كيمياء العناصر الممثلة١

ا.م.د.شيماء رجب باقر

محاضرة٣

عناصر الزمرة الثالثة (الترابيات) IIIA:

.Thalium (Tl) ، Indium (In) ، Gallium (Ga) ، Aluminum (Al) ، Boron (B)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثالثة:

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Boron (B)	$_{2}[He]2s^2\ 2p^1$	3
Aluminum (Al)	$_{10}[Ne]3s^2\ 3p^1$	3
Gallium (Ga)	$_{18}[Al]3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$	1, 3
Indium (In)	$_{36}[Kr]4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$	1, 3
Thalium (Tl)	$_{54}[Xe]4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$	1, 3

صفات عناصر الزمرة الثالثة:

لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة له تركيب إلكتروني خارجي متشابه لذلك يتشابه بالخواص الكيميائية. التكافؤ الشائع لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة هو (3) وكذلك (1), وتزداد أهمية التكافؤ الأوطأ في حالة العناصر الثقيلة (In و Tl) بينما في حالة (B و Al) لهما التكافؤ (3) وذلك لكون طاقة الإلكترونات بين الاوربيتالات S و P متقاربة أو متساوية تقريباً .بينما في حالة (Ga) فان الغلاف الخارجي ينجذب بشدة إلى النواة أكثر مما في حالة (Al) مما يسبب صغر حجمه مع ازدياد كثافته.أما في حالة (In) و (Tl) فإن طاقة الإلكترونات للأوربيتال S اقل من طاقة الإلكترونات في الأوربيتال P أي يكون فرق بالطاقة بين S و P لذلك

يكون تكافؤهما (1) على الاغلب.
B , Al لهما درجة انصهار عالية نسبيا اما باقي العناصر فدرجات انصهارها اقل من B , Al.
عناصر Ga , In , Tl لها صفات فلزية اكثر من عنصري B , Al، كما ان عنصر (Al) في بعض الصفات عن العناصر التي تميو في الزم ة ر بسبب عدد الالكترونات في الغلاف قبل الاخير (الغلاف 2) هي 8 e بينما يوجد 18 e في الغلاف قبل الاخير لكل من Ga , In , Tl .
ان معظم المركبات التي يكونها البورون ذات صفات تساهمية.
سنركز في دراستنا على عنصر البورون كمثال عن مجموعته:

البورون:

البورون اول عنصر في المجموعة ويكون بشكل مسحوق اسود بلوري وهو عنصر لا فلزي ويكون مركبات تساهمية، ويوجد في الطبيعة بشكل بوا ركس Borax الذي يستعمل بصورة واسعة في مساحيق التنظيف ويحضر بتسخين ثلاثي اوكسيد البورون B_2O_3 مع مسحوق Mg ومن اهم مركبات البوا ركس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ وحامض البوريك H_3BO_3 الذي يستعمل كمادة مطهرة وفي صناعة الطلاء.

طرائق تحضير البورون:

من الصعوبة ان يحضر البورون بالحالة النقية وذلك بسبب ارتفاع درجة انصهاره(2250C)وبسبب الطبيعة التآكلية لسائله وتحصل علية بسلسلة من التفاعلات على النحو التالي :

1/ تعالج معادن البورون بمحلول كاربونات الصوديوم المغلي ثم الترشيح

2/ يتفاعل البوراكس مع محلول حامض الكبريتيك ليعطي حامض البوريك H_3BO_3

$$Na_2B_4O_7.H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$$

3/ تحصل على أوكسيد البورون B_2O_3 بنزع الماء بالحرارة

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 + 3H_2O$$

4/ يختزل أوكسيد البورون بواسطة المغنيسيوم

$$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 2B + 3MgO$$

5 / يعتبر أيضا كلوريد البورون من الأملاح الممتازة للحصول على البورون

$$2BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6HCl$$

٤- يمكن تحضيره بتسخين اوكسيده B_2O_3 مع مسحوق Mg .

$$B_2O_3 + Mg \quad Mg(BO_2)_2 + B$$

الخواص النووية للبورون:

للبورون نظيرين مستقران يظهران طبيعياً هما:

^{10}B نسبة وجوده 19.8 %

^{11}B نسبة وجوده 80.2 %

١- مركبات البورون:

اوكسيد البورون B_2O_3 : مادة صلبت بيضاء اللون وذات صفات حامضية لأنه يذوب في الماء مكونا حامض البوريك ويمكن تحضيره:

$4\ B + 3O_2 \rightarrow 2\ B_2O_3$ من تسخين البورون في الهواء

$2B(OH)3 \rightarrow 2HBO2 \rightarrow B2O_3$ بسحب الما من حامض البوريك

٢- البورات:

هي املاح لحامض البوريك و تتألف من وحدات BO_3^{3-} وتوجد انواع عديدة من البورات قد تكون متميئة او غير متميئة.

البورات المتميئة مثل : بورات البوتاسيوم $KB_5O_8.4H_2O$ وبورات الصوديوم . $Na_2B_4O_7$ $10H_2O$ ، اما البورات غير المتميئة مثل : بورات الكالسيوم CaB_2O_4 و بورات البوتاسيوم . $K3B3O_6$

ان التركيب الاساس للبورات المتميئة هو حلقات سداسية حيث تتكون الانيونات بترابط حلقتين او اكثر بشكل سلسلة وذلك باشتراك ذرة البورون رباعية التآصر وفقدان H_2O.

٣- هاليدات البورون BX_3:

تكّون جميع الهالوجينات مع البورون هاليدات صلبة او سائلة او غازية من النوع BX_3 ، اذ يكون ثلاثي فلوريد البورون BF_3 بهيئة غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة يحضر بتسخين ثلاثي اوكسيد البورون B_2O_3 مع فلوريد الكالسيوم CaF_2 بوجود حامض الكبريتيك المركز ويعتبر حامض قوي حسب تعريف لويس.

بينما BCl_3 يكون سائل بدرجة حرارة الغرفة ويكّون ابخرة في الهواء الرطب نتيجة لتحلله:

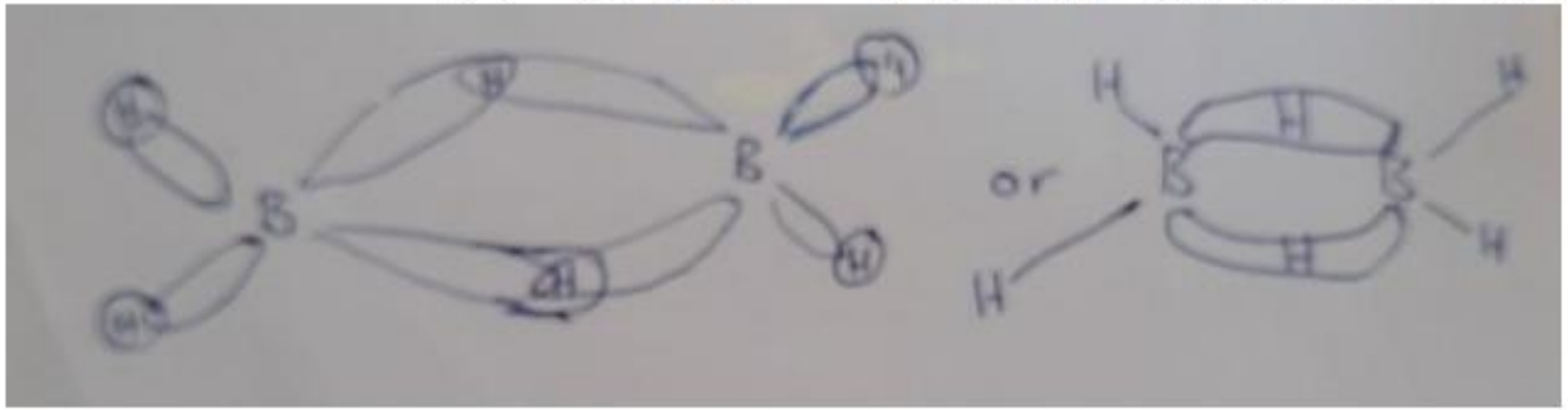
$$BCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HCl$$

٤- هيدريدات البورون (البورينات):

يكّون البورون هيدريدات تساهمية وهذه المركبات متطايرة شديدة الفعالية تعرف بالبورينات وجميع هذه المركبات ذات عوز الكتروني لذلك ترتبط بأواصر جسرية هيدروجينية ولها خواص دايامغناطيسية كما ان لها الصيغتين العامتين B_nH_{n+4} و B_nH_{n+6} B_nH_{n+4} ويتم تسميتها بالاعتماد على عدد ذرات البورون كما مبين في الجدول ادناه:

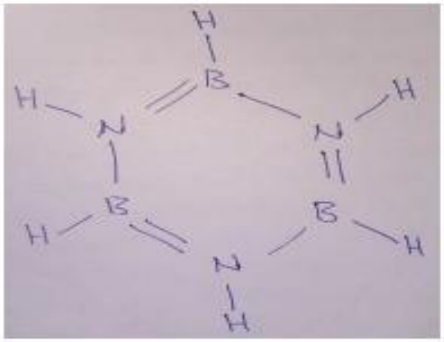
B_nH_{n+6}			B_nH_{n+4}	
B_4H_{10}	Tetraborane (10)	غاز	B_2H_6	Diborane (6)
B_5H_{11}	Pentaborane (11)	سائل	B_5H_9	Pentaborane (9)
B_6H_{12}	Hexaborane (12)	سائل	B_6H_{10}	Hexaborane (10)

في هيدريدات البورون ثمة مقترح مقنع يفترض ان لذرة البورون تهجين من نوع SP^3 حيث يتولد اوربيتال جزيئي SP^3 يعود لكلا ذرتي البورون وذرة الهيدروجين ويقوم هذا الاوربيتال الجزيئي بدور الجسر ويتكون اوربيتالين جزيئيين من هذا النوع في جزيئة B_2H_6:

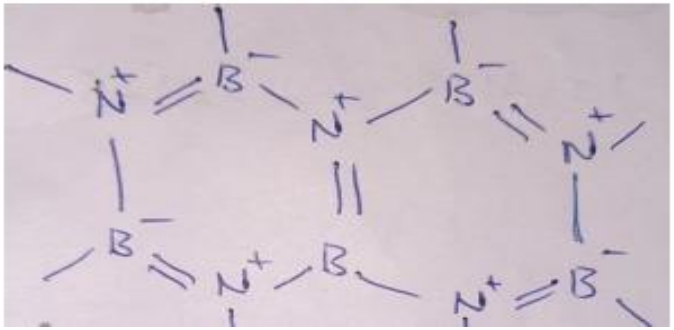


٥ – مركبات البورون مع النتروجين:

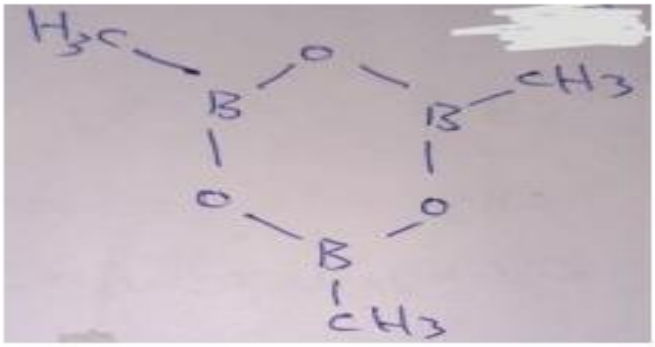
يعتبر البورازين (او البورازول) $B_3N_3H_6$ ومشتقاته من اهم مركبات البورون مع النتروجين , وهو يشابه البنزين من حيث خواصه الفيزيائية ولكنه يختلف عنه من حيث الفعالية الكيميائية حيث يمكن للبورازين ان يدخل تفاعلات الاضافة التي لا تظهر في حالة البنزين:



كما ان للبورون مركب اخر حلقي وهو نتريد البورون الذي يحضر بتسخين البورون في جو من النتروجين عند درجات حرارية للغاية حيث تتكون جزيئة عملاقة تتكون فيها الاواصر في هيكل نتيجة تهجين من نوع SP^2 لكل من ذرات البورون والنتروجين وبذلك يتبقى لكل من البورون والنتروجين اوربيتالا نوع P غير مهجن يشتركان في تكوين اصرة نوع π غير متمركزة:



كما يمكن للبورون ان يكون مركبات حلقية مستوية مثل:



البوريدات:

تحضر البوريدات بعدة طرائق منها:

أ- طريقة الاتحاد المباشر مع العنصر أو هدريده:

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

$$MH_{2x} + nB \rightarrow MB\ xH_2$$

ب- اختزال أوكسيد الفلز مع البورون أو مزيج البورون والكاربون:

$$Sc_2O_2 + 7B \rightarrow 2ScB_2 + 3BO$$

ويتبخر أوكسيد البورون عند درجات الحرارة العالية تاركاً البوريد.