الزمرة الرابعة

زمرة الكاربون (IVA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الرابعة

Element	Electron configuration	Oxidation states
Carbon (C)	$_{2}[He]\ 2s^2\ 2p^2$	+2, +4
Selicon (Si)	$_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^2$	+2, +4
Germanium (Ge)	$_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$	+2, +4
Tin (Sn)	$_{36}[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$	+2, +4
Lead (Pb)	$_{54}[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$	+2, +4

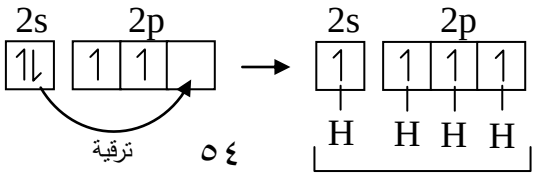
الصفات العامة للزمرة الرابعة

١. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه ولذلك تتشابه في الخواص الكيميائية لها.

٢. يقل الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه الزم رة بأربع إلكترونات عن الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل.

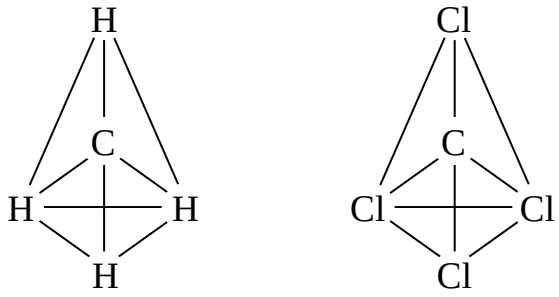
٣. إن إكتساب أربع إلكترونات من قبل أفراد الزمرة الرابعة لتكوين (M^{-4}) يكون غير ممكن وفق حسابات الطاقة (ما عدا الكاربون) لتكوين الكاربيدات الآيونية للفلزات ذات كهروموجبية عالية مثل كاربيد الألمنيوم (Al_4C_3).

٤. تكون أفراد الزمرة الرابعة أربع أواصر تساهمية مع الهيدروجين مكوناً الهيدريدات (MH_4) ومع الهالوجين مكوناً الهالوجينات (MX_4) ففي حالة المركبين CH_4 و CCl_4 لهما نفس التهجين والشكل الهندسي:



$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

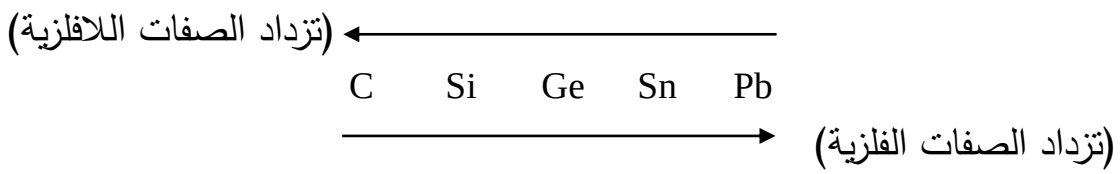
نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)



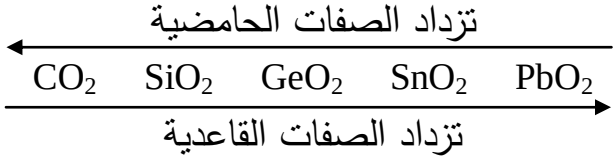
٥. الحالة التأكسدية لعناصر الزمرة الرابعة هي (2+ و 4+)، وتكون الحالة التأكسدية (4+) مستقرة لكل من الكاربون والسليكون بينما تصبح الحالة التأكسدية (2+) مهمة بصورة متنامية لكل من الجرمانيوم والقصدير والرصاص بحيث تكون حالة الأكسدة (4+) تمثل عوامل مؤكسدة قوية (غير مستقرة) وبالتالي تصبح حالة التأكسد (2+) أكثر أهمية بالنسبة للرصتص، وهذا الاختلاف في حالات التأكسد لعناصر الزمرة الرابعة تعود إلى الفرق في الطاقة بين الأوربيتال s و p ولتوضيح ذلك كم يلي:

فرق كبير جداً بين	فرق كبير بين	فرق قليل بين	(متقارب)	(متقارب)
s و p	s و p	s و p		
4f 5d 6s 6p	4d 5s 5p	3d 4s 4p	3s 3p	2s 2p
Pb	Sn	Ge	Si	C

٦. يعتبر الكاربون من اللافلزات بينما السليكون والجرمانيوم من أشباه الفلزات بينما القصدير والرصاص من الفلزات وبذلك فيكون التغيير من الصفات اللافلزية إلى الصفات الفلزية أي بازدياد العدد الذري كالآتي:



وبالتالي فأن أكاسيد هذه الفلزات تتغير من الطبيعة الحامضية إلى الطبيعة القاعدية بازدياد العدد الذري كالآتي:



التفاعلات العامة لأفراد الزمرة الرابعة

١. مع الأوكسجين (O^{-2})

$M + O_2 \xrightarrow{\Delta} MO_2$ M = Pb كل عناصر الزمرة الرابعة ما عدا

وتحدث مثل هذه التفاعلات بدرجات حرارية عالية . أما الرصاص فيعطي أكاسيد متعددة منها PbO (أول أوكسيد الرصاص II) و PbO_2 (أوكسيد الرصاص IV) و Pb_3O_4 (اوكسيد الرصاص الثنائي والرباعي) الرصاص الأحمر (Read Lead) والذي يحضر من تسخين أوكسيد الرصاص الثنائي في الهواء بدرجة 800 مطلقة تقريباً للحصول على مسحوق أحمر لماع كما يلي:

$6PbO + O_2 \rightarrow 2Pb_3O_4$

٢. مع الهالوجينات (X^-)

$M + 2X_2 \rightarrow MX_4$ M = Pb كل عناصر الزمرة الرابعة ما عدا

X = F, Cl, Br, I

بينما مع الرصاص يعطي PbX_2 كما يلي:

$Pb + X_2 \rightarrow PbX_2$

٣. مع الكبريت (S^{-2})

وتحدث مثل هذه التفاعلات بدرجات حرارية عالية كما يلي:

$$M + 2S \xrightarrow{\Delta} MS_2$$

بينما مع الرصاص يعطي PbS كما يلي:

$$Pb + S \rightarrow PbS$$

٤. مع الحوامض المعدنية

$M + 2H^+ \rightarrow M^{+2} + H_2\uparrow$ M = Ge, Sn جميع العناصر ما عدا

$3M + 4HNO_3 \rightarrow 3MO_2 + 4NO + 2H_2O$ M = Ge, Sn

$Pb + 4HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$ M = Pb, Sn

(المركز)

٥. مع القواعد

$Pb + 2NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + H_2\uparrow$

(Sodium plumbate)

$2Ge + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2NaHGeO_3 + H_2\uparrow$

أفراد الزمرة الرابعة

١. الكاربون (C)

يتواجد الكاربون الموجود في الطبيعة بشكل نظيرين مستقرين هما $^{12}_{6}C$ نسبته ٩٨.٨٩% و $^{13}_{6}C$ نسبته ١.١١%، وإن للكاربون $^{13}_{6}C$ بروم الذي يعطيه صفة مفيدة لمعرفة تركيب وتآصر الكاربون في مركباته باستخدام طريقة الرنين النووي المغناطيسي. أما $^{14}_{6}C$ يكون مشع ويتكون في الجو بفعل الأشعة الكونية كما في المعادلة الآتية:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

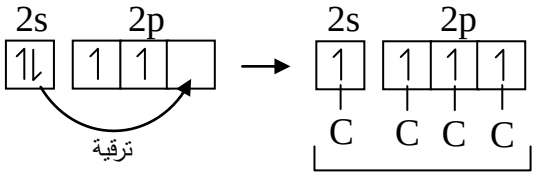
صور الكاربون

يتواجد الكاربون بصورتين متبلورتين هما الماس والكرافيت، وكان يعتقد بأن المسحوق الأسود الناتج من حرق المواد العضوية هو صورة غير متبلورة للكاربون ولكن اتضح بعد ذلك بأنه دقائق صغيرة للكرافيت.

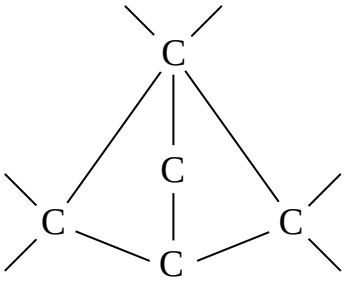
١) الماس (Diamond) (الصورة الأولى)

- تترتب كل ذرة كاربون ذات تهجين sp^3 لتكوين أربع أواصر وبذلك تصبح كل ذر ة كاربون بشكل رباعي السطوح مع أربع ذرات أخرى.
- ترتبط هذه الذرات ارتباطاً تساهمياً بوساطة أزواج الإلكترونات التي تمثل الأوربيتالات الجزيئية المتكونة من تداخل أوربيتالات sp^3 لذرات الكاربون

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)



ويعطي هذا الترتيب ثلاثي الأبعاد صلابة كبيرة للماس تميزه عن الكرافيت.

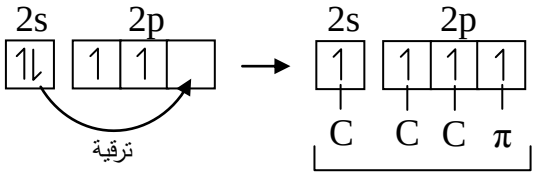
- عند صهر الماس (كسر الأواصر التساهمية القوية في الماس) بحيث تصل درجة انصهاره حوالي ٣٦٠٠ °م.
- يكون الماس عديم اللون وغالي الثمن الذي يستخدم كماس طبيعي أو صناعي في ثقب الصخور وفي تقطيع وتنعيم الأحجار الكريمة لكونه مادة صامدة جداً.

٢. الكرافيت (Graphite) (الصورة الثانية)

- كل ذرة كاربون تتقبل ثلاث ذرات محيطة بها مكونة أربع أواصر من نوع سكما (σ) مع كل ذرة كاربون مجاورة ذات تهجين sp2 ويبقى لكل ذرة كاربون إلكتروناً

واحداً الذي يزدوج مكوناً أواصر من نوع (π) أي أن كل ذرة كاربون ترتبط بأربعة أواصر (ثلاثة من نوع σ وآصرة واحدة من نوع π).

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

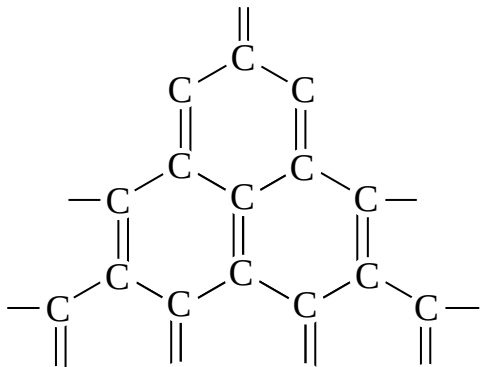


نوع التهجين (sp^2)

- لها تركيب بشكل صفائح متبلمرة تكون فيها ذرات الكاربون ذات بعدين وتعتبر كل صفيحة أشبه بنظام حلقات بنزينية مندمجة، ويعود ثبات الكرافيت بتكوين الأواصر المضاعفة (π).

وهذه الصفائح ترتبط مع بعضها البعض بوساطة قوى فاندرفالز الضعيفة لذلك يكون الكرافيت هش ويتكسر بسرعة بسبب ضعف الترابط المذكور بين الطبقات، وهذا يوضح خاصية الدهان الموجود في الكرافيت بينما الماس لها خاصية المواد الكاشفة.

- يكون الكرافيت موصل جيد للتيار الكهربائي لذلك يستعمل في صنع الأقطاب ويعود سبب توصيله إلى الكترون التكافؤ الرابع لأواصر π المتحركة الذي لا يدخل في تهجين تكوين الأواصر المهيمنة (sp^2) مما يؤدي إلى نقل التيار الكهربائي وثابت الحراري.
- يمكن تحويل الكرافيت إلى ماس بدرجة حرارة ١٦٠٠ °م وضغط عالي حوالي (٥٠-٦٠) جو. ويكون الكرافيت أكثر استقرارية من الماس لأن له تركيب مفتوح، وتكون كثافة الكرافيت ٢.٢٢ غم/سم^3 وكثافة الماس ٣.٥١ غم/سم^3 أي أن كثافة الكرافيت تقل كثيراً عن كثافة الماس الذي تكون فيه ذرات الكاربون م تقاربة لذلك تتطلب عملية تحويل الكرافيت إلى ماس من حرارة وضغط عاليين.
- يستخدم الكرافيت في بناء الأفران الكهربائية وحاويات صهر العناصر



وفي أقلام الرصاص لكونه ناعماً وله قابلية التأشير على الورقة . ويضاف إليه الطين بنسبة معينة لزيادة صلابته ويعتبر محلوله الغ روي في الماء أو الزيت مزلقاً إضافة إلى ذلك فقد استخدم في التوصيل الكهربائي لقابليته العالية على التوصيل.

مركبات الكاربون (Carbon Compounds)

أهم ميزة في مركبات الكاربون هي:

(١) تكوين سلاسل وحلقات من ذرات الكاربون التي ترتبط بأوصر منفردة ومضاعفة مثل:

$R-(C\equiv C)_n$ R = alkyl or benzyl

(٢) يجب أن تكون الأواصر منفردة بين كاربون وكاربون لكي تكون قوية وتكافؤ الكاربون رباعي على الأقل لتكوين مثل هذه السلاسل . ومن أهم أنواع مركبات الكاربون هي:

أ. الكاربيدات (Carbides)

وهي مركبات بسيطة للكاربون مع عناصر أكثر إيجابية والتي يمكن تحضيرها من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكاربون عند درجة عالية ٢٠٠ °م. بينما المركبات الناتجة مع عناصر أكثر سالبية من الكاربون مثل (P و O و S) لتكوين مركبات مثل CS_2 و CO_2 و ... الخ التي تصنف على أساس كبريتيدات وأكاسيد و ... الخ.

وتصنف الكاربيدات بصورة عامة إلى ثلاثة أنواع:

أ) الكاربيدات الآيونية (شبيهة الأملاح) Ionic-Carbides (Salt liek)

وتتكون من اتحاد الكاربون مع عناصر الزمرة (IA و IIA و IIIA) وكذلك مع بعض العناصر الانتقالية مثل Ag و Zn و Cd وبعض اللانثانيدات بحيث تكون

عناصر هذه الز مرة ذات إجيابية عالية . وإن هذه المركبات تتواجد بشكل بلورات شفافة وفي حالتها الصلبة لا توصل الكهربائية وتقسم إلى ثلاث أقسام هي:

(أ) الكاربيدات التي تحتوي على ذرة كاربون واحدة (C^{-4}) وتسمى في بعض الأحيان بالمثيانيات لكونه عند تحللها المائي معطية غاز الميثان مثل Be_2C و Al_4C_3.

ويتفاعل كاربيد الألمنيوم مع الماء البارد ببطئ ويكون التفاعل سريع في الماء الساخن كما في المعادلة الآتية:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 4CH_4\uparrow$$

(ب) الكاربيدات التي تحتوي على ذرتي كاربون أي مثل هذا النوع تحتوي مركباتها على الآيون $(-C\equiv C-)^{-2}$ ويتحلل هذا النوع بالماء معطياً غاز الأستيلين مثل:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H-C\equiv C-H$$

(جـ) الكاربيدات التي تحتوي على ثلاث ذرات كاربون تكون بصيغة $(C=C=C)^{-4}$ وعند تحللها المائي معطية مثيل استيلين $CH_3-C\equiv CH$.

ب) كاربيدات الفلزات (الخلالية) Metallic Carbides (Interstitial)

ويتكون هذا النوع مع العناصر الانتقالية وخاصة مع عناصر الزمرة الآتية:

زمرة الحديد (VIIIB)	زمرة المنغنيز (VIIB)	زمرة الكروم (VIB)
Fe	Mn	Gr
Ru	Tc	Mo
Os	Re	W

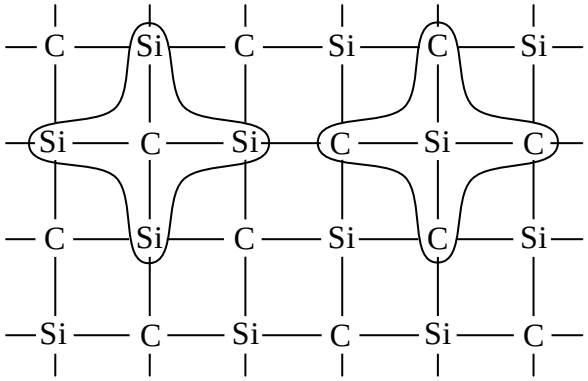
ويتميز هذا النوع بدرجات انصهار وصلادة عاليتين مثل كاربيد التنكستن (WC) الذي يستعمل عا دة في القطع وكذلك هذا النوع من الكاربيدات تحتل فيه ذرات الكاربون فجوات ذات تركيب ثماني السطوح في شبكية الفلز المتراصة التي لا تؤثر على قابلية التوصيل للفلز.

وتتحلل هذه الكاربيدات في الماء والحامض معطية خليط من الهيدروكاربونات والهيدروجين مثل TaC و TiC و WC.

جـ) الكاربيدات التساهمية (Covalent Carbides)

يرتبط الكاربون في هذا النوع من الكاربيدات بأواصر تساهمية محددة إلى ذرات ذات كهروسالبية مساوية له تقريباً مثل كاربيد السليكون (SiC) ويعرف تجاريا بالكاربوراندم (Carborandum) أو (أوراق الجام).

ومن صفاته يكون غير قابل للصهر لكونه صلب جداً ويعتبر مادة خاملة كيميائياً وله ترتيب ذو ثلاث أبعاد أي أن كل ذرة سليكون أو كاربون محاطة بأربع ذرات من النوع الآخر.



كل ذرة كاربون مرتبطة بأربعة ذرات من السليكون

وكل ذرة سليكون مرتبطة بأربعة ذرات من الكاربون.

ويحضر من تسخين ثاني أوكسيد السليكون (SiO_2) ثم السليكون (Si) مع الكاربون في فرن كهربائي كما في المعادلة الآتية:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$
$$Si + C \rightarrow SiC$$

ويستخدم (SiC) كمادة حاكة (Abrasive) بينما يكون كاربيد البورون (B_4C) أكثر صلادة من كاربيد السليكون الذي يستعمل كاشطاً وللوقاية من الإشعاعات.

ب. أكاسيد الكاربون (Carbon Oxides)

أ) ثاني أوكسيد ثالث كاربون (تحت أوكسيد الكاربون)

C_3O_2 (Carbon Sub-Oxide)

يحضر من التفكك الحراري لحامض المالونيك ($C_3H_4O_4$) كما يلي:

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{\Delta} C_3O_2 + 2H_2O$$

من صفاته.. وهو غاز ثابت في درجة حرارة الغرفة فعندما يكون جاف يتبلمر عند تسخينه مكوناً سائلاً درجة غليانه ٦ °م ويكون لونه أحمر غامق الذي يذوب بالماء ويسلك هذا الأوكسيد كانهيدريد لحامض المالونيك.

وكذلك فإن C_3O_2 هي جزيئة مستقيمة وبصيغة تركيبية كما يلي:

$$\ddot{O}=C=C=C=\ddot{O}$$

ب) أول أوكسيد الكاربون CO (Carbon Monoxide)

طرائق تحضير CO

(١) من حرق الكاربون مع كمية محدودة من الأوكسجين كما يلي:

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 = CO$$

(٢) من تسخين حامض الأوكزاليك مع حامض الكبريتيك كما يلي:

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{-H_2O} 2CO$$

وكذلك من تسخين حامض الفورميك كما يلي:

$$HCOOH \xrightarrow{-H_2O} CO$$

(٣) تجارياً من إمرار الهواء على فحم الكوك المتوهج مكوناً غاز وماء كما يلي:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

صفات CO

(١) وهو غاز عديم اللون والرائحة وقابل للاشتعال ويتحول إلى سائل بدرجة – ١٩٠ °م وضغط ١ جو ويتحول هذا السائل إلى صلب بدرجة –٢٠٥ °م.

(٢) ويعتبر غاز سام لقابليته للاتحاد مع الهيموكلوبين بشكل أسهل وأسرع من O_2 وبذلك يمنع الهيموكلوبين من نقل O_2.

(٣) له تركيب يشابه كل من جزيئة النيتروجين وآيون النيتروز الموجب $(NO)^+$

$:C\equiv O:$ $:N\equiv N:$ $(:N\equiv O:)^+$

وأيون السيانيد $(:C\equiv N:)^-$

تفاعلات CO

(١) يكون غاز CO قليل الذوبان بالماء فيتفاعل مع الهيدروكسيدات القلوية فقط بدرجات حرارية عالية لتكوين الفورمات كما يلي:

$$CO + NaOH = NaCOOH$$

(٢) يتفاعل CO مع ميثوكسيد الصوديوم مكوناً الخلات كما يلي:

$$CO + NaOCH_3 = CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-Na^+$$

(٣) يستعمل CO وبصورة واسعة لإزالة الأوكسجين من أكاسيد الفلزات في درجات حرارة عالية كما يلي:

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

(٤) يتفاعل CO بشكل جزيئة مانحة (قاعدة لويس) مع ثنائي البورين كما يلي:

$$B_2H_6 + 2CO \rightarrow 2H_3B{:}CO$$

(٥) يتحد غاز CO مع الكلور بوجود الضوء أو عامل مساعد مثل الكاربون المنشط مكوناً كلوريد الكاربونيل $COCl_2$ المعروف بالفوسجين (Phosgene) وهو غاز سام وله درجة غليان ٨ °م والذي استعمل في الحرب العالمية الأولى وتكمن خطورته بكونه غاز عديم اللون. ويحضر من إضافة الكلور إلى CO في ضوء الشمس أو بوجود فحم منشط . ويتفاعل $COCl_2$ مع SbF_3 لينتج COClF و COF_2 وتكون هذه الهاليدات عديمة الاستقرارية تجاه الماء وتتفاعل مع NH_3 والكحول لتكوين اليوريا والاستر على التوالي.

الكشف عن غاز أول أوكسيد الكاربون

من تفاعله مع المحلول المائ ي لكلوريد البلاديوم ($PdCl_2$) فيترسب البلاديوم (Pd) كما في المعادلة الآتية:

$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd\downarrow + CO\uparrow + 2HCl$$

جـ) ثنائي أوكسيد الكاربون (CO_2 (Carbon Dioxides

يحضر ثاني أوكسيد الكاربون الصلب (الثلج الجاف) من التمدد السريع للغاز تحت ضغط أو تبريده بصورة مفاجئة بتبخير سائل الأمونيا عند −٦٠ °م.

صفات CO_2

وهو غاز عديم اللون والرائحة ومعتدل الذوبان بالماء مكوناً حامض الكاربونيك كما يلي:

$$H_2O + CO_2 = H_2CO_3 = H_3O^+ + HCO_3^-$$

ويعتبر CO_2 أكثر كثافة من الهواء ويقاوم الاحتراق وله درجة انصهار − ٧٨ °م وتحت الظروف الاعتيادية يعتبر CO_2 من أكثر أوكسيدات الكاربون استقراراً.

جـ. مركبات الكاربون مع الكبريت (Carbon-Sulfur Compounds)

ثاني كبريتيد الكاربون (CS_2)

تحضيره: يحضر بعدة طرق منها:

أ) من خلط الكبريت والفحم الحجري في وعاء حديدي عند ٩٠٠ °م كما يلي:

$$C + 2S \xrightarrow{900C^\circ} CS_2$$

ب) من خلط الميثان والكبريت خلال السليكا أو الأمونيا بشكل عامل مساعد لإنتاج CS_2 عند ٦٠٠ °م كما يلي:

$$CH_4 + 4S \xrightarrow{\text{Silica or Ammonia}} CS_2 \text{ (سام)} + 2H_2S \text{ (سام)}$$

صفات CS_2

(١) وهو سائل عديم اللون متطاير مع رائحة كريهة وله درجة انجماد − ١١١.٦ °م ودرجة غليان −٤٦.٢٥ °م.

(٢) له صيغة تركيبية مشابهة لتركيب ثاني أوكسيد الكاربون أي بنية مستقيمة :S=C=S:

تفاعلات CS_2

(١) يتفاعل مع الأمونيا معطياً ثاني ثايوكازيميت ويكون على مرحلتين:

$$NH_3 + CS_2 \rightarrow \underset{\text{(مرحلة وسطية)}}{[N_2-C(=S)-SH]} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{(المرحلة الثانية)}}{[H_2N-C(=S)-S]^-NH_4^+}$$
(المرحلة الأولى)

(٢) يتفاعل مع كاشف كرينيارد وهو أحد المركبات العضوية الفلزية كما يلي:

$$RMgX + CS_2 \rightarrow R-C(=S)-SMgX \xrightarrow{H^+} R-C(=S)-SH$$

د. مركبات الكاربون مع النتروجين (Carbon-Nitrogen Compounds)

أ) سيانيد الهيدروجين HCN (Hydrogen Cyanide)

تحضيره: يحضر بطريقتين هما:

(١) من تأكسد خليط الأمونيا بالميثان بوجود عامل مساعد صناعياً كما يلي:

$$3O_2 + 2CH_4 + 2NH_3 \xrightarrow[800C^\circ]{\text{عامل مساعد}} 2HCN + 6H_2O$$

(٢) من تفاعل أملاح السيانيد مع الحوامض كما يلي:

$$NaCN + HCl \rightarrow HCN + NaCl$$

صفات HCN

وهو غاز سام لكنه أقل خطورة من غاز H_2S لكون الأخير يتلف أنسجة الأنف فيفقد حاسة الشم وكذلك يعتبر غاز عديم اللون وله ثابت عزل كهربائي عالي جداً وغير ثابت بحيث يتبخر بشدة في المحاليل المائية إضافة إلى كونه حامض ضعيف جداً حيث أن (PKa = ٩.٢)

ب) السيانوجين Cayanogen $(CN)_2$

ويحضر بطريقتين هما:

(١) من تفاعل سيانيد النحاسوز مع كلوريد الحديديك كما يلي:

$$Cu_2(CN)_2 + 2FeCl_3 \rightarrow (CN)_2 + 2CuCl + 2FeCl_2$$

(٢) من أكسدة سيانيد الهيدروجين بوساطة NO_2 الذي يسلك كعامل مساعد كما يلي:

$$2HCN + NO_2 \rightarrow (CN)_2 + H_2O + NO$$

صفات السيانوجين

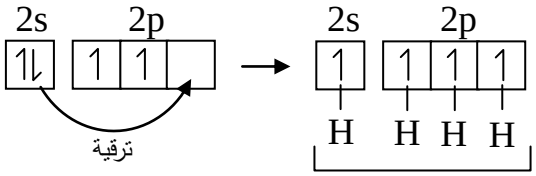
وهو غاز سام جداً ورائحته تشبه رائحة اللوز المر ويكون ثابت بدرجات الحرارة الاعتيادية وكذلك يكون غاز ملتهب يغلي بدرجة −٢١ °م وله صيغة تركيبية عن طريق الدراسات الفيزيائية بأنها صيغة خطية.

:N≡C−C≡N:

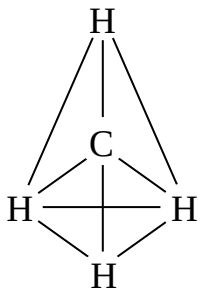
مقارنة بين الكاربون وباقي أفراد الزمرة الرابعة

١. يظهر الكاربون اختلافاً واضحاً عن باقي أفراد زمرته حيث أن الكاربون يكون أربع أواصر تساهمية مشبعة وهو أقصى ارتباط لذرة الكاربون كما في جزيئة الميثان (CH_4)

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)

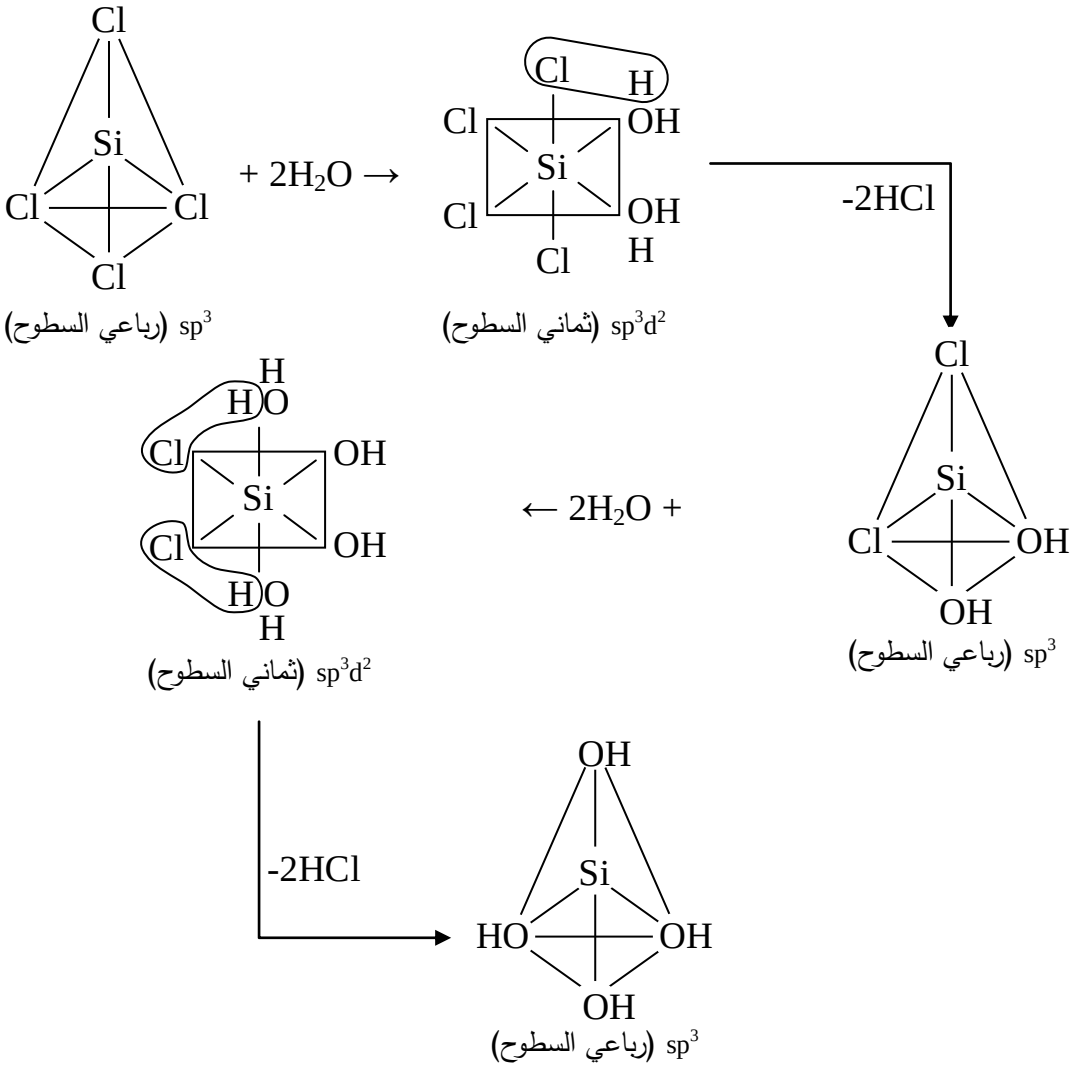


بينما في حالة السليكون وباقي أفراد الزمرة الرابعة له القابلية على تكوين ستة أواصر تساهمية وذلك لوجود أوربيتالات d الفارغة لذلك يكون CCl_4 خاملاً تجاه الماء بينما $SiCl_4$ يتحلل مائياً وله القابلية على زيادة العدد التناسقي من ٤ ← ٦ كما في المعادلات الآتية:

$$CCl_4 + H_2O \rightarrow N.R.$$

$SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl$
$SiF_4 + 2HF \rightarrow 2H^+ + [SiF_6]^{-2}$

ولتوضيح عملية التحلل المائي للمركب $SiCl_4$ من خلال زيادة العدد التناسقي من ٤ ← ٦ كما يلي:



(رباعي السطوح) sp^3

(ثماني السطوح) sp^3d^2

(ثماني السطوح) sp^3d^2

(رباعي السطوح) sp^3

(رباعي السطوح) sp^3

٢. يختلف الكاربون بصورة كبيرة عن أعضاء الزمرة الرابعة في تكوين أواصر C–C بينما هناك نقصان حاد في قابلية هذه الزمرة في تكوين سلاسل عند الانتقال من أعلى الزمرة إلى الأسفل (بزيادة العدد الذري) حسب الترتيب الآتي:

$C >> Si > Ge = Sn >> Pb$

ويعزى هذا إلى ضعف قوة الآصرة من C–C إلى Pb–Pb.

مركبات السليكون

مثل (Si–Si) و (Si–H) وهي على العموم فعالة ومن مركباته المشتقة مثل Si_2H_6 وعلى الخصوص السيلان (Silane) SiH_4 ويحضر من اختزال ثاني أوكسيد السليكون بوساطة مادة مختزلة مثل $LiAlH_4$ كما يلي:

$$2SiO_2 + 2LiAlH_4 \xrightarrow{(150\text{–}170)\,C^\circ} 2SiH_4 + Li_2O + Al_2O_3$$

صفات السيلان

وهي غازات عديمة اللون وتشتعل تلقائياً وتتحلل بسرعة مائياً لو جود أوربيتالات d فارغة مما يؤدي إلى توسع التآصر التناسقي كما يلي:

$$SiH_4 + 4H_2O \underline{\underline{OH^-}} Si(OH)_4 + 4H_2$$

تواجد كل من Si و Ge و Sn و Pb

يعتبر Si من أكثر العناصر انتشاراً في الطبيعة بعد الأوكسجين حيث تبلغ نسبته ٢٨% من القشرة الأرضية ويدخل في ترك يب مختلف السليكات وعلى شكل الكوارتز والسليكا (الرمل) SiO_2.

أما عناصر Ge و Sn و Pb فهي تعتبر نادرة حيث تكون نسبة هذه العناصر ٠.٠١%، وعرف الرصاص والقصدير منذ أقدم العصور نظراً لسهولة الحصول عليهما من الخامات فيوجد القصدير بشكل أوكسيد القصدير المعروف بالكاستي رايت (Cassiterite) في صخور الكرانيت والرمال والطين . بينما الرصاص فإن الخام الرئيسي والمستغل لإنتاج الرصاص هو خام فلزي رمادي اسمه الغالينا (Galena) الموجود بشكل كبريتيد الرصاص (PbS). ويوجد الجرمانيوم في خامات الزنك (Zn).

السلاسلية (Catenation)

وهي ظاهرة م همة لبعض مركبات عناصر الزمرة الرابعة كما في المركبات الكاربونية وهيدريدات السليكون والجرمانيوم مكونة مركبات سلاسلية . أطول سلسلة

للسلكون في المركب (Si_6H_{14}) والجرمانيوم في المركب (Ge_9H_{20}) وكذلك تظهر هذه الصفة في بعض سبائك الرصاص مثل Na_4Pb_4 و Na_4Pb_9 بأسكال عنقودية (Clusters).

وميل مثل هذه العناصر في تكوين المركبات السلسلية تتناقص ابتداءاً من C وحتى Pb حسب الترتيب الآتي:

$$C >> Si > Ge = Sn >> Pb$$

وهذا يعود إلى قوة الأواصر الذاتية للعنصر.

الزمرة الخامسة

زمرة النيتروجين (VA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الخامسة

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Nitrogen (N)	$_2$[He] $2s^2\ 2p^3$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5
Phosphour (P)	$_{10}$[Ne] $3s^2\ 3p^3$	+3, +5
Arsinic (As)	$_{18}$[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$	+3, +5
Antimony (Sb)	$_{36}$[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$	+3, +5
Bismuth (Bi)	$_{54}$[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$	+3, +5

صفات عناصر الزمرة الخامسة

١. لها ترتيبت إلكتروني خارجي متشابه لذلك تتشابه عناصر الزمرة الخامسة بالخواص الكيميائية لها.

٢. هناك فروق بين كيمياء النيتروجين وكيمياء بقية عناصر الزمرة الخامسة بسبب عدم احتواء النيتروجين على أوربيتال d بعكس باقي أفراد الزمرة الخامسة أي أن غلاف النيتروجين لا يتسع لأكثر من (٨) إلكترونات ولذلك فإن أقصى عدد تآصر يساوي (٤) لتكوين ثلاث أواصر تساهمية متآصرة مع آصرة تناسقية واحدة كما في حالة آيون الأمونيوم (NH_4^+).