## الزمرة الثالثة

## زمرة الترابيات (IIIA)

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

١. لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة له تركيب إلكتروني خارجي متشابه لذلك يتشابه بالخواص الكيميائية.

٢. التكافؤ الشائع لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة هو (٣) وكذلك (١) وتزداد أهمية التكافؤ الأوطأ في حالة العناصر الثقيلة (In و Tl) بينما في حالة (B و Al) لهما التكافؤ (٣) وذلك لكون طاقة الإلكترونات بين الأوربيتالات s و p متقاربة أو متساوية تقريباً. بينما في حالة Ga فإن 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 أقل من طاقة الإلكترونات في الأوربيتال p أي يكون فرق بالطاقة بين s و p لذلك يكون تكافؤهما (١) على الأغلب.

ويمكن تمثيل طاقة الأوربيتالات s و p بالشكل الآتي:

| فرق كبير بين s و p | فرق كبير بين s و p | فرق قليل بين s و p | متقارب | متقارب |
|---|---|---|---|---|
| $6s^2\ 4f^{10}\ 5d^{10}\ 6p^1$ | $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^1$ | $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$ | $3s^2\ 3p^1$ | $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ |
| Tl | In | Ga | Al | B |

٣. تظهر عناصر الزمرة الثالثة تغيراً واسعاً في الخواص فمثلاً البورون يكون لا فلز بينما الألمنيوم شبه فلز ولكنه يشبه البورون في العديد من خواصه الفيزيائية بينم ا العناصر الثلاثة الأخيرة (Ga و In و Tl) تتميز بامتلاكها صفات فلزية أكثر من B و Al أي لها صفات قاعدية.

٤. إن الترتيب الإلكتروني الخارجي لعناصر الزمرة الثالثة هو $ns^2\ np^1$ وكما يتوقع فإن الفرق في طاقة التأين الأولى والثانية هي أكبر من فرق طاقة التأين الثانية والثالثة.

وتكون العلاقة بين الترتيب الإلكتروني للعناصر وتلك الغازات النبيلة التي تسبقها في الجدول الدوري معقدة نسبياً . فمثلاً كل من Ga و In و Tl يصبح الترتيب الإلكتروني بعد انتزاع ثلاث إلكترونات على التوالي كما يلي:

$_{31}Ga^{+3} = {}_{18}[Ar]3d^{10}$, $_{49}In^{+3} = {}_{36}[Kr]4d^{10}$, $_{81}Tl = {}_{54}[Xe]4f^{10}5d^{10}$

وعليه لا يتضمن التأين الرابع لهذه العناصر فقدان الإلكترون ترتيب الغاز النبيل لذلك لا يكون فرق الطاقة بين طاقة التأين الثالثة والرابعة كبير لهذه العناصر الثلاث بينما نجد هذا الفرق يكون كبيراً بين عنصري B و Al حيث أن فقدان الإلكترون الرابع من الترتيب للغاز النبيل وهو ترتيب مغلق كما يلي:

$_{5}B^{+3} = {}_{2}[He]$, $_{13}Al^{+3} = {}_{10}[Ne]$

٥. لعناصر هذه الزمرة القدرة على اكتساب مزدوج إلكتروني منفرد لذلك تعتبر مركباتها كحوامض لويس قوية تتفاعل مع قواعد لويس لتكوين مركبات رباعية التناسق وعلى هذا الأساس يوجد عدد كبير من المعقدات من نوع رباعية التناسق.

$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow [AlCl_4]^-$

$BF_3 + F^- \rightarrow [BF_4]^-$

$GaCl_3 + Cl^- \rightarrow [GaCl_4]^-$

$InCl_3 + Cl^- \rightarrow [InCl_4]^-$

٦. إن Ga و In و Tl تمتلك صفات فيزيائية تختلف تماماً عن العنصرين B و Al خاصة بالنسبة لدرجة الانصهار والكثافة فكل من B و Al لها درج ات انصهار عالية نسبياً بينما Ga له درجة انصهار واطئة جداً إذا ما قورنت بدرجات انصهار B و Al بينما In و Tl تزداد باستمرار.

٧. إن كثافة Ga عالية نسبياً إذا ما قورنت بكثافة Al حيث تحدث زيادة مفاجئة في كثافة Ga عما كانت في حالة In وهذا ناتج عن النقصان المفاجئ في نصف القطر أي حجم Ga ومن ملاحظة الترتيب الإلكتروني لكل من Al و Ga كما يلي:

$_{13}Al = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$
$8e^-$
$_{31}Ga = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$
$18e^-$

من ملاحظة الغلاف ما قبل الغلاف التكافؤي بوجود $8e^-$ في حالة Al بينما وجود $18e^-$ في حالة Ga. وبوجود الأوربيتال d تكون نفاذيتها أقل من s و p أي أن $z^*$ تزداد وبذلك ستزداد قوة جذب النواة إلى الإلكترونات الخارجية وهذا مما يجعل نصف قطر Ga قليل أي يقل الحجم مع ازدياد الكثافة على أساس كث = الكتلة\الحجم (أي التناسب عكسي)

**استخدامات عناصر الزمرة الثالثة**

١. يستخدم البورون في إنتاج الفولاذ المقاوم للصدمات بدلاً من الفلزات الثمينة كالنيكل والكروم والمولبيديوم.

ويستعمل في صناعة السبائك أي تستعل في صناعة القضبان الفولاذية المستعملة في السيطرة على التفاعلات النووية وذلك لقا بلية البورون على امتصاص النيوترونات.

٢. يستخدم الألمنيوم للأغراض الاستهلاكية مثل أواني الشرب وقابلوات الكهرباء.

ويستخدم في سبائك النحاس أو السليكون لبناء السفن والطائرات.

ويستخدم كعامل مختزل لتحرير الفلزات الأخرى من أكاسيدها كما يلي:

$$2Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

٣. يستخدم الزرنيخ والأنديوم والكاليوم ومركبات الأنتيمون في صناعة الترانستورات . إلا أن مركبات الثاليوم تكون غير مهمة صناعياً علماً أن معظمها تكون سامة للغاية.

**التفاعلات العامة لعناصر الزمرة الثالثة**

**١. مع الأوكسجين ($O^{-2}$)**

$4M + 3O_2 \rightarrow 2M_2O_3$ (M = جميع عناصر الزمرة)

**٢. مع النتروجين ($N^{-3}$)**

$2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$

**٣. مع الهالوجينات ($X^-$)**

$2M + 3X_2 \rightarrow 2MX_3$ (M = Tl كل العناصر ما عدا)
(X = F, Cl, Br, I)

$2Tl + X_2 \rightarrow 2TlX$

**٤. مع الكبريت ($S^{-2}$)**

$2M + 3S \rightarrow M_2S_3$ (M = Tl كل العناصر ما عدا)

$2Tl + S \rightarrow Tl_2S$

**٥. مع القواعد (NaOH)**

$Al + NaOH + H_2O \rightarrow NaAlO_2 + 3/2H_2$

(ويمكن أن يتفاعل مع Ga)

**٦. مع الحوامض (HCl)**

$2M + 6H^+ \rightarrow 2M^{+3} + 3H_2$

**البورون (B)**

هو عبارة عن مسحوق أسود بلوري وحضر لأول مرة من قبل كل من الكيميائيين الفرنسيين ثينارد (Thenard) وكاي لوساك (J. I. Cay Lussac) عام ١٨٠٨ والكيميائي ديفي (Davy) وذلك باختزال أوكسيده بوساطة فلز البوتاسيوم كما يلي:

$$2B_2O_3 + 3K \xrightarrow{\Delta} K_3B_3O_6 + B$$

والناتج العرضي ($K_3B_3O_6$) كونه يذوب من خلال تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك المركز الساخن تاركاً البورون كما يلي:

$K_3B_3O_6 + Conc.\ HCl \rightarrow 3K^+ + B_3O_6^{-3}$

من طرائق تحضير فلز البورون في الوقت الحاضر بعد التحضير الأول

١. من اختزال أوكسيد البورون ($B_2O_3$) بوساطة فلز المغنيسيوم كما في المعادلة الآتية:

$$4B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{\Delta} 2B + 3Mg(BO_2)_2$$

٢. من اختزال رابع فلو رو بورات البوتاسيوم ($KBF_4$) بوساطة البوتاسيوم بدرجات حرارية عالية كما يلي:

$$KBF_4 + 3K \xrightarrow{\Delta} 4KF + B$$

٣. من اختزال ثلاثي بروميد البورون بوساطة الهيدروجين بإمرار مزيج منها فوق سلك من التنكستن (W) كعامل مساعد السمخن إلى درجة ١٥٠٠ °م كما يلي:

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{\Delta 1500C^\circ} 2B + 6HBr$$

**وجود البورون**

يشكل البورون حوالي $3 \times 10^{-4}$ % من قشرة الأرض . وهو لا يوجد بصورة حرة بالطبيعة وخاماته الأساسية هي البورات (Borates) وتوجد بصيغ مختلفة من الكيرنيت (Kernit) $Na_2B_4O_7.4H_2O$ والبوراكس (البورق) Borax ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) وله استخدامات عديدة منها:

١. عامل مطهر للبيوت.

٢. معقم معتدل القوة أي كمعقم لبعض جروح الجلد.

٣. مادة مساعدة في لحام الفلزات.

٤. إزالة العسرة الدائمة في الماء.

٥. في صناعة الفخار والخزف والزجاج.

وكذلك يتواجد بشكل حامض البوريك $B(OH)_3$ (أورثوبوريك) ومن استخداماته كمادة مطهرة للعين وفي صناعة الطلاء . إضافة إلى ذلك يتواجد البورون بشكل أوكسيد البورون ($B_2O_3$) والذي يعتبر كمادة مهمة في صناعة الفخار.

**خواص البورون الكيميائية**

يعد البورون لا فلز من الوجهة الكيميائية ومقاومته للحوامض غير المؤكسدة من خلال عدم تفاعله مع الحوامض القوية غير المؤكسدة وتفاعله مع القواعد القوية تظهر جلياً صفاته اللافلزية

$$2B + 6NaOH \xrightarrow{\Delta} 2Na_3BO_3 + 3H_2\uparrow$$

يتفاعل مع حامض النتريك مكوناً حامض البوريك

$$B + \text{Conc. } HNO_3 + H_2O \xrightarrow{\Delta} B(OH)_3 + NO$$

وعدم تكون نترات البورون توضح مرة أخرى صفات البورون اللافلزية وكذلك تفاعله مع حامض الكبريتيك المركز الساخن مكوناً حامض البوريك بدلاً من الكبريتات وهذا دلالة على كون البورون عنصر لا فلزي.

$$2B + 3 \text{ Conc. } H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} 2B(OH)_3 + 3SO_2$$

**انتشار مركبات البورون**

ويرجع إلى عدة أسباب هي:

١. صغر حجم ذرة البورون وهذا يؤدي إلى زيادة شدة فعالية الذرة وبالتالي استيعابها إلى عدد كبير من الفلزات في الطبقة الشبكية كمركبات البوريدات التي تمثل ارتباط البورون مع العناصر الانتقالية.

٢. إن النقص في إلكترونات التكافؤ لذرة البورون مما يمنحه بعض الصفات هي:

أ. يسلك كحامض لويس حيث يتقبل الإلكترونات من أي مادة واهبة من قبل قاعدة لويس.

ب. يستطيع أن يكون أواصر متعددة المركز أي (BBB) وقد تكون ثلاثية المركز من النوع المفتوح أو ثلاثية المركز من النوع المغلق.

جـ. يتفاعل مع الأوكسجين لتكوين مركبات كثيرة جداً كالبورات والمشتقة منها وهذه الصفة تعتبر الأساس في تكوين مجموعة من المركبات الأوكسجينية.

**مركبات البورون**

**١. مركبات البورون الأوكسجينية:**

ثالث أوكسيد البورون، حامض البوريك، البورات

**أ. ثالث أوكسيد البورون (أوكسيد البورون) $B_2O_3$**

ويحضر بطريقتين:

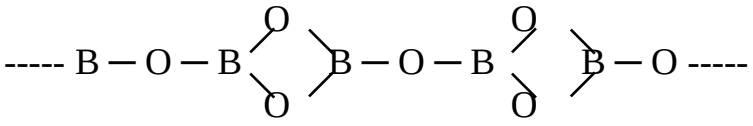
١) من حرق البورون بدرجة حرارة عالية كما يلي:

$$4B + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2B_2O_3$$

٢) من صهر حامض البوريك بإزالة الماء بالتسخين كما يلي:

$$2B(OH)_3 \xrightarrow{\phi} 2HBO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\phi} B_2O_3 + H_2O$$

أما الصيغة التركيبية فله تركيب يشبه ترك يب ثاني أوكسيد السليكون $SiO_2$ تماماً حيث أن صيغته في الحالة البلورية متكونة من شبكة منتظمة جزئياً من وحدات $BO_3$ المثلثة ومن وحدات مستمرة تساهمية ولتوضيح رسم الصيغة التركيبية لـ $B_2O_3$ كما يلي:



**ب. حامض البوريك (Boric Acid) أو أورثوبوريك (Orthoboric) $B(OH)_3$**

حامض البوريك مادة صلبة بيضاء رقاقية طرية ويحضر بعدة طرائق هي:

١) من هاليدات البورون مع الماء كما يلي:

$$BCl_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HCl$$

٢) من هيدريدات البورون مع الماء:

$$BH_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_3 + H_2$$

٣) من إضافة حامض الكبريتيك المخفف إلى محلول مشبع ساخن للبوراكس ليصبح المحلول حامضياً قوياً، وعند التبريد ينفصل حامض البوريك كما يلي:

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

وهذا يبين سبب ظهور حامض الأورثوبوريك في بعض الينابيع الطبيعية في إيطاليا وكون أن الحامض له قابلية ذوبان بطيئة بالماء لذلك فيظهر بشكل صفائح شفافة.

**صفات حامض البوريك**

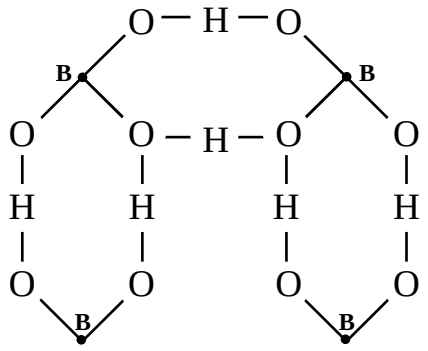
١) عند تسخين حامض البوريك بدرجات حرارية مختلفة مكونة النواتج الآتية:

$$B(OH)_3 \xrightarrow{100C^\circ} HBO_2 + H_2O \xrightarrow{<100C^\circ} B_2O_3$$

or

$$4B(OH)_3 \xrightarrow{140C^\circ} H_2B_4O_7 + 5H_2O$$

٢) وتسود بنية بلورة $B(OH)_3$ الآصرة الهيدروجينية التي تتكون من وحدات $BO_3^{-2}$ المستوية المرتبطة بأواصر هيدروجينية غير متناظرة على شكل حلقة سداسي ة تقريباً، وعليه فإن تركيب حامض البوريك معقد وله تركيب شبه صفيحي مستوي وهذا مما يجعله ذو تركيب رقائقي كما في الصيغة التركيبية الموضحة أدناه:



٣) ويعتبر حامض البوريك حامض ضعيف جداً على الرغم من وجود ثلاث ذرات هيدروجين لأنه يعتبر أحادي القاعدة حيث يسلك في تفاعلاته على تقبل الهيدروكسيد وليس كمانح للبروتون:

$$B(OH)_3 + HOH \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

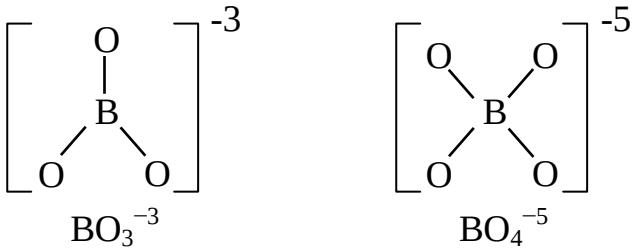
**جـ. البورات (Borates)**

وتقسم إلى نوعين:

١) **البورات المتميهة (المائية):** وتحضر عن طريق تبلورها في محاليلها المائية.

**٢) البورات غير المتميهة (غير مائية ):** وتحضر من ص هر مزيج من حامض البوريك مع بعض الأكاسيد الفلزية.

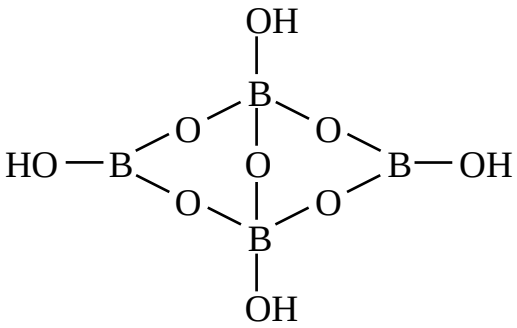
إن البورات المتميهة تحتوي على جذور سالبة متعددة الأنيون (Polyanions) في الحالة البلورية ولا تتواجد مثل هذه الأيونات بهذا الشكل في محاليلها المائية إلا إذا كانت محتوية على مجموعة واحدة أو أكثر من $BO_3^{-3}$ المستوية و $BO_4^{-5}$ رباعية السطوح.




ومن الأمثلة على البورات المائية:

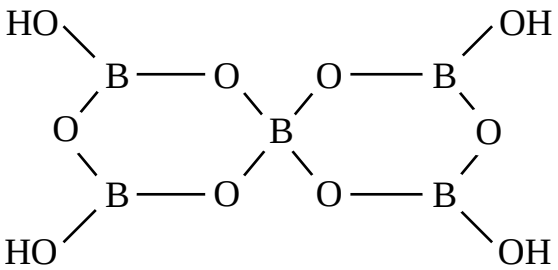
أ) بورات الصوديوم المائية (البوراكس) $Na_2B_4O_7.10H_2O$

ويمكن كتابة الصيغة حسب الصيغة الأنيونية بصيغة $2Na^+,[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$




ب) بورات البوتاسيوم المائيةِ $(KB_5O_8.4H_2O)$

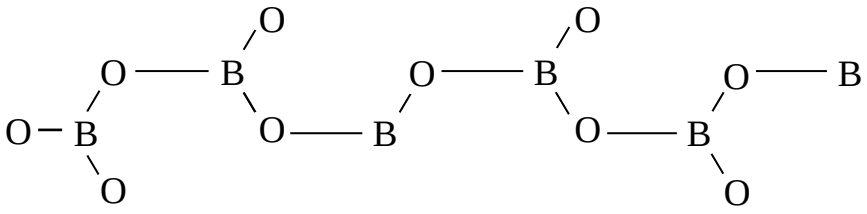
ويمكن كتابته بالصيغة الأنيونية بشكل $K^+,[B_5O_6(OH)_4]$



ومن الأمثلة على البورات غير المائية:

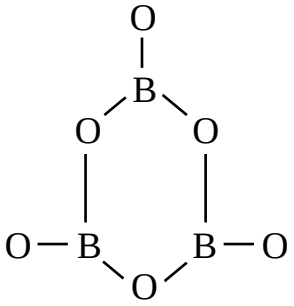
أ) بورات الكالسيوم غير المائية ($CaB_2O_4$)

وهو تركيب أنيوني سلسلي لا نهائي (Infinite Chain Structure).



ب) بورات البورتاسيوم غير المائية ($K_3B_3O_6$)

ويشبه حلقة البنزين ويكون بشكل أنيوني حلقي



**٢. البوريدات (Borides)**

وهي مركبات البورون مع العناصر الانتقالية بحيث يكون فيها البورون ذو كهروسالبية أعلى من بقية عناصر الزمرة الثالثة لكون البورون يستطيع وحده أن يتواجد بحالة تأكسدية سالبة تساوي (3-) لتكوين البوريدات من خلال تفاعلها مع عناصر ذو كروموجبية عالية كالعناصر الانتقالية CoB و MnB و CrB و FeB و ... الخ.

**٣. هيدريدات البورون (Boron hydrides) أو البورانات**

(البورينات) Boranes (ويقصد ارتباط B مع H)

وهي مواد متطايرة وشديدة الفعالية وقسم منها يلتهب تل قائياً ولهذا تحضر وتدرس في ضغوط واطئة فيستعمل لذلك خط التفريغ الزجاجي ( Glass Vaccum Line). وحضر عدد كبير من هذه الهيدريدات مثل:

| | | |
|---|---|---|
| $B_2H_6$ | $B_5H_{11}$ | $B_4H_{10}$ |
| ثنائي البورين | خماسي البورين | رباعي البورين |
| Diborane | Pentaborane | Tetraborane |
| $B_6H_{10}$ | $B_{10}H_{14}$ | |
| سداسي البورين | عشاري البورين | |
| Hexaborane | Decaborane | |

(وقد حذف العدد الذي يدل على عدد ذرات الهيدروجين لكونها مركب واحد معروف لذلك العدد من ذرات البورون).

أما إذا كان مركبين يحتويان على نفس عدد البورون فيوضع عدد ذرات الهيدروجين في مؤخرة الاسم دلالة على عدد ذرات الهيدروجين.

| | |
|---|---|
| $B_5H_9$ | $B_5H_{11}$ |
| خماسي البورين (٩) | خماسي البورين (١١) |
| Pentaborane (9) | Pentaborane (11) |

**٤. الكاربورانات (Carbonates)**

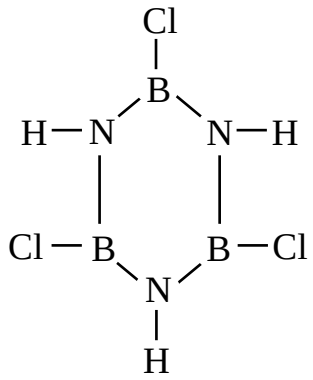
وهي مركبات البورون مع الكاربون وتكون عبارة عن مشتقات هيدريدات البورون التي تتكون بإحلال ذرة كاربون أو أكثر في الهيكل الذي تكونه ذرات البورون دون أن بحدث ذلك تغييراً في التركيب الجزيئي أو الإلكتروني لهيدريدات البورون وذلك لأن ذرة الكاربون تعد نظيراً إلكترونياً للآيون ($B^-$) مثل $CB_5H_9$ و $C_2B_4H_3$ و $C_4B_2H_6$ و $C_3B_3H_7$.

**٥. مركبات البورون النيتروجينية (Boron nitrogen compounds)**

يعتبر البورازين (Borazine) $B_3N_3H_6$ ومشتقاته من أهم مركبات البورون النيتروجينية ومتشابهة مع البنزين من حيث صفاته الفيزيائية ولكن يختلف عنه في الفعالية الكيميائية حيث أن البورازين أكثر فعالية من البنزين من حيث كون البورازين يدخل في تفاعلات الإضافة والتي لا تظهر في البنزين.

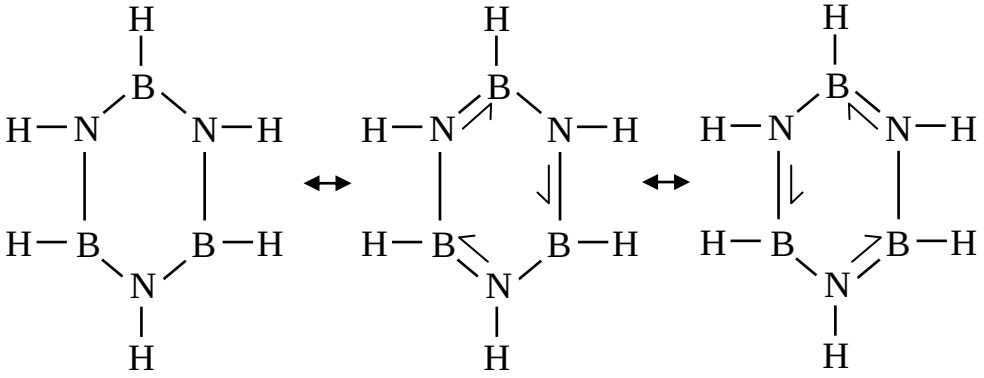
يحضر البورازين من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع كلوريد الأمونيوم كما في المعادلة الآتية:

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



ويختزل هذا الناتج إلى البورازين باستعمال رابع هيدروبورات الصوديوم $BaBH_4$ كما يلي:

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

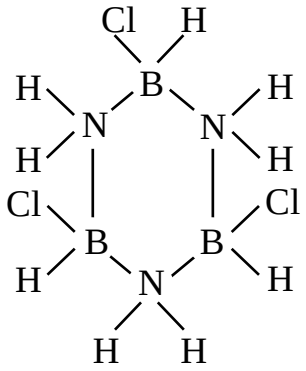


(وتعطى صيغ رنينية مشابهة لصيغ البنزين)

وإن البورازين أكثر فعالية من البنزين لذلك يعاني تفاعلات الإضافة التي لا يعانيها البنزين مثل:

$$3HX + B_3N_3H_6 \rightarrow \left(\!\!-N_2N - BHX-\!\!\right)_3$$

حيث أن $X = Cl^-$ و $Br^-$ و $I^-$ و $OH^-$ و $OR^-$ و ... الخ




### ٦. هاليدات البورون الثلاثية (Triborone halides) $BX_3$

يكّون البورون مثل هذه المركبات مع جميع الهالوجينات وذلك في درجات حرارية عالية وجميعها تمثل مركبات تساهمية.

**أ. ثلاثي فلوريد البورون ($BF_3$)**

وهو غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة (قوية) ودرجة غليانه – ١٥١ °م، وعند إمرار كمية قليلة من غاز فلوريد البورون بالماء يصبح المحلول حامضياً نتيجة تكوين حامض الفلوروبوريك (Fluoroboric) $HBF_4$ الذي لا يمكن فصله بصورة نقية حسب المعادلة الآتية:

$$4BF_3 + 3H_2O \rightarrow \underbrace{H_3O^+ + 3BF_4^-}_{HBF_4} + B(OH)_3$$

وقد يتفاعل أيون الفلوروبورات مع الماء مكوناً فلوريد الهيدروجين وأيون الهيدروكسوفلوريدات (Hydroxofluorate ion) وكما يلي:

$$BF_4^- + H_2O \rightleftharpoons [BF_3OH]^- + HF$$

**ب. هاليدات البورون الثلاثية الأخرى**

يكون ثلاثي كلوريد البورون ($BCl_3$) سائل في درج ة حرارة الغرفة ويغلي بدرجة ١٢.٥ °م ويكون أبخرة في الهواء الرطب نتيجة تحلله.

ثلاثي بروميد البورون ($BBr_3$) يشابه ($BCl_3$) في أنه سائل في درجات الحرارة الاعتيادية ويغلي بدرجة ٩٠ °م.

بينما ثلاثي يوديد البورون ($BI_3$) فهو مادة صلبة بيضاء اللون تتصهر بدرجة ٤٣ °م وتتحلل بالماء مع حدوث فرقعة (Explosively).

وتتحلل الهاليدات الثلاث تحللاً مائياً سريعاً كما يلي:

$$BCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons B(OH)_3 + 3HCl$$
$$BBr_3 + 3H_2O \rightleftharpoons B(OH)_3 + 3HBr$$

وإن معقدات الإضافة التي تكونها هاليدات البورون مع المركبات المانحة والتي تسلك فيها هاليدات البورون كحوامض لويس وتكون بالشكل الآتي:

من خلال تحويل الكحولات إلى إيثرات

$$ROH + BCl_3 \rightarrow ROH.BCl_3 \rightarrow ROBCl_2 + HCl$$
(يتفكك بسرعة)

$$ROH + BBr_3 \rightarrow ROH.BBr_3 \rightarrow ROBBr_2 + HBr$$
(يتفكك بسرعة)

$$ROH + BF_3 \rightarrow ROH.BF_3 = H^+ + ROBF_3^-$$
(مستقر وثابت)

**الألمنيوم Al (Aluminium)**

وهو من أكثر العناصر انتشاراً في القشرة الأرضية بنسبة ٧%. ولا يوجد الألمنيوم بصورة حرة ومركباته منتشرة في الصخور والطين والصوان المتبلور والحجر الرخو والبلاط والحجر السماقي.

فأوكسيد الألمنيوم النقي يوجد بالطبيعة بصورة متعددة منها الياقوت والأحجار الكريمة مثل الياقوت الأحمر والياقوت الأزرق الذي يحتوي على أوكسيد الألمنيوم ($Al_2O_3$) المتبلور والذي يحوي على كميات قليلة من أكاسيد الفلزات الأخرى وكذلك الخام

الطبيعي للألمنيوم وهو البوكسايت (Bauxite) الذي يحتوي على ($Al_2O_3$) وكميات لا بأس بها من أوكسيد الحديديك ($Fe_2O_3$) إضافة إلى ذلك فإن الألمنيوم يدخل في تركيب الكريولايت (Cryolite) بصيغة ($Na_3AlF_6$).

## تحضير الألمنيوم صناعياً

من التحلل الكهربائي لمنصهر الب وكسايت الحاوي على أوكسيد الألمنيوم بصيغة ($Al_2O_3.Fe_2O_3$) فيحول $Al_2O_3$ إلى ألومينات الصوديوم من خلال معاملته مع هيدروكسيد الصوديوم المركزة حيث أن ($Fe_2O_3$) لا يتأثر بالقاعدة فيتخلص منه بالترشح كما في المعادلة الآتية:

$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

ثم يرسب هيدروكسيد الألمنيوم من الراشح وذلك بإضافة كمية قليلة من الماء وإمرار تيار من غاز ثاني أوكسيد الكاربون حسب المعادلات الآتية:

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + Na^+OH^-$$
$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$$

وعند فصل هيدروكسيد الألمنيوم بعد ذلك يحلل كهربائياً للحصول على فلز الألمنيوم النقي وتسمى هذه الطريقة بطريقة باير (Baeyer Process).

## صفات الألمنيوم

١. عنصر براق ويفقد بريقه عند تعرضه للهواء نتيجة لتغطيته بطبقة من أوكسيد الألمنيوم ($Al_2O_3$) ولذلك لا يتآكل بالجو وله صلادة تضاهي صلادة الفضة.

٢. قابل للطرق والسحب وموصل جيد للحرارة والكهرباء.

٣. يذوب فلز الألمنيوم في كل من حامض الهيدروكلوريك المركز وحامض الكبريتيك المركز وكذلك بالقواعد الكاوية مثل NaOH أو KOH كما في المعادلات الآتية:

$$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3\downarrow + \tfrac{3}{2}H_2\uparrow$$

$$Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$$

$$Al + NaOH + H_2O \rightarrow NaAlO_2 + \tfrac{3}{2}H_2\uparrow$$

ولكن الألمنيوم لا يذوب بحامض النتريك المخفف والمركز أي أنه غير فعال تجاه هذا الحامض وهذا يعزى إلى وجود حماية كافية للأوكسيد بحيث تمنع من تحرر غاز ثاني أوكسيد النيتروجين ($NO_2$) أي وجود طبقة عازلة تمنع حدوث التفاعل.

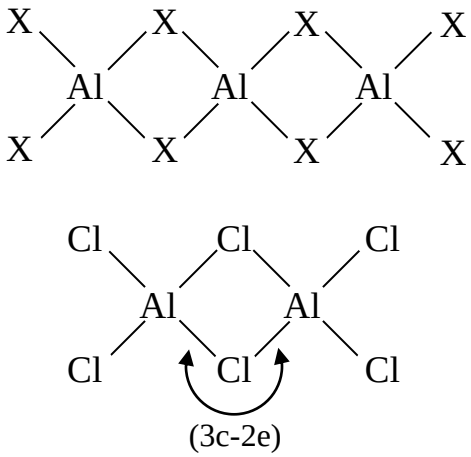
## مركبات الألمنيوم (Aluminium Compounds)

### ١. مركبات الألمنيوم الأوكسجينية

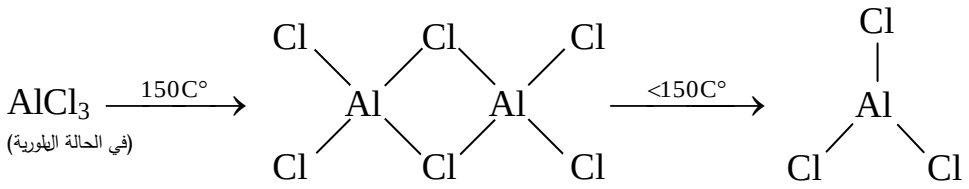
من أهمها أوكسيد الألمنيوم اللامائية (الألومينا ) Alumina ($Al_2O_3$) والذي يوجد على صورتين هي $\alpha$-$Al_2O_3$ و $\gamma$-$Al_2O_3$ ويختلفان بالصيغة التركيبية . ويوجد -$\alpha$ $Al_2O_3$ بالطبيعة في الياقوت الأحمر.

### ٢. هاليدات الألمنيوم ($AlX_3$)

أ. تمثل هاليدات الألمنيوم بأنها جزيئات ناقصة الإلكترونات (Electron Difficient) وبذلك تعتبر كحوامض لويس ولذلك تتحد مع بعضها لتكوين دايرات لكي يصبح عدد الإلكترونات حول ذرة الألمنيوم يساوي (٨) مثل ($Al_2X_6$) بحيث تتكون آصرة جسرية في حالة الكلوريد من نوع (3c-2e) لسد النقص الإلكتروني.



ب. تتفكك هذه الدايمرات في درجات الحرارة الأعلى الملائمة إلى جزيئات أحادية ذات شكل مثلث مستوي والتهجين $sp^2$ كما يلي:




وقد تم وضع ثالث كلوريد الألمنيوم ($AlCl_3$) في قناني مغلقة أو محكمة بصورة تامة بسبب النقص الإلكتروني للألمنيوم.

جـ. تذوب هاليدات الألمنيوم بالماء مكونة محاليل حامضية لكونها ناقصة إلكترونياً فتحاول أن تكمل غلافها بحيث يمكن الحصول على هاليدات الألمنيوم المائية $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

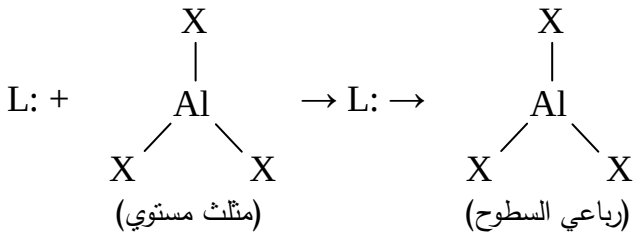
د. تزداد الصفة الآيونية إذا كان هناك فرق في السالبية الكهربائية بين العنصرين المتحدين بينما تزداد الصفة التساهمية بين العنصرين إذا قل الفرق بين المركبين بالسالبية الكهربائية وبذلك تدرج الصفة الآيونية والتساهمية لهاليدات الألمنيوم كم ا يلي:

(تزداد الصفة الآيونية) ←

$AlF_3$ $AlCl_3$ $AlBr_3$ $AlI_3$

(تزداد الصفة التساهمية) →

هـ. يتفاعل ($AlX_3$) أحادي الجزيئة كحوامض لويس وينحرف عن بنيته المستوية إلى رباعي السطوح عند تفاعلها مع قواعد لويس كما يلي:



ويستعمل $AlCl_3$ اللامائي وبصورة رئيسية عاملاً مساعداً في كثير من التفاعلات العضوية التي تشمل أنواع تفاعلات فريدل–كرافت.

### ٣. كاربيد الألمنيوم ($Al_4C_3$)

يحضر من تسخين خليط الألمنيوم مع الكاربون بدرجة حرارة ١٠٠٠–٢٠٠٠ °م كما يلي:

$$4Al + 3C \xrightarrow{(1000-2000)\,C^\circ} Al_4C_3$$

ويتفاعل كاربيد الألمنيوم مع الماء بسرعة محرراً غاز الميثان كما يلي:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

### ٤. هيدريد الألمنيوم الليثيوم ($LiAlH_4$)

يحضر من تفاعل كلوريد الألمنيوم المائي مع هيدريد الليثيوم كما يلي:

$$AlCl_3 + 4LiH \xrightarrow{Et_2O} 3LiCl + LiAlH_4$$

ومن صفاته مادة صلبة عديمة اللون غير متطايرة وتكون بيضاء اللون إذا كانت نقية، وهو عامل مهم في الكيمياء العضوية واللاعضوية.

### ٥. كبريتات الألمنيوم وشب الألمنيوم (Alum)

الصيغة العامة للشب هي $2M^+M^{+3}(SO_4)_2.12H_2O$ حيث أن:

$M^{+3}$ ← أيون فلزي ثلاثي التكافؤ مثل $Fe^{+3}$ و $Mn^{+3}$ و $Cr^{+3}$ و ... الخ.

$M^+$ ← أيون فلزي أحادي التكافؤ مثل $K^+$ و $NH_4^+$ و $Rb^+$ و ... الخ.

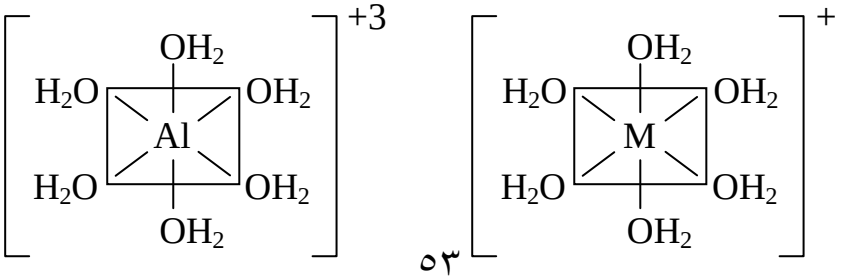
والصيغة العامة لشب الألمنيوم بالشكل الآتي:

$$2M^+Al(SO_4)_2.12H_2O$$

وتتكون بلورة شب الألمنيوم كما يلي:

$[Al(H_2O)_6]^{+3}$ , $[M(H_2O)_6]^+$ $(M = K^+, NH_4^+)$

مع آيونين من الكبريتات مكوناً وحدة بلورية مكعبة



## 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: