	β^{+}	٣٣ دقيقة
^{109}In	β^{+}	٤,٣ ساعة
^{121}In	β^{-}	١١,٥ دقيقة
^{191}Tl	β^{+}	١٠ دقيقة
^{195}Tl	β^{+}	١,١٦ ساعة
^{198}Tl	β^{+}	٥,٣ ساعة

^{204}Tl	β^-	٣,٧٧٣ سنة

البورون Boron (B) :-

اولاً :- تفاعله مع العناصر :-

(١) يتفاعل البورون مع الهالوجينات بتفاوت حيث :-

- يتفاعل مع الفلور بدرجات الحرارة الاعتيادية (٢٠ °م) بينما يتفاعل مع الكلور عند درجة حرارة (٤٠٠ °م) والبروم عند (٦٠٠ °م) واليود عند (٧٠٠ °م) .

ويكون تفاعله مع الهالوجينات حسب المعادلة التالية :-

$$B + \frac{3}{2} X_2 \longrightarrow BX_3(g)$$

(٢) يهاجم البورون سطحياً بالاوكسجين .

(٣) لا يتفاعل البورون مع بقية اللافلزات تحت درجة حرارة (٣٠٠ °م) كما لا يتفاعل مع الاوكسجين مباشرة الا انه لا يتفاعل مع جميع اللافلزات الا تحت ظروف مناسبة .

- يتفاعل مع الكبريت عند (٦٠٠ °م) ليعطي B_2S_3 كما يتفاعل مع النتروجين ليكون النتريد (BN) ويتفاعل البورون مع الفسفور عند (١٠٠٠ °م) ليكون (BP) و يتفاعل مع الزرنيخ عند (٨٠٠ °م) لتكوين (BAs) .

ثانياً :- تفاعله مع المركبات :-

وهي ميزة خاصة بالبورون كونه يمكن ان يكون اواصر تلك المركبات (B-O) و (B-F) وكذلك (B-S) .

- يتفاعل البورون مع العديد من الاكاسيد عند درجات حرارية عالية لتكوين B_2O_3 أو مشتقاته .
- يتفاعل مسحوق البورون مع الماء المغلي ليكون $B_3O_3H_3$ ويصبح التفاعل شديداً جداً عند تسخين البورون الى حد الاحمرار .
- يتأكسد مسحوق البورون بواسطة بيروكسيد الهيدروجين المركز أو بواسطة خليط من (٣٠% بيروكسيد الهيدروجين و ٧٠% حامض النتريك) .

- يتفاعل البورون مع اكاسيد النحاس والرصاص والبزموث والحديد والكوبلت والقصدير ويختزل هذه الاكاسيد الى عناصرها الحرة .
- لا يتفاعل البورون مع هيدروكسيد الصوديوم المركز المغلي أو منصهر NaOH الى حد درجة حرارة (٥٠٠ ˚م) الا انه يتفاعل ببطء عند درجة حرارة (٥٣٧ ˚م) .
- يتفاعل البورون مع كبريتيد الهيدروجين عند درجة حرارة (١٥٠٠ ˚م) ليكون B_2S_3 .

أهم مركبات البورون :-

(١) البوريدات :-

تحضر البوريدات بعدة طرق منها :-

أ- طريقة الاتحاد المباشر مع العنصر أو هدريده :-

$$Cr + nB \xrightarrow{1150^0C} CrB_n$$

$$MH_{2x} + nB \longrightarrow MB_n xH_2$$

ب-اختزال أوكسيد ا لفلز مع البورون أو مزيج البورون والكاربون :-

$$Sc_2O_3 + 7B \xrightarrow{1800^0C} 2ScB_2 + 3BO$$

ويتبخر أوكسيد البورون عند درجات الحرارة العالية تاركاً البوريد .

(٢) البورانات أو هيدريدات البورون :-

يكون البورون مع الهيدروجين سلسلة من المركبات المتطايرة تدعى البورونات . ان ثاني البوران (B_2H_6) Diboranes هو أبسطها ويمكن تحضيره من تفاعل هدريد الصوديوم مع ثالث فلوريد البورون :-

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{180^0C} B_2H_6 + 6NaF$$

$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiAlCl_4$$

عند تسخين ثاني البوران الى درجة حرارة بين (١٠٠-٢٥٠)˚م يتحول الى العديد من البورانات :-

$$B_2H_6 \xrightarrow{\Delta} B_4H_{10} + B_5H_9 + B_5H_{11} + B_6H_{10} + B_9H_{15} + B_{10}H_{14} + B_{10}H_{16}$$

هنالك صيغتان للبورانات هي B_nH_{n+4} و B_nH_{n+6} وتكون المركبات من الصنف الاول هي الاكثر استقراراً .

تشتعل بلهب معظم البورانات آنياً في الهواء وتتحلل مائياً بسرعة الى حامض البوريك وتشذ عن هذه القاعدة B_9H_{15} و $B_{10}H_{14}$ اللذان يكونان مستقرين عند تعرضهما للهواء ويتحللان مائياً بصورة بطيئة .

تستخدم البورانات كوقود نظراً للطاقة العالية المتحررة عند تفاعلها مع الاوكسجين :-

$$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \Delta H = -517.6 \text{ Kcal/mole}$$

(٣) مركبات البورون مع الاوكسجين :-

-أولاً- اوكسيد البورون (Boron Oxide) :-

ان الاوكسيد الاساسي للبورون هو اوكسيد البورون B_2O_3 وهو من المركبات صعبة التبلور الزجاجية (لذلك يستخدم في صناعة زجاج سليكات البورون لقلة معامل التمدد الحراري لها وسهولة العمل بها) يتكون عند تسخين البورون في الهواء أو الاوكسجين لكن يفضل تحضيره من ازالة الماء من حامض البوريك يذيب اوكسيد البورون هذا العديد من اكاسيد الفلزات عند صهرها معه فيتكون ما يسمى زجاج البورون الملون بحسب لون الاوكسيد المضاف كما يمكن اختزال اوكسيد البورون الى البورون بواسطة العناصر القلوية او المغنيسيوم او الالمنيوم ، وعند تفاعله مع هدريد الكالسيوم يتكون CaB_6 .

يذوب اوكسيد البورون في الماء محرراً حرارة عالية ومعطياً محلول حامض البوريك $B(OH)_3$ ، اما عند تفاعله مع بخار الماء فيتكون حامض الميتابوريك المتاطير :-

$$B_2O_{3(S)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow 2HBO_{2(g)}$$

$$B_2O_{3(S)} + 3H_2O_{(l)} \longrightarrow 2B(OH)_{3(aq)}$$

-ثانياً- حامض البوريك $B(OH)_3$ {Boric Acid} :-

ويقسم الى عدة انواع :-

أ) حامض الاورثوبوريك $B(OH)_3$ وهو الحامض الاساس للبورون ويوجد في الخامات الطبيعية ويحضر من معاملة المحاليل المائية للبورات مع الحوامض المعدنية (حامض الكبريتيك) او باذابة اوكسيد البورون في الماء

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longleftrightarrow Na_2SO_4 + 4B(OH)_3$$

تزداد قابلية ذوبان حامض الاورثوبوريك بالماء بصورة مفاجئة عند التسخين .

يعتبر حامض الاورثوبوريك من الحوامض الضعيفة الاحادية القاعدية فقط حيث يتقبل ايون الهيدروكسيل كما في المعادلة التالية :-

$$B(OH)_3 + 2H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + B(OH)_4^- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots PK = 9.25$$

ب) حامض الميتابوريك يمكن تحضيره بتسخين المحلول المائي لحامض الاورثوبوريك الى درجة حرارة (١٠٠)°م او اكثر حيث يفقد حامض الاورثوبوريك جزيئة ماء ليتحول الى حامض الميتابوريك **HBO_2** .

ج) حامض البيربوريك $\left[HOOB(OH)_3^-\right]$ (حامض البيروكسي بوريك) يتكون من تفاعل حامض البوريك مع بيروكسيد الهيدروجين . ومن الجدير بالذكر ان املاح العناصر القلوية للبيروكسي بوريك تكون عوامل مؤكسدة مهمة في مساحيق الغسيل .

-ثالثاً- البورات (Borates) :-

وهي املاح حامض البوريك وتوجد بصورة طبيعية وتكون عادة متميهة مثل بورات الصوديوم المائية $Na_2B_4O_7.10H_2O$ وبورات البوتاسيوم المائية $KB_5O_8.4H_2O$ ، ومن الممكن تحضير البورات اللامائية من صهر حامض البوريك مع اكاسيد الفلزات ، وتتبلور البورات المتميهة من محاليلها المائية .

(٤) البورازين $(-BH-NH-)_3$ Borazine :-

وهو مركب للبورون مع النتروجين وقد حضر لاول مرة على شكل سائل عديم اللون من تفاعل الامونيا مع ثاني البوران كما موضح في المعادلة :-

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \xrightarrow{(180-190)^0C} 2B_3N_3H_6 + 2H_2$$

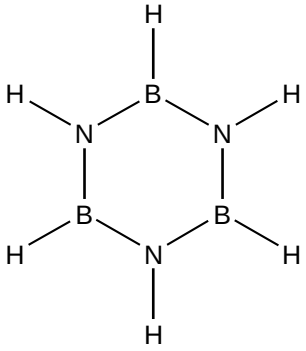
الا ان ناتج التفاعل (البورازين) قليل جداً وأحسن تحضير للبورازين هو من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع كلوريد الامونيوم :-

$$3BCl_3 + 3NH_4Cl \longrightarrow (-BCl-NH-)_3 + 9HCl$$

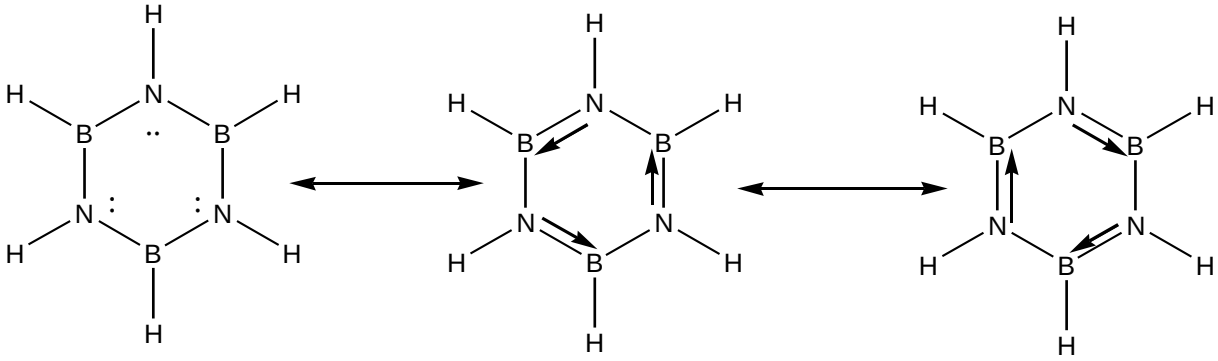
ويختزل ثالث كلوريد البورازين الى البورازين بواسطة بوروهدريد الليثيوم أو بوروهدريد الصوديوم :-

$$(-BCl-NH-)_3 + 3NaBH_4 \longrightarrow (-BH-NH-)_3 + \frac{3}{2}B_2H_6 + 3NaCl$$

ان بنية جزيئة البورازين تتكون من حلقة سداسية مستوية ذات مجاميع BH و NH متناوبة ومشابهة للبنزين :-



ويدعى البورازين بالبنزين اللاعضوي كونه يشابه البنزين في ظاهرة الرنين Resonance :-



وقد اقترحت بنية كيكول لهذه الجزيئة باستخدام الاوربتال الفارغ للبورون وزوج الالكترونات غير المتآصر للنتروجين .....

(٥) هاليدات البورون :-

<u>ثالث فلوريد البورون</u> :- يحتل ثالث فلوريد البورون أهمية صناعية كبيرة تميزه عن بقية عاليدات البورون كونه عامل مساعد في الكثير من العمليات الصناعية على هذا الاساس احتلت عملية تحضيره اهتمام خاص وبكميات كبيرة .

يحضر ثالث فلوريد البورون على مرحلتين :-

$$Na_2B_4O_7 + 12HF \longrightarrow Na_2O(BF_3)_4 + 6H_2O \quad \ldots\ldots(1)$$

$$Na_2O(BF_3)_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 4BF_3 + 2NaHSO_4 + H_2O \quad \ldots\ldots(2)$$

ثالث كلوريد البورون :- يحضر من تفاعل الكاربون والكلور مع أوكسيد البورون عند درجات حرارية أعلى من (٥٠٠) °م :-

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 6CO + 2BCl_3$$

ثالث بروميد البورون :- يحضر بطريقة الكلوريد نفسها اعلاه .

ثالث يوديد البورون :- يحضر من تفاعل بوروهدريد الليثيوم مع اليود عند درجة حرارة (٢٠٠) °م :-

$$LiBH_4 + 3I_2 \longrightarrow BI_3 + LiI + 2HI + H_2$$

تمتاز هاليدات البورون بكونها حوامض لويس لوجود اوربيتال فارغ في البورون قابل على تقبل المزدوج الالكتروني من قواعد لويس وتزداد حامضية هاليد البورون بزيادة العدد الذري للهالوجين.