



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الاولى

المادة : كيمياء عامة ٢

المحاضرة : ١١+١٢ / نظري

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

12

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الحادي عشر

عناصر المجموعة الرئيسية الرابعة

مجموعة الكربون

The Carbon Group

Si, Ge, Sn, Pb

11 - 12 الخواص العامة لعناصر المجموعة الرابعة

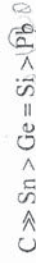
تتألف هذه المجموعة من العناصر الآتية: الكربون C، والسيليكون Si، والجرمانيوم Ge، والقصدير Sn، والرصاص Pb. تبدي هذه العناصر تبايناً واضحاً في الخواص، فمثلاً يعد الكربون لامعدناً، ويبدى السيليكون سلوكاً لامعدنياً، وأحياناً سلوكاً شبه معدني، بينما يعد الجرمانيوم شبه معدني، والقصدير والرصاص معدنيين. تحوي عناصر هذه المجموعة في طبقتها السطحية أربعة إلكترونات تكافؤية ذات الترتيب الإلكتروني ns^2np^2 ؛ ولذلك فإن معظم مركبات عناصر هذه المجموعة ذات طبيعة مشتركة، خاصة مع الكربون بسبب صعوبة خسارة الإلكترونات التكافؤية الأربعة من جهة، واستحالة ضم أربعة إلكترونات إلى مدارها الخارجي من جهة أخرى. في حين تزداد الصفة الشاردية عند الانتقال نحو أسفل المجموعة لتشكل مركبات ذات طبيعة شاردية ثنائية التكافؤ نتيجة لفقدان إلكترونين من المدار np^2 ، وتتجلى هذه الحالة في مركبات القصدير الثنائي Sn^{2+} ، والرصاص الثنائي Pb^{2+} نظراً لكبر حجم ذرات العنصرين. أما مركبات التكافؤ الرباعي، فتكون ذات طبيعة مشتركة في جميع عناصر هذه المجموعة، لذلك يعد التكافؤ الثنائي الأهم والأثبت

بالنسبة للرصاص.. يوضح الجدول (1-11) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الرابعة.

الجدول (1-11): الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الكربون.

المعادن القلبية	C	Si	Ge	Sn	Pb
التركيب الإلكتروني	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
درجة الانصهار ($^{\circ}C$)	3550	1420	937	232	327
درجة التليان ($^{\circ}C$)	4200	2400	2700	2260	1600
الكثافة (g/cm^3)	2.26	2.33	5.32	7.30	11.4
نصف قطر الذري (\AA)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.54
نصف قطر الشاردي (\AA)	-	0.41	0.93	1.12	1.20
طاقة التشرذ الأول (kJ)	1090	792	762	708	714
طاقة التشرذ الثاني (kJ)	2350	1570	1530	1400	1450
طاقة التشرذ الثالث (kJ)	4620	3230	3290	2940	3090
طاقة التشرذ الرابع (kJ)	6220	4350	4390	3800	4060
الكهرسلبية	2.5	1.74	2.0	1.7	1.55
درجات الأكسدة	$\pm 2, \pm 4$	+4	$+2, +4$	$+2, +4$	$+2, +4$

لعناصر هذه المجموعة القدرة على تشكيل السلاسل، والحقاقات، خاصة الكربون، وتتألف هذه الإمكانية مع ازدياد العدد الذري، ويمكن ترتيب قدرة العناصر على تشكيل السلاسل وفقاً لما يأتي:



كما يتميز الكربون من بين عناصر هذه المجموعة بأنه يشكل روابط مضاعفة في مركباته، وروابط ثنائية وثلاثية مع العناصر الأخرى أو مع ذاته، مثل:



بينما لا تشكل بقية العناصر مثل هذه الأنواع من الروابط. يلاحظ أن درجات الانصهار، والغليان لعناصر الكربون، والسيليكون، والجرمانيوم مرتفعة نتيجة للروابط المشتركة القوية التي تربط ذراتها، بينما تكون درجات الانصهار والغليان أخفض في حالة القصدير والرصاص بسبب وجود الروابط المعدنية فيها.

11-2 الكربون

11-2-1 وجوده في الطبيعة

يعد الكربون الوحيد بين عناصر مجموعته الذي يوجد حراً في الطبيعة بشكلين متماثلين، هما الماس والغرافيت. ويوجد أيضاً في الفحم الحجري، والبترول، ويصادف في الفلزات المعدنية على شكل كربونات، من أهمها الحجر الكلسي CaCO_3 ، كما يوجد في الهواء على شكل غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 .

يعد الكربون من العناصر الأساسية التي تدخل في تركيب جميع الكائنات الحية (حيوانية ونباتية)، كما أنه يدخل في تركيب العديد من المركبات العضوية الطبيعية، ويمثل العنصر الثاني بعد الهيدروجين ثراً في المركبات التي يشكلها.

11-2-2 الأشكال التأصلية للكربون

أ. الماس:

يوجد الماس في الطبيعة في مناطق مختلفة في جنوب إفريقيا، وأمريكا، والهند، وأستراليا، وقد جرت محاولات لاستخراج الماس بطرائق عدة تتضمن تطبيق ضغط عالي كي يتحول الكربون من شكل الغرافيت إلى شكل الماس، وأعطت جميع هذه المحاولات بلورات صغيرة من الماس، يمكن استعمالها في الصناعة.

إن الماس عبارة عن جسم صلب شفاف، عديم اللون إذا كان نقياً، وهو أقسى المواد الموجودة في الطبيعة، ويخش جميع المواد الأخرى (معدنية كانت أم زجاجية)، وتعود قسوة الماس الشديدة، وارتفاع درجة انصهاره إلى تركيبه البلوري الخاص؛ إذ ترتبط كل ذرة فيه مع أربع ذرات أخرى متساوية بالأبعاد عن بعضها، مع أربع روابط

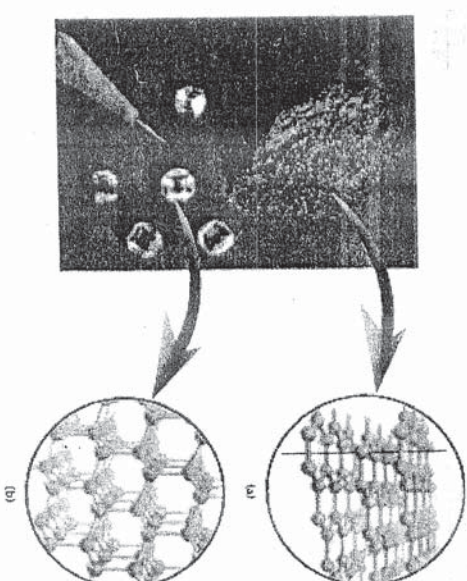
مشاركة (بنية رباعية الزوايا) بشكل تولف فيه قطعة الماس بأكملها بلورة واحدة صلبة.

يعد الماس خاملاً كيميائياً، فهو لا يتفاعل مع الحموض والأكس، ولكنه يتفاعل مع الأكسجين في درجة حرارة 800°C ، وعندما يصهر مع كربونات الصوديوم يرجع إلى الأكسيد:



ويتفاعل مع الفلور في الدرجة 700°C ، لإعطاء CF_4 .

للماس خاصية ثانية هامة، فتمتلاً عن قساوته، وهي قرينة انكساره العالية التي تساعد على كسر الضوء، وتظهر بريق الماس المشهور. يستعمل الماس نظراً لقساوته في قُبب الصخور، وقطع الزجاج، كما يستعمل كحجر كريمة بسبب قوة شفافته للضوء.



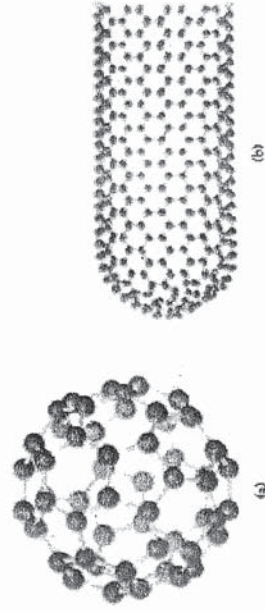
الشكل (11-1): الأشكال التأصلية للكربون: (a) الغرافيت؛ مادة صلبة شبيهة تشبيكية تكافؤية، مؤلفة من صفحتين لحاقتين سداسية العضو. تتباعد الذرات في كل صفحة بصورة طفيفة عن الذرات في الصفحة الأخرى. (b) الألماس ذو ترتيب ثلاثي الأبعاد للذرات الكربون المهجنة sp^3 ، إذ ترتبط كل ذرة ببنية هندسية هرمية مع أربعة ذرات كربون أخرى.

ب. الغرافيت:

الغرافيت عكس الماس، فهو لين، ذو بنية بلورية سداسية [الشكل (11-1)] واقعة في مستويات متوازنة تتلاقى بعضها على بعض، على سبيل المثال، عند حلك الغرافيت فوق قطعة من الورق. يصادف في الطبيعة، كما يحضر صناعياً بتسخين الفحم حتى الدرجة 3500°C. يستخدم الغرافيت في صنع المساري الكهربائية بسبب ناقلية الجيدة للتيار الكهربائي، كما يستخدم في تشحيم الآلات، وفي صناعة أقلام الرصاص. أما الفحم فهو عبارة عن كربون عديم الشكل ينتج على شكل كتل سوداء عند تسخين المركبات الحاوية على الكربون بمعزل عن الهواء:

ج. الفوليرين، والأنابيب الكربونية النانوية:

فضلاً عن الغرافيت، والألماس فمة شكل بلوري تأصلي ثالث للكربون، يدعى الفوليرين (Fullerene)، الذي اكتشف في عام 1985 بوصفه مكوناً أساسياً للسخام. يتألف الفوليرين من جزيئات كروية بشكل مشابه لكرة القدم؛ إذ تتألف الكرة من 12 وجه خماسي الزوايا، و20 وجه سداسي الزوايا، وكل ذرة ترتبط بثلاث ذرات أخرى [الشكل (2a-11)]. بشكل الغرافيت والفوليرين مجموعة من الأشكال المتأصلية للكربون تدعى الأنابيب النانو [الشكل (2b-11)]. إن لأنابيب الكربون النانو بنى أنبوبية لحفقات متكررة كربونية سداسية العضو إذا الفتت طبقة الغرافيت. يكون عادة لأنابيب أبعاد متأرجحة بين 2 nm و 30 nm، وبطول قدره 1 mm.



الشكل (2-11): (a) الفوليرين، وهو يمثل مادة جزيئية صلبة، لجزيئاتها شكلاً شبيهاً بكرة القدم. تتألف الكرة من 12 وجه خماسي الأضلاع، و 20 وجه سداسي الأضلاع، وتكون كل ذرة مهجنة تهجيناً من النوع sp^2 . (b) الأنابيب الكربونية النانو؛ فهي تتألف من صفيحة ملتفة من الغرافيت على شكل أنابيب بأبعاد 2 - 30 nm.

يعد الفوليرين مشابهاً للغرافيت من حيث الشكل واللون، ويمثل موضوعاً للبحث العلمي بسبب خصائصه الكهربائية المفيدة. عندما يسمح له بالتفاعل مع معدن الروبيديوم، نحصل على مادة ناقلة ممتازة تدعى فوليريد الروبيديوم RbC_{60} . درست الأنابيب الكربونية النانو في البداية من أجل استخدامها بوصفها أليافاً فسي المركبات النبوية المستخدمة لتصنيع كريات لعبة الغولف، وإطارات الدراجات النارية، والزوارق، وغير ذلك.

11-3 الخصائص الكيميائية للكربون

يكون الكربون فعالاً في درجات الحرارة المرتفعة، ويمكن تفسير التكافؤ الرباعي الذي يأخذه في مركباته التي يشكلها على أساس بنيته الإلكترونية المهجنة:



سنخرج فيما يأتي أهم تفاعلات الكربون.

1. تفاعله مع الأكسجين:

يتفاعل الكربون مع كمية محددة من الأكسجين مشكلاً غاز أول أكسيد الكربون حسب المعادلة الآتية:



ومع كمية كافية من الأكسجين يحترق ويشكل غاز ثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة الآتية:



2. تفاعله مع الهيدروجين:

يتفاعل الكربون مع الهيدروجين في درجة حرارة مرتفعة 1200°C، ويعطى نتيجة لذلك الميثان:



بينما يغطي الأستيلين إذا تم التفاعل في درجة حرارة القوس الكهربيائي:



3. تفاعله مع الهالوجينات:

لا يتفاعل الكربون مع الهالوجينات بشكل مباشر ما عدا تفاعله مع الفلور:



4. تفاعله مع الامعادن:

يتفاعل الكربون بشكل مباشر مع الكريت، بشكل ثانوي كريت الكربون CS_2 ، وهو مركب سام، وسريع الاشتعال:

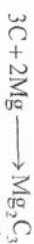


كما يتفاعل الكربون مع الآزوت، ويغطي غاز السيانوجين C_2N_2 $(N \equiv C-C \equiv N)$ ، حسب المعادلة الآتية:



5. تفاعله مع المعادن:

يتحد الكربون مع المعادن ذات الكهرجالية العالية، مشكلة مركبات صلبة شفافة عديمة اللون ذات طبيعة شاردية كدعي الكرييدات الشاردية، إذ تأخذ شواردها أحد الأشكال C^{4-} أو C_2^{2-} أو C_4^{4-} ، التي تتشكل حسب التفاعلات الآتية:



تتحلمه هذه الكرييدات بدورها في الماء مشكلة مركبات هيدروكربونية حسب المعادلات الآتية:



كربون . كربون .

يدعي النوع الأول من الكرييدات الشاردية بالميتايدات، لأنها تغطي الميتان، والنوع الثاني يسمى بالاسيتايدات، لأنها تغطي الأستيلين، وأما النوع الثالث فيسمى الأليانيدات، لأنه يغطي الألين C_3H_4 .

شمة أيضا كرييدات ذات طبيعة مشتركة خاملة كيميائياً، وتتبع بقسوة عالية، وتتبع من اتحاد الكربون مع بعض المعادن، مثل السكاليوم، والبيريليوم:



كذلك يمكن للكربون أن يشكل كرييدات ببنية تدخل فيها ذرات الكربون ضمن فجوات شالية الوجه داخل البنية البلورية للمعدن، مما يؤدي إلى زيادة قسوة الشبكة البلورية للمعدن، وارتفاع درجة انصهاره.

6. الخاصية الإرجاعية للكربون:

يتمتع الكربون بقدرة إرجاعية عالية نتيجة لميله الكبير للارتباط بالأكسجين، ومن أهم تفاعله الإرجاعية نذكر:

أ- إرجاع بخار الماء:

الماء، حسب المعادلة:



ب- إرجاع الأكاسيد المعدنية:

يتم إرجاع الأكاسيد المعدنية بالكربون، ويشكل غاز CO_2 أو CO من التفاعل تبعاً لدرجة حرارة التفاعل:



ج- إرجاعه للحموض:

يرجع الكربون الحموض الأكسجينية، مثل H_2SO_4 و HNO_3 مشكلة حمض الكربون، الذي يتفكك بسرعة إلى ثاني أكسيد الكربون والماء حسب المعادلتين:





4-2-11 أهم مركبات الكربون

1. أحادي أكسيد الكربون CO:

بعد غازا ساما؛ لأنه يتحد مع هيموغلوبين الدم مسببا التسمم نتيجة لتشكيله مركبا يمنع تثبيت الأكسجين. وهو عديم اللون والرائحة، ولا ينحل في الماء، ويتم الحصول عليه من الاحتراق غير الكامل لمركبات الكربون:



كذلك يتشكل أحادي أكسيد الكربون من عملية نزع الماء من الحموض العضوية، مثل حمض النمل:



ويستخدم حمض الكبريت المركز لنزع الماء من الحمض.

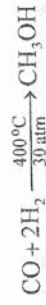
لجزء أحادي أكسيد الكربون قدرة إرجاعية قوية؛ إذ يستطيع أن يرجع الأكسيد المعدنية، مثل Fe_2O_3 :



كذلك يستطيع إرجاع بخار الماء بوجود وسيط وفقا لطريقة بوش:



يتفاعل أحادي أكسيد الكربون مع الهيدروجين بوجود وسيط، مثل ZnO و Cr_2O_3 ، تحت ضغط مرتفع، لإعطاء الكحول الميثيلي:



كما يتفاعل مع الأسس المصهورة تحت ضغط مرتفع، فمثلا يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مشكلا نملات الصوديوم حسب المعادلة:



ويتفاعل CO مع غاز الكلور بتأثير الضوء مشكلا غاز الفوسجين السام:



ويتحد CO مع العديد من المعادن مشكلا كربونيلات المعادن، مثل كربونيل الحديد $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، وكربونيل النيكل $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، وهما سائلان طياران سامان جدا، في حين أن معظم الكربونيلات المعدنية مواد بلورية، وتستخدم عمليا من أجل الحصول على معادن عالية النقاة، وبصفتها وسيطا في التفاعلات الكيميائية.

معادن عالية النقاة، وبصفتها وسيطا في التفاعلات الكيميائية. يكشف عن غاز CO بأمزجته في محلول كلوريد البلاتينوم PdCl_2 ، فيترسب كيميائيا عنصر البلاتينوم:



كما يمكن معايرته للكشف عنه كيميائيا بمفاعله مع خماسي أوكسيد اليود، فيتحرق اليود:



ومن معايرة اليود المتحرر بواسطة محلول ثيوكيرينات الصوديوم تتحدد كمية CO في المزيج الغازي.

2. ثاني أكسيد الكربون CO_2 :

عبارة عن غاز عديم اللون والرائحة، وغير سام، ولكنه قد يسبب الاختناق نتيجة

حجبه للأكسجين؛ لأنه أقل من الهواء. وهو قليل الانحلال في الماء، وتزداد انحلالته بزيادة الضغط، ولهذا يستخدم في صناعة المشروبات الغازية.

بعد جزئي CO_2 غير فعال كيميائيا؛ فهو ثابت، ولا يتفكك إلا في الدرجات العالية من الحرارة حسب التوازن:



يمكن تحضير ثاني أكسيد الكربون من تكليس كربونات الكالسيوم:



أو من تأثير الحموض الممددة في الكربونات:



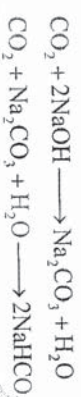
كذلك يمكن الحصول على CO_2 من عملية التخمير الكحولي للسكر:



بما أن غاز CO_2 غير فعال كيميائياً؛ أي إنه لا يحترق، ولا يساعد على الاحتراق، فإنه يستخدم في أجهزة الإطفاء، إذ تحتوي عادة على محلول مركز من ثاني كبريتات الصوديوم، وقليل من حمض الكبريت، ويبتزج مع الكربونات عند تكليس المطافئ، فينتقل CO_2 . يستطیع المرحلات القوية، مثل المعاملن القلوية والقلوية الترابية، إرجاع غاز CO_2 حسب المعادلة:



كما يمكن أن يتفاعل CO_2 مع الألسن، مشكلاً الكربونات، والبكر يونات حسب المعادلة:



تعد أملاح الكربونات CO_3^{2-} جميعها غير ذوية في الماء، باستثناء كربونات العناصر القلوية. أما أملاح البكر يونات HCO_3^- فجميعها ذوية في الماء، باستثناء بيكر يونات العناصر القلوية. تستخدم البكر يونات في صناعة الأديرة المنظمة لـ pH الدم، بينما تستخدم الكربونات في صناعة الأديرة المضادة للحموضة. يؤدي انحلال جزء صغير

لا يتجاوز 1% من CO_2 في الماء إلى شكل حمض الكربون:



الذي يشتر بصورة ضعيفة في الماء على مرحلتين:

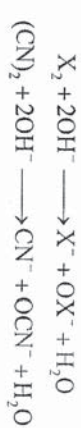


3. مركبات أخرى للكربون:

يمكن أن ننكر بعضاً من المركبات المهمة للكربون، مثل غاز السيانوجين السام $(CN)_2$ ، الذي يمكن تحضيره بأكسدة حمض السيانيد HCN بواسطة عامل مؤكسد، مثل NO_2 :



السيانوجين مركب شبيه في خواصه الهالوجينات؛ لذلك يدعى الهالوجين الكاذب، ففند تفاعله مع القويات يشكل شوارد تشبه الشوارد التي تتشكل عند مفاعلة الهالوجينات مع القويات؛



كذلك من المركبات المهمة تذكر السيانيدات CN^- ، وهي مركبات شاردية للمعادن القوية تنتج عن تفاعل الكربون مع الأميدات:



كما تذكر السيانات OCN^- ، والثيوسيانات SCN^- ؛ إذ يمكن تحضير السيانات من أكسدة السيانيدات بمؤكسد قوي، مثل أكسيد الرصاص:



بينما تخضر الثيوسيانات من تفاعل السيانيدات مع الكبريت حسب المعادلة:

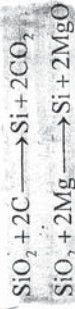


Silicon

Si السيليكون

11 - 3 - 1 تحضيره

السيليكون شبيه محض رمادي اللون، قابل للكسر، ويمتاز عنصر السيليكون بأنه يؤدي دوراً هاماً في عالم المركبات غير العضوية، ويعود ذلك إلى قدرته على تشكيل روابط سيليكون - في عالم المركبات العضوية، وبعد عنصر السيليكون أحد أعمدة الثورة الإلكترونية الحديثة، أكسجين - سيليكون، وتعد عنصر السيليكون رئيساً تصنع منها الصفائح الصغيرة التي تطبع عليها قويع بعد مادة نصف ناقلة. لا يوجد السيليكون حراً في الطبيعة، بل على شكل الدارات الكهربائية الدقيقة. لا يوجد السيليكون حراً في الطبيعة، بل على شكل مركبات، من أهمها السيليس SiO_2 (الرمل)، ويتم تحضيره بإرجاع أهم مركباته بواسطة مرجع قوي، مثل المغنيزيوم أو الكربون في فرن كهربائي:



يتنوع السيليكون بدرجة غليان عالية 2400°C ، وهو يشبه الماس في البنية البلورية؛ فكل ذرة سيليكون ترتبط مع أربع ذرات مجاورة لها لتؤلف رباعيات وجوه مرتبطة بعضها مع بعض بروابط مشتركة، وهذا يمنحه قسوة تجعله يخدش الزجاج.

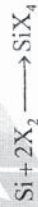
3-3-11 خواصه الكيميائية

يبدى السيليكون الخواص الكيميائية الآتية:

1. ينحل في القلويات الساخنة، مشكلاً السيليكات، مثل سيليكات الصوديوم:



2. يتفاعل السيليكون مع الهالوجينات بصورة فعالة عندما يكون على شكل مسحوق ناعم، وفي درجات حرارة مرتفعة، ويتشكل نتيجة لذلك رباعي هاليد السيليكون:



3. لا تؤثر الحموض في السيليكون، باستثناء حمض فلور الماء، الذي يتفاعل معه، ويعطي فلور السيليسيك حسب التفاعل:



4. يستطيع السيليكون إرجاع الماء في درجات مرتفعة من الحرارة، وبوجود آثار من القلويات حسب المعادلة:

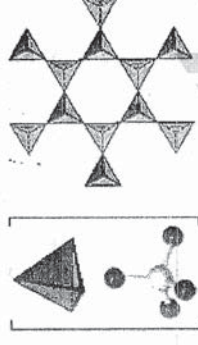


3-3-11 مركبات السيليكون

1. ثنائي أكسيد السيليكون SiO_2 (السيليكا):

يوجد في الطبيعة بأشكال تأصلية ثلاثة، هي: الكوارتز، والتريديميت، والكريستوباليت، وفي الأشكال الثلاثة للسيليكا يقع السيليكون في مركز رباعي وجوه

محاط بأربع ذرات أكسجين SiO_4 ، ويوضح الشكل (3-11) الشكل الفراغي لـ SiO_4 . تتصل هذه الوحدات بعضها ببعض بواسطة رؤوس رباعي الوجوه لتشكيل البنية البلورية للسيليكا.



الشكل (3-11): البنية البلورية للكوارتز. يمثل الكوارتز (SiO_2) أساساً جزيئاً واحداً ترتبط فيه الذرات Si و O بروابط تكافؤية. تتمتع كل ذرة سيليكون Si ببنية هندسة رباعية السطوح، وترتبط بأربع ذرات أكسجين؛ كل ذرة أكسجين بنية خطية تقريباً مرتبطة بذرتي سيليكون.

بعد الكوارتز أهم فلزات السيليكا، وهو مادة شفافة عديمة اللون، يستخدم في صناعة العدسات، أما السيليكا الزجاجية العديمة الشكل فتستخدم في صناعة الأواني الزجاجية المقاومة للحرارة (بيركس)؛ لأن عامل تمدده منخفض، وهذا يعطيه مناعة ضد الكسر حين يتعرض لفروق كبيرة في درجات الحرارة. يمكن تحضير السيليكا من حمضه رباعي كلوريد السيليكون حسب المعادلة:



وتدعى السيليكا المميبة الناتجة السيليكا جل، وهي ذات بنية بلورية تقصد ماؤها بالتسخين، وتمتص الماء ثانية عند تعرضها للرطوبة، فتتحول إلى شكل هلامي (جل). تنحل جميع أنواع السيليكا في محلول حمض فلور الماء، ويتشكل حمض سداسي فلور السيليسيك:



كما تنحل في القلويات الساخنة، وتتشكل ميتا السيليكات، مثل ميتا سيليكات الصوديوم:



يتفاعل السيليكا مع غاز الفلور حسب المعادلة:



وعند تسخين مزيج من الرمل مع فحم الكوك في فرن كهربائي ينسب محددة يتشكل مركب كربيد السيليكون حسب المعادلة:



ويمكن لـ SiO_2 أن يتفاعل مع العديد من المعادن في درجات حرارة مرتفعة، كما في تسخين SiO_2 مع كمية زائدة من المغنيزيوم، فيتشكل سيليسيد المغنيزيوم حسب المعادلة:



2. السيليكا:

تعد السيليكا من أهم مركبات السيلكون، وتتميز باختراؤها على رابطة سيلكون - أكسجين - سيلكون، وتتشكل السيليكا عند صهر كربونات أو أكسيد أو هيدروكسيدات المعادن القوية مع السيليكا في درجات حرارة عالية، حوالي 1300°C . فتح كربونات أو هيدروكسيد الصوديوم تتشكل سيليكا الصوديوم حسب المعادلة:



السيليكا مركبات غير محلبة في الماء باستثناء السيليكا القوية التي يمكن أن تترسب عند تأثير محلول أحد أملاح المعن في محلول السيليكا:



إن الوحدة الأساسية في بنية السيليكا هي SiO_4 ، التي تأخذ شكلاً رباعي الوجود، ويمكن أن تغير عدة أنواع من السيليكا تبعاً لهذه الوحدة:

أ. أورثو سيليكا: وهي عبارة عن وحدات منفردة، وتحتوي على الشاردة SiO_4^{4-} ، مثل Mg_2SiO_4 .

ب. بيرو سيليكا: عبارة عن وحدتين من SiO_4 متصليتين برأس مشترك،

وتحتوي على الشاردة $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ، مثل $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

ج. سيليكا حلقية: عبارة عن وحدات حلقية ثلاثية، تحتوي على الشاردة



د. سيليكا سلبية: وهي عبارة عن سيليكا تحتوي على عدد لامتناهي من الوحدات SiO_4 ، وتحتوي على الشاردة SiO_3^{2-} ، وتسمى ميتا سيليكا، مثل $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$.

هـ. سيليكا صفاحية لامتناهية: وهي سيليكا بشكل صفائح لامتناهية، وكل صفحة هي تكرار الحقائق Si_6O_{18} ، وصيغتها العامة $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$.

3. حموض السيليس:

إن أملاح السيليكا التي يشكلها السيلكون بإحليها حموض غير ثابتة تتحول بسرعة إلى السيليكا المبيدة، وأشهر الحموض التي يشكلها السيلكون:

أ. حمض السيليسيك (H_2SiO_3) : يتشكل من تأثير حمض كلور الماء في ميتا سيليكا الصوديوم حسب المعادلة:



ب. حمض أورثو السيليسيك (H_4SiO_4) : يتشكل عند حلته رباعي كلوريد السيلكون حسب المعادلة الآتية:



4. الزجاج:

يتربك الزجاج بالدرجة الأولى من ثلاثة أكاسيد: الكلس CaO ، والسيليس SiO_2 ، وأكسيد الصوديوم Na_2O ، وثاني هذه الأكاسيد من المواد الأولية الثلاثة اللازمة لصنع الزجاج، وهي الحجر الكلسي CaCO_3 ، والرمل SiO_2 ، والصوردا، أي كربونات الصوديوم Na_2CO_3 . تظن هذه المواد الثلاثة، وتخرج، ثم تسخن إلى ما فوق الدرجة 1260°C ، فتصهر، وتطلق غاز CO_2 ، وتتشكل سيليكا الصوديوم والكلسيوم.

يمتاز هذا المركب بدرجة انصهار منخفضة، ولزوجة عالية، وهو فوق ذلك لا يتلور حتى ولو برد إلى ما دون درجة انصهاره. فعندما يبرد الزجاج المصهور لا

على تشكل بلورات صلبة، وإنما يبقى سائلاً، ولكن لزوجته تزداد بانخفاض درجة

الحرارة، ويصبح فاسياً عند درجة الحرارة العادية، ويندو عندئذ كجسم صلب بلئوري. يحتوي هذا الزجاج حوالي 10% صوديوم، و 5% كالسيوم، و 1% ألمنيوم، والباقي من الأكسجين والسيليكون. يستعمل الزجاج المصنوع من الرمل، والكلس، والصودا في صناعة زجاج النوافذ، والقوارير، وإذا كان الرمل مشوباً بأكسيد الحديد يأخذ الزجاج لوناً أخضر، كما أن استبدال الصوديوم باليوتاسيوم يزيد من قسوة الزجاج. ثمة زجاج خاص يستعمل من أجل العدسات الضوئية، وهو يحتوي نسبة عالية من أكسيد الرصاص. أما البيريكس المستعمل في صنع الأدوات المخبرية فيحتوي نسبة من أكسيد البور B_2O_3 بدلاً من جزء من السيليكا، كما أن محتواه من أكاسيد الكالسيوم، والصوديوم أقل من محتوى هذه المواد في الزجاج العادي.

يمكن أيضاً تلوين الزجاج بإضافة بعض أكاسيد المعادن الانتقالية إليه، فقليل من الكروم يعطيه لوناً أخضر غامق، كما أن قليل من الكوبالت يعطيه لوناً أزرق، والسخ. أما زجاج الأمان المستعمل في السيارات، فيصنع من طبقة لينة (بلاستيكية) شفافة ثبت على كل من وجهيها طبقة زجاجية رقيقة بحيث إذا كسر هذا الزجاج لا يتناثر، بل يبقى لاصقاً بالطبقة اللينة.

5. الإسمنت:

الإسمنت مسحوق من الومينات، وسيليكات الكالسيوم، يتصلب عن معالجته بالماء. يصنع الإسمنت باحترق مزيج من مسحوق الغضار، والحجر الكلسي إلى الدرجة $1500^{\circ}C$ في فرن دوّار. تدعى الكريات الرمادية الناتجة بالكlinker، وينتج الإسمنت من سحق الكلنكر.

11 - 4 بقية عناصر المجموعة الرابعة

بقية عناصر هذه المجموعة هي الجرمانيوم، والقصدير، والرصاص، وتعد هذه العناصر نادرة الوجود مقارنة بالكربون والسيليكون؛ إذ يشكل الجرمانيوم 0.007% من محتوى القشرة الأرضية، بينما يشكل القصدير 0.04% منها على شكل حجر قصديري (SnO_2)، في حين يحتوي القشرة الأرضية من الرصاص يبلغ 0.0016% على شكل فلزات، من أهمها PbS.

11 - 4 تحضير هذه العناصر

يتم تحضير هذه العناصر بتحويل فلزاتها بعد طحنها، وتخويلها إلى الأكسيد الموافق، يرجع الأكسيد بعد ذلك بالنفخ أو الهيدروجين للحصول على العنصر بشكل شوب (غير نقي)، وتختلف الطريقة للحصول على العنصر النقي من عنصر لآخر، فالجرمانيوم يحول إلى كلوريد $GeCl_4$ ، ثم يتم التخلص من الشوائب بالتقطير المجزأ، وبعد ذلك يتم الحصول على الجرمانيوم بإرجاع المركب بالهيدروجين. أما بالنسبة إلى القصدير والرصاص، يتم إذابتهما بواسطة حمض كلور الماء، ومن ثم تجري عملية التحليل الكهربائي لهذه المحاليل للحصول على المعدن بشكله النقي.

11 - 4 - 2 خواص العناصر

الجرمانيوم فلز، قابل للكسر، ويعد في حالته النقية نصف ناقل، ويستخدم في صناعة ثنائيات الأقطاب، أما القصدير فهو معدن أبيض فضي، لين، وقابل للسحب والتصفیح، ويستخدم في تلبس الحديد لحمايته من التآكل. بينما الرصاص معدن أبيض مزرقي لين، يمكن قطعه بالسكين، وقابل للسحب والتصفیح.

أما من الناحية الكيميائية فإنّ فعاليتها أكثر من الكربون والسيليكون، وهي تزداد من الجرمانيوم نحو الرصاص، ويمكن تلخيص الخواص الكيميائية لهذه العناصر كما يأتي:

1. تأثير الهواء:

يؤثر الهواء في الرصاص في الدرجة العادية من الحرارة، ويتشكل PbO ، وفي درجات المرتفعة من الحرارة يتشكل مزيج من PbO و Pb_3O_4 ، أما الجرمانيوم والقصدير فلا يتأثران بالهواء إلا في الدرجات المرتفعة من الحرارة؛ إذ يتشكل الأكسيد، GeO_2 أو SnO_2 ، الذي بقي المعدن من استمرار الأكسدة.

2. تأثير الماء:

يتفاعل الجرمانيوم، والقصدير مع الماء في الدرجات العالية من الحرارة، ويتشكل طبقة من أكسيد المعدن MO_2 تقي بقية المعدن من التآكل. أما الرصاص، فإنه يتفاعل مع الماء في مختلف درجات الحرارة بوجود غاز Cl_2 ؛ إذ تتشكل كربونات الرصاص القلوية السامة، $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$.

3. تأثير الهالوجينات:

تؤثر الهالوجينات في هذه العناصر، وتتشكل الهاليدات الرباعية للمعدن MX_4 ، باستثناء الرصاص الذي يتفاعل مع البروم مشكلاً $PbBr_2$ ، ومع اليود مشكلاً PbI_2 ؛ إذ إن البروم واليود لا يتمكنان من أكسدة الرصاص إلى درجة الأكسدة الرباعية. كذلك يعد كلوريد الرصاص الرباعي ضعيف الثبات، ويتفكك حسب المعادلة:



4. تأثير الكبريت:

تتفاعل العناصر مع الكبريت مشكلاً MS_2 ، ماعدا الرصاص الذي يشكل PbS .

5. تأثير الحموض الأكسجينية:

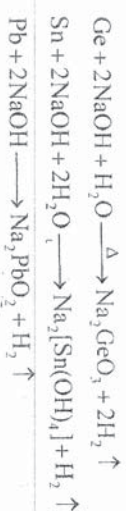
يتفاعل الجرمانيوم مع حمض الكبريت المركز، ويعطي الأكسيد المميّه $GeO_2 \cdot nH_2O$ ، في حين يعطي القصدير $Sn(SO_4)_2$ ، أما الرصاص فيشكل على سطحه طبقة من كبريتات الرصاص تحمي بقية المعدن من استمرار التفاعل. كذلك يتفاعل الجرمانيوم مع حمض الآزوت ليعطي GeO_2 ، وكذلك القصدير يعطي SnO_2 ، في حين يتفاعل الرصاص مع الحمض نفسه مشكلاً نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$.

تأثير حمض كلور الماء:

لا يؤثر حمض كلور الماء في الجرمانيوم، بينما يؤثر في القصدير، والرصاص، وتشكل الشاردة M^{2+} ؛ إذ يكون التفاعل بطيئاً مع الحمض الممدد، وسريعاً مع المركز والساخ، ولا يستمر التفاعل مع الرصاص نتيجة لتشكل طبقة من هاليد الرصاص تمنع استمرار التفاعل.

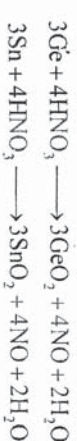
7. تأثير الفلورينات:

يدخل كل من الجرمانيوم، والقصدير، والرصاص في الفلورينات الممددة ببساطة، وبشدّة في الفلورينات المركزة حسب المعادلات:

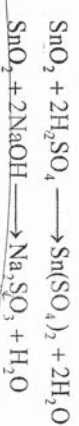


11 - 4 - 3 مركبات العناصر

تعد أكاسيد هذه العناصر أهم مركباتها، خاصة الأكاسيد MO_2 ، التي يتم تحضيرها في حالة الجرمانيوم والقصدير من تأثير حمض الآزوت المركز في كل منهما حسب المعادلتين:



بينما يتم تحضير ثنائي أكسيد الرصاص PbO_2 من حمضه خلات الرصاص الرباعية؛ إذ نحصل على الأكسيد المميّه $PbO_2 \cdot nH_2O$ ، وتتميز هذه الأكاسيد بكونها أكاسيد مخبئة، تتفاعل مع الحموض والأكس، مثل أكسيد القصدير:



أما أكسيد الرصاص PbO_2 ، فهو غير ثابت، ويعطي أثناء تفاعلاته الشاردة Pb^{3+} ، عدا تفاعله مع الفلورينات، فيبقى تكافؤه رباعياً:



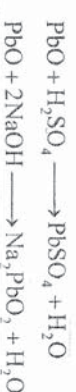
ثمة أكاسيد أخرى معروفة للرصاص، وهي:

أ. أحادي أكسيد الرصاص PbO :

عبرة عن ملادة صلبة، لونه أحمر مصفر، يتم الحصول عليه من تفكك نترات أو كربونات الرصاص:



كذلك يمكن الحصول عليه من التفاعل المباشر بين الرصاص والأكسجين بالتسخين. ويعد PbO أكثر ثباتاً من PbO_2 ، ويصل أكسيداً مخبئاً:



تسمى الشاردة PbO_2^{2-} الرصاصيت.

أسئلة وتمارين

1. لماذا تكون درجات الانصهار والذوبان مرتفعة للسيلكون والجرمانيوم ، بينما تكون أخفض في حالة القصدير والرصاص.
2. عرف الكريدات، وحدد أنواعها مع ذكر مثال لكل نوع، ومعالجة الحصول عليه.
3. ما هي المواد التي تتحلل فيها السيليكا. اكتب المعادلات اللازمة.
4. ادرس تأثير القلويات على كل من الجرمانيوم، والقصدير، والرصاص.
5. ادرس خواص الأكاسيد MO_2 للجرمانيوم، والقصدير، والرصاص.
6. عدد أكاسيد الرصاص، وما هو رقم أكسدة الرصاص في كل منها.
7. كيف تتم صناعة الزجاج، وما هي المواد الأولية، الداخلة في كل منها.
8. كيف تتم صناعة زجاج الأمان؟

ب.

أكسيد الرصاص الأحمر Pb_3O_4 :

عبارة عن مسحوق قرمزي اللون، يتألف من $PbO_2 \cdot 2PbO$ ، ويتم الحصول عليه من أكسدة PbO بالأكسجين بالتسخين. يتفاعل مع الحمض، مثل حمض الآزوت الممدد، ويرسب PbO_2 حسب المعادلة:



يؤدي دور Pb_3O_4 العامل المؤكسد، فمع حمض الكبريت المركز الساخن يحصل التفاعل الآتي:



ج. أكسيد الرصاص النصفى Pb_2O_3 :

عبارة عن مسحوق برفقي، يتم الحصول عليه بأكسدة رصاصيت الصوديوم بعامل مؤكسد، مثل هيبوكلوريت الصوديوم حسب المعادلة:



يتفكك هذا الأكسيد بالتسخين:



د. تحت أكسيد الرصاص Pb_2O :

عبارة عن مسحوق رمادي غامق، يتم الحصول عليه من تسخين أوكزالات الرصاص بمعزل عن الهواء حسب المعادلة:



الموصل الثاني عشر

عناصر المجموعة الرئيسية الخامسة

مجموعة الآزوت

The Nitrogen Group



12 - 1 الخواص العامة لعناصر المجموعة الخامسة

تتألف مجموعة الآزوت من العناصر التالية: الأزوت N، والفرسفور P،

والزرنيخ As، والأنتيموان Sb، والزرموت Bi. يزداد العدد الذري، وكذلك الوزن الذري بالانتقال من أعلى المجموعة نحو أسفلها.

يؤدي عناصر هذه المجموعة انتقالاً واضحاً من الخواص اللا معدنية التي تظهر

في الآزوت، والفرسفور إلى الخواص المعدنية التي تتجلى في الزرموت مروراً بأشباه

المعادن التي يمثلها الزرنيخ والأنتيموان. وهذا ما يؤدي إلى التباين في خواص هذه

العناصر. فأكسيد الآزوت والفرسفور حمضي، في حين أن أكسيد الزرنيخ والأنتيموان

مذبذبة، بينما تكون أكسيد الزرموت ذات خواص أساسية.

تحوي الطبقة السطحية لعناصر هذه المجموعة خمسة إلكترونات، وتأخذ بنيتها

الإلكترونية الشكل ns^2np^3 . تعتمد كيمياء عناصر المجموعة على اكتمال مظهرها

الإلكتروني الخارجي أثناء تفاعلاتها الكيميائية، وذلك باكتسابها لثلاثة إلكترونات،

وتشكل الشاردة M^{3-} ، كما في حالة الشاردة N^{3-} التي توجد فقط في الترييدات الملحية

مع العناصر الأكثر كهرجائية، مثل N وAs، أو مشاركتها لتبرها بتشكيل ثلاث روابط

مشاركة وإما أن تخسر الإلكترونات السطحية الخمسة، كما في حالة الآزوت.

لينا يمكن أن تأخذ المجموعة أرقام أكسدة من -3 إلى +5 ويتعلق ثبات حالات الأكسدة بطبيعة العنصر؛ إذ يتناقص ثبات درجة الأكسدة 3- عند الانتقال من الآزوت نحو الزرموت، في حين يزداد ثبات درجات الأكسدة 3+، و 5+ عند الانتقال من الآزوت نحو الزرموت. حتى أن الروابط في مركبات هذه الدرجة تنتقل من الطبيعية المشتركة في الآزوت حتى تصبح شاردية في الزرموت الذي يشكل الشاردة Bi^{3+} ؛ لأن كيون التبرد يتناقص من الآزوت إلى الزرموت بسبب تزايد نصف القطر الذري، مما يجعل خسارة الإلكترون السطحي أسهل نتيجة ضعف ارتباطه بالواة.

لنحضر الآزوت كهرسلبية لا يفوقها سوى الفلور والأكسجين، ويستطيع الارتباط مع نفسه لتشكيل الجزيء N_2 ذي البنية $N \equiv N$ ؛ إذ تشترك ثلاثة إلكترونات من كل ذرة، ويبقى زوج الإلكترونات حرة مشترك. يوضح الجدول (1-12) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الخامسة.

الجدول (1-12): الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الآزوت.

المعادن القوية	N	P	As	Sb	Bi
التركيب الإلكتروني	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
درجة الانصهار (°C)	-210	44	817	630	271
درجة الغليان (°C)	-195.8	280	يتصعد.	1352	1560
نصف قطر الذري (Å)	0.70	1.10	1.21	1.41	1.48
نصف قطر التاردي (Å)	1.71	2.12	2.22	0.62	1.20
طاقة التبرد الأول (kJ)	1402	1011	945	833	703
طاقة التبرد الثاني (kJ)	2855	1902	1797	1594	1610
طاقة التبرد الثالث (kJ)	4574	1913	2851	2617	2702
الكهرسلبية		3.05	2.05	1.80	1.65
درجات الأكسدة	$\pm 2, \pm 3, +4, +5$	$\pm 1, \pm 3, +3$	$\pm 3, +5$	$\pm 3, +5$	$+3, +5$

* من أجل N^{3-} و P^{3-} و As^{3-} و Sb^{3+} و Bi^{3+} .

12-2-12 الأزوت

12-2-12 وجوده في الطبيعة

يوجد الأزوت في الطبيعة على شكل جزيء غازي خامل N_2 ، وهو يؤلف 78% من حجم الهواء، ويتألف من النظيرين ^{14}N و ^{15}N ، ويوجد على شكل أملاح لاعضوية، مثل نترات الصوديوم $NaNO_3$ ، ويدخل في تركيب الكائنات الحية، ويعد العنصر الرئيس في بعض المركبات العضوية كالبروتينات، والأسمدة، كما أن أهم استعملاته هو في إنتاج النشادر، والأكاسيد الآزوتية، وفي إملاء المصابيح الكهربائية.

12-2-2 درجات أكسدة الأزوت

يبين الجدول الآتي بعض المركبات المهمة للأزوت، ودرجات أكسدة الأزوت فيها.

اسم المركب	صيغته	درجة أكسدة الأزوت
خماس أكسيد الأزوت	N_2O_5	+5
حمض الأزوت	HNO_3	+5
ثنائي أكسيد الأزوت	NO_2	+4
ثلاثي أكسيد الأزوت	N_2O_3	+3
حمض الأزوتي	HNO_2	+3
أكسيد الأزوت	NO	+2
أكسيد الأزوتي	N_2O	+1
الأزوت	N_2	0
هيدروكسيل أمين	NH_2OH	-1
هيدرازين	NH_2NH_2	-2
نشادر	NH_3	-3
شاردة الأمونيوم	NH_4^+	-3

وستدرس تحضير الأزوت، ومن ثم تحضير بعض هذه المركبات الهامة.

12-2-3 تحضير الأزوت

يمكن تحضير الأزوت بطرق عديدة، أهمها:

1. التقطير المجرأ للهواء السائل (وهي الطريقة المتبعة في الصناعة).

2. إمرار غاز النشادر على أكسيد النحاس المسخن:



3. تفكك نترات الأمونيوم حسب المعادلة:



4. تفاعل محلول نترات الصوديوم مع كلوريد الأمونيوم بالتسخين:



5. تفكك أزيد الصوديوم بالتسخين:



12-2-4 الخواص الفيزيائية للأزوت

الأزوت عديم اللون والرائحة والطعم، انحلاله ضعيف في الماء، يتجمع في الدرجة $-169^\circ C$ ، فهو صعب التميع. أما من الناحية الكيميائية فيعد جزيء الأزوت الحر غير فعال في درجة الحرارة العادية بسبب قوة الرابطة الثلاثية بين الذرتين التي تتطلب طاقة كبيرة لنقصها، وهي تبلغ 274 kJ/mol . لذلك يجب تنشيط الأزوت حين يدخل في تفاعلاته الكيميائية إما بالتسخين، وإما بواسطة وسيط، وإسـا بالتفريغ الكهربائي.

12-2-5 الخواص الكيميائية للأزوت

1. تفاعله مع الأكسجين: يحصل التفاعل في درجة حرارة القوس الكهربائي، ويتشكل أول أكسيد الأزوت NO الذي يتحول إلى ثنائي أكسيد الأزوت NO_2 بتفاعله مع الأكسجين حسب المعادلات الآتية:



ينحل NO_2 الناتج في الماء مشكلاً حمض الآزوت، وحمض الآزوتي حسب المعادلة:



ولكن يحد HNO_2 غير ثابت، ويتفكك إلى HNO_3 و NO ، و H_2O .

2. تفاعله مع الهيدروجين: يتم التفاعل مع الهيدروجين بوجود وسيط مناسب، وشروط محددة من الضغط ودرجة الحرارة:



3. تفاعله مع المعادن شديدة الكهرجالية: يتفاعل مع هذه المعادن، مثل

الليثيوم، و الكالسيوم، ليشكل مركبات ذات روابط شاردية تدعى النتريدات، مثل Li_3N ، و Mg_3N_2 :



تتحل النتريدات الناتجة لتعطي غاز النشادر:



أما مع المعادن الضعيفة الكهرجالية، فيشكل الآزوت نتريدات ذات طبيعة مشتركة، مثل BN ، و Si_3N_2 .

4. تفاعله مع كبريد الكالسيوم: يحصل التفاعل في درجة حرارة مرتفعة، ويتشكل مركب سيانيد الكالسيوم حسب المعادلة:



يستخدم المركب الناتج كسماد، يؤمن الحصول على غاز النشادر، وذلك ببله في الماء الساخن حسب المعادلة عند ضغط 6 atm:



12- 6 مركبات الآزوت

تتميز مركبات الآزوت بتعدد حالات الأكسدة للأزوت الموجود فيها، وهي

محصورة بين -3 و +5، وأهم هذه المركبات، نذكر:

1. النشادر NH_3 : تكون درجة أكسدة الآزوت فيه -3، ويدعى الأمونيا، وهو

غاز ذو رائحة مخزية، عديم اللون، ينحل بشدة في الماء مشكلاً أساساً ضعيفاً يدعى محلول النشادر أو مائات الأمونيوم NH_4OH أو $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ حسب المعادلة:



يمكن تحضير غاز النشادر في الصناعة من سيانيد الكالسيوم؛ إذ يتم أولاً تكليس كربونات الكالسيوم:



ثم يرجع أكسيد الكالسيوم الناتج بالكربون في فرن كهربائي عند الدرجة 3000°C ، فيشكل كبريد الكالسيوم حسب المعادلة:



بعد ذلك يمرر غاز الآزوت على كبريد الكالسيوم المسخن في فرن كهربائي عند الدرجة 1000°C ؛ إذ يتشكل سيانيد الكالسيوم وفقاً للمعادلة:



وأخيراً نحصل على غاز النشادر ببل مركب سيانيد الكالسيوم الناتج في الماء حسب التفاعل:



أما مخبرياً فيمكن تحضيره من تأثير القويكات في أملاح الأمونيوم:



خواص النشادر الكيميائية:

للنشادر خواص أساسية؛ لأن محاليله المائية تعطي وسطاً قلوياً ضعيفاً، وتتفاعل هذه المحاليل المائية مع الحموض لإعطاء أملاح الأمونيوم:



يستعمل هذا التفاعل للكشف عن النشادر؛ إذ تتشكل بخيرة بيضاء عند تقريب قضيب

مبلل بـ HCl إلى الوعاء الحاوي على النشادر.

تترسب هيدروكسيدات المعادن الانتقالية غير القابلة عند إضافة مياه الأمونيوم (محلول النشادر) إلى محاليل أملاح هذه المعادن، ولكن تؤدي زيادة محلول النشادر في بعض الحالات لانحلال الهيدروكسيد نتيجة تشكيل معقد منحل، فمثلاً عند إضافة NH_4OH إلى محلول نترات الفضة يتشكل راسب من مياه الفضة:



وتؤدي الزيادة من مياه الأمونيوم لانحلال الراسب:



يتمتع جزيء النشادر بقرته على منح الإلكترونات نتيجة وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الأزوت، ولهذا يؤدي دور أساس لويس؛ إذ يتفاعل مع المركبات الآخذة للإلكترونات مثل BF_3 :



يستطيع جزيء النشادر تشكيل مركبات تساندية (معقدات) باستناد عدد من الجزيئات إلى شاردة العنصر الانتقالي، مثل:



على

يتمتع النشادر أيضاً بخواص إرجاعية فقط؛ لأن الأزوت في درجة أكسدته الدنيا (-3)، وبذلك يمكن أن يرجع أكسيد النحاس إلى النحاس الحر وفقاً للمعادلة الآتية:



ويتأكسد بالكلور حسب المعادلة:



ويستعمل هذا التفاعل في الكشف عن الكلور؛ إذ يقرب قضيب مبلل بالنشادر من وعاء انطلاق الكلور، فيتشكل بخيرة بيضاء من NH_4Cl .

يؤكسد الأكسجين النشادر (احتراق)، ليعطي شعلة بلون أخضر شاحب:



أما باستخدام وسيط من البلاتين، فإن النشادر يتأكسد بوجود الهواء في الدرجة 1000°C إلى NO ، وهو المقوم الأساسي في صناعة حمض الأزوت كما سنبدر لاحقاً:



2. الهيدرازين NH_2NH_2 : تكون درجة أكسدة الأزوت فيه (-2)، وهو سائل سريع الانفجار، يحترق في الهواء ناشراً كمية كبيرة من الحرارة، لذلك يستخدم بوصفه وقوداً للصواريخ.

يتمتع الهيدرازين بخواص قلوية أقل من قلوية غاز النشادر، ويمكن الحصول عليه بامرار تيار من غاز الكلور في محلول النشادر حسب المعادلة وفقاً لشروط محددة:



3. هيدروكسيل أمين NH_2OH : تكون درجة أكسدة الأزوت فيه (-1)، يتشكل بعد إرجاع شوارد النترت أو النترات وفقاً لشروط محددة، ويعد أساساً ضعيفاً.

4. أكسيد الأزوتي N_2O : يأخذ الأزوت فيه رقم أكسدة (+1)، وهو غاز عديم اللون، وخفيف الرائحة، وضعيف الانحلال في الماء. يستخدم بوصفه مخدراً موضعياً لدى أطباء الأسنان، ومخدراً عاماً للعمليات البسيطة بعد مزجه مع الأكسجين والهواء. يمكن الحصول عليه من تسخين نترات الأمونيوم بلطف:



5. أكسيد الأزوت NO : يكون رقم أكسدة الأزوت فيه (+2)، وهو غاز عديم اللون، لا يذبل في الماء، ويمكن الحصول عليه من تأثير حمض الأزوت الممدد (6N) في النحاس حسب المعادلة:



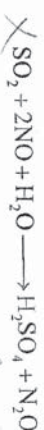
يتأكسد NO بسرعة بوجود الهواء متحولاً إلى NO₂ حسب المعادلة:



يمكن أن يكون جزيء NO عاملاً مرجحاً مع المؤكسدات القوية، مثل برفمونات البوتاسيوم:



أو أن يكون عاملاً مؤكسداً مع المرجحات:



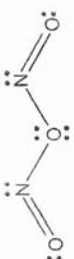
يتفاعل NO مع المغنيزيوم المشتعل، ويتشكل غاز الأزوت حسب المعادلة:



6. ثلاثي أكسيد الأزوت N₂O₃: يكون رقم أكسدة الأزوت فيه (+3)، وهو سائل أزرق مسود غير ثابت، يتفكك في درجة الحرارة العالية حسب المعادلة:



لهذا الجزيء البنية الإلكترونية الآتية:



يعطي لدى انحلاله في الماء حمض الأزوتي، ولهذا يسمى بلاماء حمض الأزوتي:

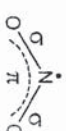


كما أنه يتحلل في القلويات مشكلاً شاردة النتريت حسب المعادلة:



7. ثنائي أكسيد الأزوت NO₂: يكون رقم أكسدة الأزوت فيه (+4)، وهو غاز

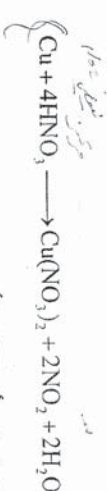
تلون بني اللون ذو رائحة مخرشة. يحوي جزيء NO₂ إلكترونات فردية، وبأخذ الصيغة الطيفية الآتية:



إذا تكون الرابطة غير متفككة. يتكثف NO₂ عند تبريده، ويخف لونه إلى أن يتحول إلى رباعي أكسيد الأزوت N₂O₄ عديم اللون:



يمكن الحصول على غاز NO₂ من تأثير حمض الأزوت الكثيف في التحاليل حسب المعادلة:



أو من تفكك نترات المعادن أو نترات الأمونيوم:



يتحلل NO₂ في الماء مشكلاً مزيجاً من حمض الأزوت، وحمض الأزوتي حسب المعادلة:



كما يتحلل في القلويات، ويشكل مزيجاً من أملاح النترا والنتريت حسب المعادلة:



ويتعدى NO₂ عاملاً مؤكسداً، فهو يؤكسد كبريت الهيدروجن حسب المعادلة:



كما يستطيع أكسدة ثوراد الحديد الثنائية إلى حديد ثلاثي في وسط حمضي:



8. خماسي أكسيد ثنائي الأزوت N₂O₅: يوجد فيه الأزوت بدرجة أكسدة (+5)،

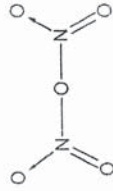
وهو أكسيد صلب بلوري لا لون له، سهل التطاير، ويتفكك ببطء في درجة حرارة الغرفة حسب المعادلة:



بأخذ في الحالة الصلبة بنية شاردة النترات NO_3^- ، والنيترونوم NO_2^+ :



أما في الحالة الغازية، فيأخذ جزيء الأكسيد البنية الآتية:



يدعى N_2O_5 بلاماء حمض الآزوت؛ لأنه يعطي عند انحلاله في الماء حمض الآزوت

حسب المعادلة:



يتفاعل N_2O_5 مع القلويات مشكلاً أملاح النترات حسب المعادلة:



9. حمض الآزوتي HNO_2 : يعد حمضاً غير ثابت، يصعب الحصول عليه نقياً،

ويمكن الحصول عليه من حل مزيج مشاؤ من NO و NO_2 في الماء البارد حسب

المعادلة:



وبسبب ثباته الضعيف يتفكك بسرعة وفقاً للتحويل الآتي:



أما أملاحه، مثل نترات الصوديوم NaNO_2 ، فتعد ثابتة، ويمكن الحصول عليها من

تكليس نترات الصوديوم حسب المعادلة:



يمكن لشاردة النترات أن تؤدي دوراً مؤكسداً مع المراجعات القوية، مثل شاردة اليوديد

I^- التي تتأكسد بوجود NO_2^- في وسط حمضي إلى اليود الحر:



كما يمكن أن يؤدي دور المراجع مع المؤكسدات القوية، مثل شاردة البرمنغنات في

وسط حمضي:



نأخذ شاردة النترات الصيغة البنائية الآتية:



يتفاعل حمض الآزوتي مع الهيدروكسيل أمين ليشكل حمض تحت الآزوتي

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ حسب المعادلة:



10. حمض الآزوت HNO_3 : يعد حمض الآزوت النقي سائلاً عديم اللون، يغلي

في الدرجة 86°C ، ويتجمد في الدرجة -42°C ، وتبلغ كثافته 1.5 g/cm^3 . أما حمض

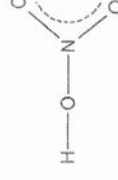
الآزوت التجاري، فيبلغ تركيزه 68%، لونه مصفر نتيجة تفكك قسم منه بتأثير الضوء

حسب المعادلة:



لما حمض الآزوت المدخن، فيمثل محلولاً لثنائي أكسيد الآزوت في حمض الآزوت

لمركز. يعد حمض الآزوت حمضاً قوياً مؤكسداً، ويأخذ جزيء الحمض البنية الآتية:



يكون رقم أكسدة الآزوت فيه (+5). يتشرد حمض الآزوت في المحاليل المائية تشرداً

كاملاً حسب المعادلة:



يتم تخزينه في الصناعة، بأكدسة للشارب، بالكسجين الهواء عند الدرجة 1000°C ،
بوجود البلاتين بصفته محفزاً؛ إذ يحصل التفاعل وفقاً للمراحل الآتية:



ويتأكسد غاز NO الناتج في الهواء متحولاً إلى NO_2 :



ويحل الناتج في الماء للحصول على حمض الآزوت:



يبلغ تركيز الحمض الناتج وفق هذه الطريقة 70%.

أما مخبرياً فيمكن الحصول على حمض الآزوت من تأثير حمض الكبريت
المركز في ملح نترات الصوديوم أو البوتاسيوم:



من أهم الخواص الكيميائية لحمض الآزوت، نذكر:

- تفاعله مع المعادن، مثل الزنك، والنحاس، والمغنيزيوم؛ إذ تتشكل أملاح
المعادن، وتطلق غازات يتصلق نوعها بطبيعة المعدن، ودرجة تركيز الحمض. فمثلاً
يتفاعل حمض الآزوت الممد مع النحاس، فينتقل غاز NO حسب التفاعل:



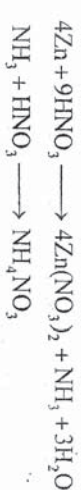
أما حمض الآزوت المركز، فيتفاعل مع النحاس مشكلاً NO_2 حسب المعادلة:



في حين يؤثر حمض الآزوت الممد في المغنيزيوم، وينطلق غاز NH_3 بحسب
التفاعل:



بينما يتفاعل حمض الآزوت الشديد التمديد مع التوكياء، وينطلق غاز NH_3 الذي يتحول
بوجود حمض الآزوت إلى مركب NH_4NO_3 حسب المعادلتين:

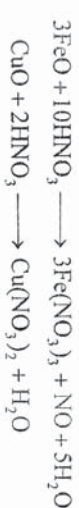


أو اختصاراً نكتب:

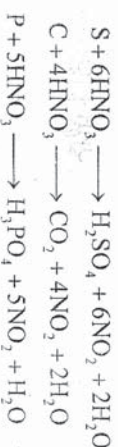


- تفاعله مع الأكاسيد المعدنية: يتفاعل حمض الآزوت مع الأكاسيد المعدنية،

مثل FeO و CuO حسب التفاعل:



- تفاعله مع اللامعادن: يوكسد حمض الآزوت اللامعادن، مشكلاً الحموض
المولفة أو الأكاسيد، فهو يتفاعل مع الكبريت، والكربون، والفسفور حسب المعادلات:



- تفاعله مع القلويات: يتفاعل حمض الآزوت مع القلويات مثل NaOH ،
ويشكل نترات الصوديوم حسب التفاعل:



- يتفاعل حمض الآزوت مع المعادن المتعددة درجات الأكسدة من خلال درجة
أكسديتها الإعطمية، ويستطيع أكسدة أملاحها ذات التكافؤ الأصغري إلى التكافؤ
الأعظمي، كما في تفاعله مع كبريتات الحديدي حسب المعادلة:



- يشكل حمض الآزوت مع حمض كلور الماء المركز مزيجاً بنسبة واحد إلى
ثلاثة، يدعى الماء الملكي أو ماء الذهب؛ لأنه يستطيع أن يذيب الذهب، ويمكن أن يثقل
هذا التأثير بتشكيل جذر الكلور نتيجة أكسدة شاردة الكلور Cl^- بواسطة حمض
الآزوت:



يؤدي كلور النتروزيل NOCl دور الوساطة في تفاعل الكلور مع الذهب:



يتفاعل حمض الآزوت مع المركبات العضوية، مثل البنزين، بوجود حمض

الكبريت المركز حسب المعادلة:



يسمى المركب الناتج نترز البنزين.

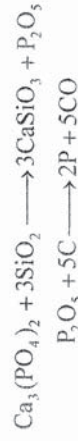
12 - الفوسفور

يعد الفوسفور أشد فعالية من الآزوت، ولذلك لا يوجد حراً في الطبيعة، وإنما

يوجد بشكل فلزات، أشهرها الأباتيت $(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ ، وفلز فوسفات الكالسيوم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

12 - 3 - 1 تحضير الفوسفور

يتم تحضير الفوسفور بدأ من فوسفات الكالسيوم؛ إذ يوضع مزيج من الفوسفات، والرمل، وفحم الكوك في فرن كهربائي، ويسخن إلى الدرجة 1500°C ، فيتشكل خماسي أكسيد الفوسفور P_2O_5 الذي يرجع بدوره بوساطة الفحم إلى الفوسفور حسب المعادلات الآتية:



يتم تكثيف بخار الفوسفور الناتج، ويجمع تحت الماء، ويمكن أن يحرق، ويحول إلى حمض الفوسفور. للفوسفور أشكال تأصلية، نذكر منها:

1. الفوسفور الأبيض: وهو جسم أبيض كالشمع، يتشكل عند تبريد أبخرة

الفوسفور عديمة الانحلال في الماء، بينما ينحل في المحلات العضوية، مثل ثنائي

كبريت الكربون CS_2 .

2. الفوسفور الأحمر: ينتج عن تحول الفوسفور الأبيض بتأثير الضوء، وبشكل

بطيء أو بتسخين الفوسفور الأبيض عند الدرجة 400°C لعدة ساعات.

3. الفوسفور الأسود: ينتج عن تحول الفوسفور الأبيض إلى الأسود، وذلك إما

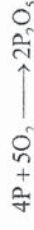
بإخضاع الفوسفور الأبيض إلى ضغط مرتفع، وإما بوضع قطعة صغيرة من الفوسفور الأسود تحت الضغط الجوي النظامي، في هذه الحالة بعد أسبوع، ويرافق هذا التحول ارتفاع في درجة الحرارة يصل إلى حوالي 300°C .

12 - 3 - 2 الخواص الكيميائية للفوسفور

يبدى الفوسفور الخواص الكيميائية الآتية:

1. يحترق الفوسفور بأكسجين الهواء مشكلاً خماسي أكسيد الفوسفور حسب

المعادلة:



ويكتب خماسي أكسيد الفوسفور بالشكل P_4O_{10} ، ويمكن أن يتشكل ثلاثي أكسيد الفوسفور إذا كانت عملية الاحتراق بطيئة حسب المعادلة:

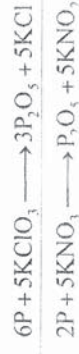


كذلك يكتب ثلاثي أكسيد الفوسفور بالشكل P_4O_6 . تتميز أكاسيد الفوسفور بأنها شديدة جدا للماء، فهي تستخدم بوصفها مواد ماصة للرطوبة.

من جهة أخرى تغطي هذه الأكاسيد عند انحلالها في الماء حمض الفوسفوري، رخص الفوسفور حسب المعادلتين:



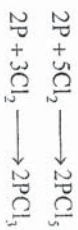
2. يتمتع الفوسفور بخواص مرجعة قوية؛ إذ يرجع الأجسام المؤكسدة، مثل نترات البوتاسيوم أو كلورات البوتاسيوم حسب المعادلتين:



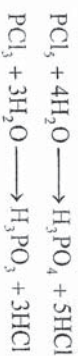
كما يرجع حمض الأزوت وحمض الكبريت حسب المعادلتين:



3. يتحد الفوسفور مع الهالوجينات، ويشكل هاليدات خماسية أو ثلاثية حسب كمية الهالوجين. فمع الكلور، على سبيل المثال، يحصل التفاعلين الآتيين:



بعد خماسي كلور الفوسفور جسمًا صلبًا، أما ثلاثي كلور الفوسفور، فهو مسائل عديم اللون. وتحدث الإشارة إلى عدم إمكانية تشكل المركب PI_5 ، كما يحصل لبقية الهالوجينات، ويتفاعل PCl_5 و PCl_3 مع الماء ليعطي حمض الفوسفور الموافق حسب المعادلتين الآتيتين:



4. يتحد الفوسفور مع الكبريت، ويشكل عدة مركبات، من أهمها P_4S_3 الذي يستخدم في صناعة أعواد الثقاب.

5. يتفاعل الفوسفور مع المعادن الكهروكيميائية، مثل المغنيزيوم، ويشكل مركبات تدعى الفوسفيدات، يأخذ فيها الفوسفور رقم الأكسدة (-3):



كذلك يشكل فوسفيد الصوديوم Na_3P ، وفوسفيد الكالسيوم Ca_3P_2 . تتميز هذه الفوسفيدات بأنها تتحلل في الماء لتعطي الفوسفين، وماءات المعدن حسب المعادلة:



الثقاب: كانت أعواد الثقاب تصنع قديمًا بنفسها بمزيج من الفوسفور الأبيض، وكلور لث البوتاسيوم، والصمغ، ولكن استعمال الفوسفور الأبيض كان يؤدي إلى إصابة العمال بمرض نخر العظام، ولذلك استبدل الفوسفور بأكبريت ونصف الفوسفور P_4S_3

غير السام. يشتمل هذا الثقاب بمجرد الحك على سطح خشن، يحوي الجسمين المرجع والمؤكسد. سوية. أما ثقاب اليوم، فيصنع بغس العود في مزيج يحوي ثلاثي كبريت الأنتيموان Sb_2S_3 ، ومسحوق الزجاج، وكلور لث البوتاسيوم، ويغطي السطح الذي يحك عليه العود بمزيج من الفوسفور الأحمر، وثنائي أكسيد المغنيز، ومسحوق الزجاج.

12 - 3 - 3 مركبات الفوسفور

1. الفوسفين PH_3 : غاز سام عديم اللون، يشابه غاز الشنابر في التركيب، ولكن

خواصه القلوية أضعف منه، يمكن تحضير غاز الفوسفين من حلمية فوسفيد معدن،

مثل فوسفيد الصوديوم حسب المعادلة:



أو من تأثير الفوسفور في محلول قلوي، مثل ماءات الصوديوم حسب التفاعل:



كذلك يمكن الحصول على الفوسفين عند تفكك حمض الفوسفوري بالأسخنة حسب

المعادلة:



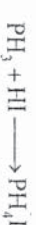
يحترق الفوسفين الناتج بأكسجين الهواء مشكلاً خماسي أكسيد الفوسفور الذي يتحلل

بذوره في الماء ليعطي حمض الفوسفور حسب المعادلة:



يتفاعل الفوسفين مع حمض يود الماء، ويشكل مركباً يحوي على شاردة الفوسفونينوم

PH_4^+ حسب المعادلة:



2. حمض الفوسفوري H_3PO_3 : يتشكل حمض الفوسفوري من التحلل ثلاثي

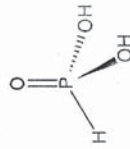
أكسيد الفوسفور في الماء حسب المعادلة:



أو من حلمية هاليدات الفوسفور الثلاثة حسب المعادلة:



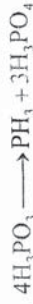
إن حمض الفوسفوري حمض ضعيف ثنائي الوظيفة الحمضية، ويتمتع بالبنية الجزيئية الفراغية الآتية:



يسلك حمض الفوسفوري سلوكاً مرجعاً، ويتأكسد إلى حمض الفوسفور حسب المعادلة:



يعد حمض الفوسفوري مركباً صلباً أبيض اللون، يتفكك بالتسخين ليعطي غاز الفوسفين حسب المعادلة:



3. حمض الفوسفور H_3PO_4 : مادة صلبة عديمة اللون، ينحل جيداً في الماء،

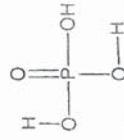
ويعد حمضاً ضعيفاً، ويمكن تحضيره من انحلال خماسي أكسيد الفوسفور في الماء حسب المعادلة:



أو من تأثير حمض الكبريت في فوسفات الكالسيوم حسب المعادلة:



يأخذ جزيء حمض الفوسفور البنية الآتية:



يتشرد حمض الفوسفور على ثلاث مراحل:



تظهر شاردة ثنائي هيدرو فوسفات:



تظهر شاردة هيدرو فوسفات:



تظهر شاردة أورثو فوسفات:

يسمى H_3PO_4 أورثو حمض الفوسفور الذي يتحول إلى حمض ميتا الفوسفور HPO_3 بنزع جزيء ماء منه حسب المعادلة:

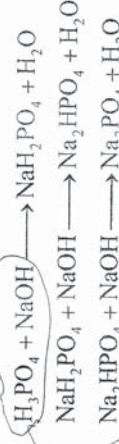


أما بنزع جزيء ماء من جزيئين من أورثو حمض الفوسفور، فنحصل على بيرو حمض الفوسفور $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ حسب المعادلة:



4. أملاح الفوسفات: يتم الحصول على أملاح الفوسفات من تفاعل حمض

الفوسفور مع الأسس، مثل ماءات الصوديوم، حسب المعادلات:



ومن أملاح الفوسفات الهامة مركب السوبر فوسفات المستعمل بوصفه سماداً جيداً، وهو مزيج من ملح الفوسفات، وكبريتات الكالسيوم، الذي يتم تحضيره من تأثير حمض الكبريت الممدد في فوسفات الكالسيوم حسب المعادلة:



تتحول الفوسفات الثنائية الهيدروجين إلى ميثا الفوسفات الأخرى بالفوسفور، والتي تعد أفضل من سماد النوبر فوسفات للأرض، ويتم هذا التحويل بالتسخين؛ إذ تخسر الفوسفات الثنائية الماء حسب المعادلة:



تستخدم أملاح الفوسفات الثنائية الهيدروجين في تصنيع بوردرة المعجنات، أما أملاح الفوسفات الثنائية فتستعمل في إزالة قسادة الماء؛ أي إزالة أملاح الكالسيوم منه. كذلك يستخدم حمض الفوسفور في صناعة الأدوية المقاومة للأعصاب.

أسئلة وتمارين

1. هل يعد النشاير عاملاً مؤكسداً أم مرجحاً، وضح ذلك بمثال.
2. اشرح طريقة تحضير كل من الكرباميد، وأמיד الصوديوم بدأ من النشاير، وأنكر مجال استخدام كل مركب.
3. اكتب معادلات الحصول على كل من المركبات الآتية: N_2H_4 ، و PH_3 ، و NO ، و NO_2 .
4. اكتب الصيغ الفراغية للثوراد NO_3^- ، و NO_2^+ ، والجزريه N_2O_5 .
5. عرف الفوسفيدات، مع ذكر مثال، وبين كيف تتحلله الفوسفيدات بالماء.
6. كيف يمكن تحضير حمض الفوسفوري، وحمض الفوسفور؟
7. وضح دور الفوسفور بصفته مرجحاً قوياً للحموض الكثيفة والمركزة، مثل حمض الكبريت، وحمض الآزوت، وبعض المؤكسيدات القوية، مثل KClO_3 ، و KNO_3 .



مكتبة A to Z