

Unit Two

University of Anbar

College of Science

Department of Chemistry

Second Year

Inorganic Chemistry

جامعة الانبار

كلية العلوم

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

الكيمياء اللاعضوية

Lec.5 (Unit 2)

Group three Elements : عناصر المجموعة الثالثة:

مدرس المادة

أ.د. عمر حمد العبيدي

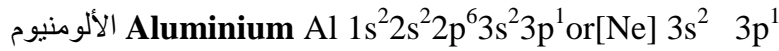
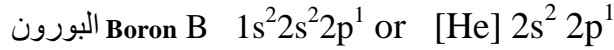
Prof. Dr. Omar Al-Obaidi

الزمرة الثالثة

Group IIIA

١.٦ - عناصر المجموعة الثالثة: Group three Elements

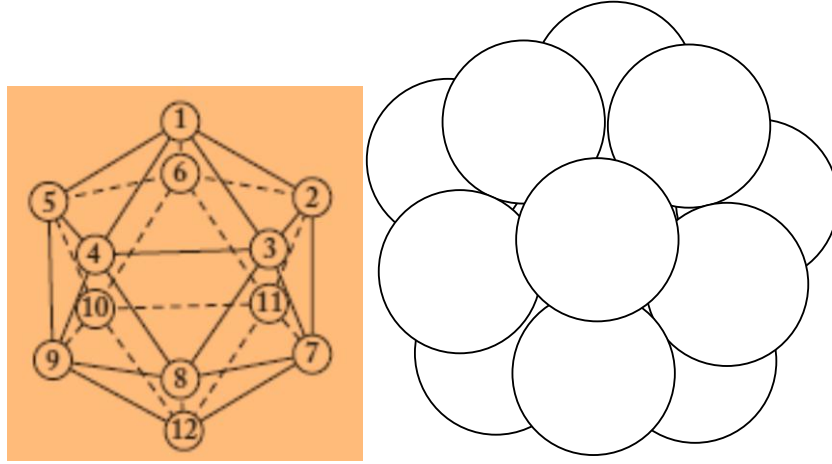
تمت الإشارة بالفصل السابق إلى أن عناصر السكندسيوم والإيتريوم والانتانيوم والأكتينيوم يمكن اعتبارها عناصر غير انتقالية، ووفقا لذلك حيث أن لها ثلاثة إلكترونات تكافؤ وهذه العناصر تشتمل بالمجموعة الثالثة (IIIB). وهكذا، بعد عنصر البورون والألومنيوم، العنصران الأول والثاني في المجموعة الثالثة هي مجموعات فرعية:



Sc السكندسيوم	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$	Ga	$[\text{Ar}]^{18} 3d^1 4s^2 4p^1$
Y الإيتريوم	$[\text{Kr}]^{36} 4d^1 5s^2$	In	$[\text{Kr}]^{36} 4d^{10} 5s^2 5p^1$
La الانتانيوم	$[\text{Xe}]^{54} 5d^1 6s^2$	Tl	$[\text{Xe}]^{54} 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Ac الأكتينيوم	$[\text{Rn}]^{86} 6d^1 7s^2$		

اعتبرت العناصر من البورون إلى الثاليوم كمكونات المجموعة الثالثة (IIIA)، ولهذا غالبا يوجد تعاقب كثير في الخواص من البورون إلى الأكتينيوم (الجدول-١.٦)، على سبيل المثال، في أنصاف الأقطار الذرية والأيونية وفي طاقات التأين المطلوبة لإنتاج الحالة ثلاثية الشحنة الموجبة التي تحبذ على الأفضل العناصر في المجموعة. يوجد داخل المجموعة اختلاف كبير في القاعدية. فعنصر البورون هو لا فلز ولا يملك خواص قاعدية. بينما عنصر الألومنيوم شبيه لعنصر البريليوم في كثير من الخواص، وللعنصرين تقريبا نفس القاعدية. من المجموعتين الفرعيتين، عناصر السكندسيوم والأكتينيوم أكثر قاعدية من عناصر الجاليوم Gallium والثاليوم، بالرغم من حالة الشحنة الموجبة الأحادية للثاليوم، فان درجة قاعديته مرتفعة قليلا. استرداد زوج إلكتروني في المستوى s الخارجي الموجودة في حالة الشحنة الموجبة الأحادية تنمو من عنصر الجاليوم فصاعدا في المجموعة الفرعية، وللثاليوم الحالة الشحنة الموجبة الأحادية تكون عادة أكثر ثبات من الحالة الشحنة الموجبة الثلاثية. الاحتفاظ بزوج إلكترونات s الخارجي في المجاميع اللاحقة تمارس العناصر الثقيلة تكافؤ وحدتان أقل من رقم المجموعة. الظاهرة في بعض الأحيان ترجع إلى ما هو معروف "بتأثير الزوج الخامل" وهو لافت للنظر خصوصا في عناصر الثاليوم والرصاص والبيزموت. الذرات عالية العدد الذري تكون عادة روابط تساهمية ضعيفة، المفضل لعناصر الثاليوم والرصاص

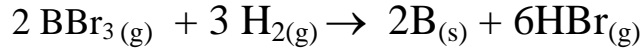
والبيزموث أن توجد على هيئة $Tl(I)$ و $Pb(II)$ و $Bi(III)$ واحتمال يرجع هذا الإسهام إلى حقيقة أن المركبات الأيونية الأكثر ثبات عنها في الشكل التساهمي الكلي والذي بفعالية درجة القاعدية المنخفضة تتطلب حالة الأكسدة العليا. ظاهرة واحدة مدهشة للعناصر في المجموعة الثالثة هي قدرتها على تكوين مركبات تفتقر للإلكترونات (Electron-deficient). وهذه يخص عناصر البورون و الألومنيوم حيث تمثل بمركبات مثل البوران والكيلات الألومنيوم. البورون هو إفلز الوحيد في هذه المجموعة وفي الحالة الصلبة يأخذ صورة شبكة ثلاثية الأبعاد لذرات البورون ذات وصلة تساهمية والنتيجة في درجة انصهار عالية جدا. ترتيب الذرات في العنصر تسهم مجاميع من اثني عشر ذرة بورون (تتواصل مع بعضها لتشكل نظام عشروني الوجوه (Icosahedral) الموضح (بالشكل-١.٦) ويفصل بين ذرات البورون الذي يستغل لربط وحدات B_{12} مع بعض.



الشكل-١.٦ : نظام عشروني الوجوه (Icosahedral) لذرات البورون

العنصر الأكثر شيوعا في المجموعة هو الألومنيوم Aluminium وهو ثالث عنصر انتشارا على قشرة الأرضية وهو الأكثر فلز انتشارا، و الخامات المهمة له هي بيوأوكسيت (Bauxite ؛ Al_2O_3 المتميئة) وكرايولايت (Cryolite ؛ $Na_3[AlF_6]$)، وللحصول على الفلز تذاب خامة البيوأوكسيت في محلول هيدروكسيد الصوديوم عندها يتكون أيون الألومينات ويترسب هيدروكسيد الألومنيوم وذلك بمعالجة المحلول بثنائي أكسيد الكربون، ثم يجفف هيدروكسيد الألومنيوم ويذاب في الكرايولايت المصهور وتحلل الكتلة المصهورة كهربيا. يوجد البورون على هيئة حمض البوريك $(B(OH)_3)$ وعلى هيئة بورات، و يمكن الحصول على العنصر في حالة غير نقية باختزال أكسيد البورون B_2O_3 عند درجات حرارة عالية ومعه على سبيل المثال المغنيسيوم او الصوديوم حيث يكون الناتج مسحوق بني $1100^\circ C$ ، وهذا راجع إلى ان البورون غيرمتبلور. يمكن الحصول على البورون باختزال B_2O_3 مع المغنيسيوم او الصوديوم ، كما يمكن تحضيره باستعمال فتيل التنجستن في اختزال BCl_3

بالهيدروجين . يستخدم البورون النقي جدا و المحضر من التحليل الحراري ليود البورون BI₃ في زيادة صلابة الحديد الصلب.



أما بالنسبة لعناصر الجاليوم والإنديوم والثاليوم فأنها توجد بمقادير ضئيلة فقط .

تحضيرها صناعياً (تجارياً) :-

(١) البورون :-

يحضر من مصادره (البوراكس وحامض البوريك وهاليدات البورون) باختزاله بواسطة عناصر (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Al, Fe, Zn, Hg) وكذلك باستخدام الكربون او السليكون او الفسفور.

(٢) الالمنيوم :-

يحضر من خلال الاختزال الكهربائي للالومينا في خلية كهربائية تحتوي على Na₃Al₆F و CaF₂ لغرض خفض درجة انصهار المزيج الى حدود (٩٦٠-٩٨٠)°م يسحب الالمنيوم من اسفل الخلية باوقات متفاوتة ثم ينقى . أما بقية العناصر (الجاليوم والاندنيوم والثاليوم) فتحضر من التحلل الكهربائي لمحاليل املاحها المائية.

تحضير عناصر الزمرة الثالثة :-

البورون :-

يحضر البورون من مصادره (البوراكس ، حامض البوريك ، هاليدات البورون) باختزاله بواسطة أحد العناصر التالية (ليثيوم ، صوديوم ، بوتاسيوم ، بيريليوم ، مغنيسيوم ، كالسيوم ، المنيوم ، حديد ، خارصين ، زئبق) . كما يمكن استخدام الكربون أو السليكون أو الفسفور .

ان اختزال مركبات البورون بواسطة العناصر القلوية ينتج بورون غير نقي (٣٠ – ٩٠%) وبتابع ظروف معينة يكون الناتج بنقاوة (٩٥ – ٩٨%) .

كما يمكن تحضير البورون من تفاعل ثالث كلوريد البورون (BCl₃) مع الخارصين عند درجة حرارة (٨٥٠ – ٩٠٠)°م .

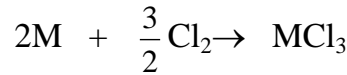
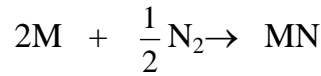
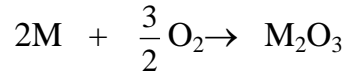
الالمنيوم :-

يحضر بواسطة الاختزال الكهربائي للالومينا في خلية تحتوي على منصهر مؤلف من مزيج من كل من الكريولايت Na₃Al₆F (٨٢%) والالومينا (٨%) اوكسيد الالمنيوم Al₂O₃ و (١٠%) فلوريد الكالسيوم CaF₂ . (سبب استخدام مزيج من ثلاث املاح هو خفض درجة الانصهار الى حدود (٩٦٠ – ٩٨٠)°م . تعمل خلية الاختزال الكهربائي بفرق جهد (٤.٥ –

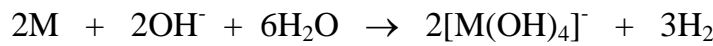
٧) فولت مع كفاءة تيار عالية باستخدام خلايا كهربائية متسلسلة عددها (١٠٠ - ١٥٠) خلية ويسحب الألمنيوم عند اوقات متفاوتة (مرة كل يومين) وينقى الألمنيوم الى (٩٩.٩٩%) .
 الألمنيوم له استخدامات صناعية ومنزلية متعددة لذلك ينتج بكميات كبيرة ويحتل المرتبة الثانية بالانتاج بعد الحديد.
 يحضر الكالسيوم والاندسيوم والثاليوم بطريقة التحلل الكهربائي لمحاليل املاحها المائية .

١.١.٦- تفاعلات عناصر المجموعة الثالثة (Reactions of the group three elements)

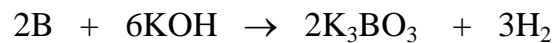
يعد عنصر البورون النقي خامل ويحتاج درجات حرارة عالية لتفاعلاته، بينما العناصر الأخرى فهي أكثر نشاط. وكل العناصر عند تسخينها تتحد مع الأكسجين والنيتروجين والهالوجينات والكبريت وفقا للمعادلات الآتية :



تهاجم الأحماض المؤكسدة عنصر البورون ببطء و العناصر الأخرى لا تأثير عليها. تذوب عناصر الألمنيوم والجاليوم والاندسيوم في الأحماض مع تصاعد الهيدروجين وتكوين أيونات موجبة ثلاثية التكافؤ $[M(H_2O)_4]^{3+}$ ، بينما عنصر الثاليوم يكون أيون موجب أحادي التكافؤ. يذوب عنصري الألمنيوم والجاليوم في المحلول القلوي المائي ليكونا أيونات الألومينات (aluminate) والجالات (gallate) والتي توجد بالمحاليل على صورة $[M(H_2O)_2(OH)_4]^-$ أو $[M(OH)_4]^-$.



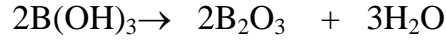
المحلول القلوي المائي لا يهاجم البورون ولكن يذوب في المحلول القلوي المصهور .



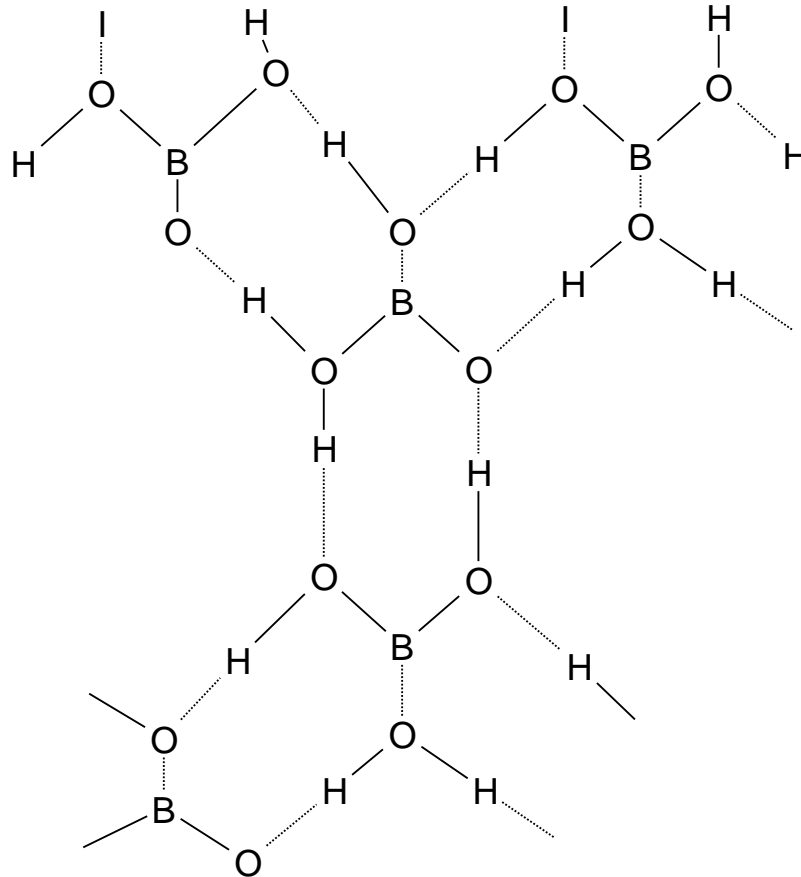
يتفاعل البورون مع العديد من الفلزات لتكوين بوريدات الفلز وهي عادة مركبات مقحمة (خلالية) (Interstitial) ، والمثال يشمل MnB_2 و $Fe B$. معظم بوريدات الفلز مواد خاملة باستثناء بوريد المغنيسيوم MgB_2 بكونه سهل يتحلل بالماء والأحماض المخففة .

٢.١.٦- مركبات عناصر مجموعة البورون: Compounds of boron group elements

يحضر اكسيد البورون الشبيه بالزجاج الصلب بتسخين حمض الأوثوبوريك حسب التفاعل الكيميائي الآتي:

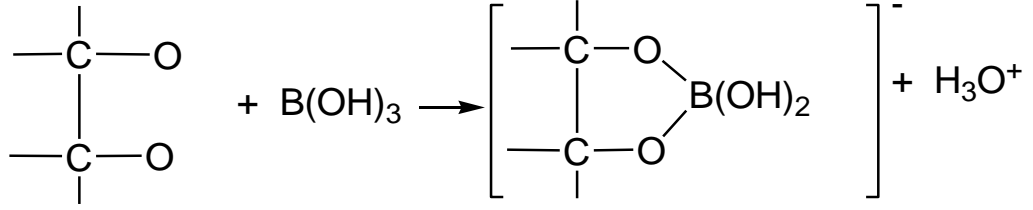


وتركيبه العشوائي يعتمد على وحدات مسطحة ثلاثية الأضلع BO_3 . ويوجد حمض البوريك البلوري الذي له تركيب منتظم على أساس وحدات رباعية الأسطح الهرمية BO_4 . يذوب أكسيد البوريك الحمضي في الماء لينتج حمض الأورثوبوريك وبإتحاده مع أكاسيد الفلزات عند صهره ينتج زجاج بورات الفلز. يعرف حمض الأورثوبوريك H_3BO_3 عادة وببساطة بـ حمض البوريك وهو بلورات بيضاء صلبة، و يحتوى تركيبه على طبقات من وحدات مسطحة تتمثل في $\text{B}(\text{OH})_3$ حيث تتصل ببعضها البعض بواسطة الرابطة الهيدروجينية كما هو موضح بالشكل-٢.٦. المسافة بين الطبقات تساوى 3.18 أنجستروم. ينتج عن السلوك الحمضي لحمض البوريك اكتساب زوج إلكترونى بدلا من منح بروتونات.



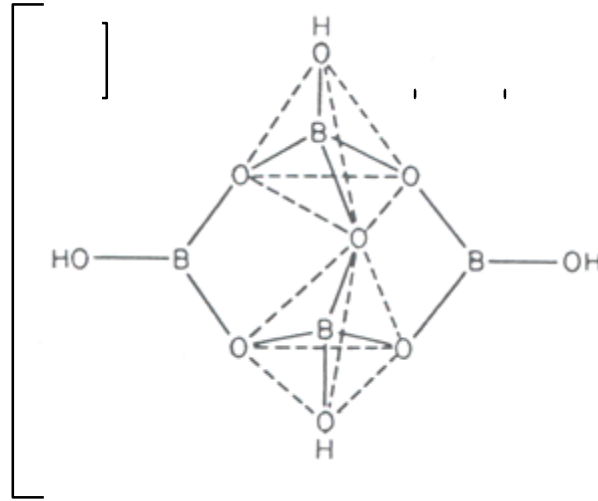
الشكل-٢.٦: الرابطة الهيدروجينية (الخطوط المنقطة) في حمض الأورثوبوريك وبذلك فان حامض البوريك أحادي القاعدية يعد حمض لويس (Lewis acid) وليس حامض لوري-برونستد (Lowry-Bronsted acid). سلوك الحمض ضعيف بسبب أن التفاعل أعلاه

يميل لناحية اليسار. إضافة إلى مركبات عديدة الهيدروكسيد مع مجاميع سيز-OH مثل المانيتول ينتج عنها زيادة كبيرة في تركيز أيون الهيدرونيوم لمحاليل حمض البوريك المائي الموضح أدناه :

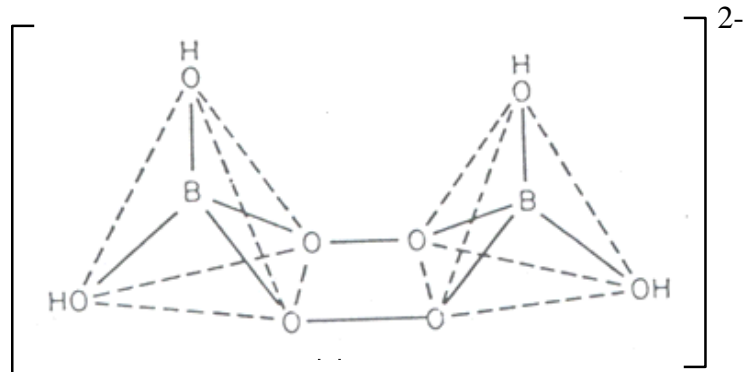


إذا تعزز قوة الحمض لمحلول حمض البوريك. أيون البورات وحمض البوريك نفسه يسلكان أشكال متعددة من التكاثر في المحاليل المائية. تبلور بورات الفلز من المحاليل غالباً لا يملك حسابات بسيطة. تعتمد أشكالها على الوحدات BO_3 المسطحة والوحدات رباعية الأسطح الهرمية BO_4 حيث إن تركيب انيون $[\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_9]^{2-}$ موضح بالشكل-٣.٦. ملح الصوديوم لهذا الأنيون هو البوراكس ذات الصيغة الكيميائية $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

2-

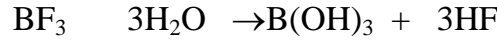


الشكل(٣.٦): شكل أنيون- $[\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_9]^{2-}$ ؛ اثنين من ذرات البورون لهما مستوي ثلاثي الأضلع والكيمياء الفراغية لاثنتان، رباعي الأسطح الهرمي



الشكل (٤.٦): شكل أيون $[B_2(OH)_4(O_2)_2]^{2-}$

تتفاعل البورات مع فوق أكسيد الهيدروجين لتعطي فوق "البورات". حيث تحتوي على أيون $[B_2(OH)_4(O_2)_2]^{2-}$ الذي فيه ذرتين من البورون رباعية الأسطح الهرمي وتتصل بواسطة مجاميع فوق أكسي كما هو موضح بالشكل-٤.٦. تستعمل فوق البورات في مساحيق الغسيل حيث تعطي في المحاليل فوق أكسيد الهيدروجين عند التسخين. مركبات الهيدروجين الرئيسية للبورون هي ثلاثي الهاليد، والصيغة العامة BX_3 . مركبات الهالوجين الأخرى توجد أيضا مثل B_2Cl_4 و $B_{12}Cl_{12}$. ومن أهم مركبات هاليدات البورون هو مركب فلوريد البورون عديم اللون (درجة غليانه $-101^\circ C$) الذي يحضر بواسطة تسخين خليط من أكسيد البوريك وفلوريد الكالسيوم مع حمض الكبريتيك المركز. في جزيئة فلوريد البورون BF_3 يوجد ست إلكترونات فقط في الغلاف المكافئ بذرة البورون ومع ذلك يسلك المركب كحمض لويس فعال وعند اتحاده مع مركبات أخرى مثل الإيثرات والأمينات ستمنح أزواج إلكترونات لتنتج مركبات إضافية ذات الصيغة الكيميائية $R_2O.BF_3$ و $R_3N.BF_3$ على التوالي، ومع الماء ينتج $H_2O.BF_3$ المتميئ. كمية كبيرة من الماء تسبب التحلل المائي كالاتي :

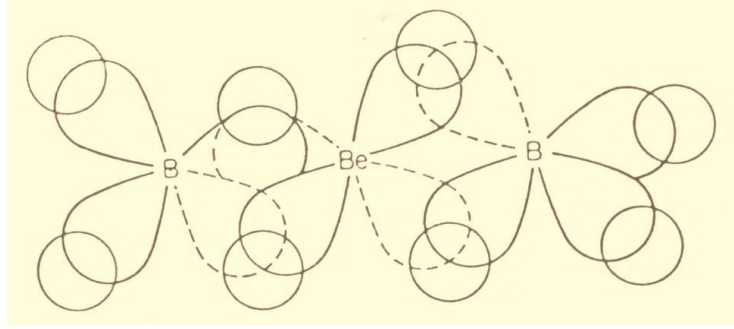


في وجود أيونات الفلوريد مع المحلول المائي لثلاثي فلوريد ينتج أيون رباعي فلوروبورات $[BF_4]^-$. وبالرغم من أنه لا يمكن فصل مركب رباعي فلوروبورات الحر، يمكن الحصول على أملاح صلبة من الحمض. يحضر مركب رباعي فلوروبورات الأمونيوم بواسطة صهر NH_4HF مع أكسيد البوريك ويكون شكل أيون $[BF_4]^-$ رباعي الأسطح الهرمي. تحضر مركبات البورون الأخرى بواسطة تفاعل العنصر مع باقي الهالوجينات عند درجات حرارة عالية، فمركبات كلوريد البورون تغلي عند $12.5^\circ C$ و بروميد البورون سائل و يوديد البورون صلب. جميع هذه المركبات أحماض لويس قوية أقوى من ركب فلوريد البورون BF_3 وتتفاعل بشدة أكثر مع الماء. أيون البوروهيدريد له الصيغة $[BH_4]^-$ وشكله رباعي الأسطح الهرمي. وهذا الأيون مماثل لأيون $[BF_4]^-$ ، ليجاند الفلوريد تم أحلاله بواسطة ليجاند الهيدريد H^- ، حيث ذرة البورون المركزية حالتها التأكسدية ٣ + والروابط بين البورون و ثلاث ذرات هيدروجين تساهمية والرابطة مع ذرة الهيدروجين الرابعة تناسقية ناتجة من زوج الإلكترونات الممنوح من أيون الهيدريد. تحضر مركبات البوروهيدريدات لعدد من العناصر حيث يحضر مركب بوروهيدريد الصوديوم بواسطة تسخين مركب هيدروكسيد الصوديوم مع مركب بورات الميثيل حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



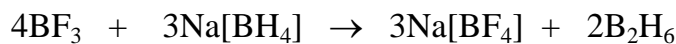
مركبات بوروهيدريدات الفلز القلوي غير متطايرة وهي وصلبة أيونية، ويمكن بلورتها من الماء البارد، ولكنها تتحلل بواسطة الماء الساخن. يعد مركب بوروهيدريد الصوديوم عاملا

مختزلاً مفيداً. تعتبر مركبات البوروهيدريدات أقل قاعدية من العناصر القاعدية، على سبيل المثال مركبي $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ و $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ هي تساهمية وأكثر نشاطاً بكثير من البوروهيدريدات الأيونية. فهي مركبات بها نقص إلكتروني وتواصل الذرات داخل الجزيء يشمل ترابط σ وترابط مركز-ثلاثي. في مركب $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ مثلاً ترتبط كل ذرة بورون بواسطة رابطة σ إلى ذرتين من الهيدروجين حيث تتصل بذرة البريليوم من خلال ذرات هيدروجين جسرية. مثل هذا الترتيب موضح (بالشكل-٥.٦).



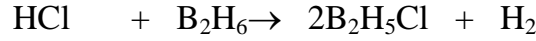
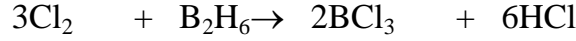
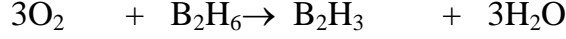
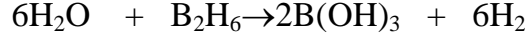
الشكل (٥.٦): تداخل مدارات في $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$. ترابط مراكز ثلاثية ساهمت فيه مدارات $1s$ بالهيدروجين مدارات sp^3 بالبورون ومدارات sp^3 بالبريليوم (المدارات الفارغة أعطيت خطوط منقطة)

حيث أفترض أن ذرات البريليوم والبورون لها التهجين sp^3 . لعنصر البورون ثلاثة مدارات sp^3 مهجنة تحتوي إلكترون والمدار المهجن المتبقي فارغ، و لعنصر البريليوم مدارين اثنين مهجنين تحتويان إلكترونان والباقيان فارغان. الترابط ثلاثي المركز ينتج عن تداخل مدار sp^3 من البريليوم و مدار sp^3 من البورون (احد المدارات فارغ والآخر يحتوي إلكترون و مدار $1s$ من الهيدروجين يحتوي إلكترون. التحلل المائي لمركب بورات المغنيسيوم بحمض معدني مخفف يعطي خليط من مركبات بورون-هيدروجين ثنائية تعرف بالبوران أو هيدريد البورون. في عام ١٩١٢م تحقق العالم أستوك (Stock) من نواتج هذا التفاعل وفصل المركبات الآتية: B_4H_{10} و B_5H_9 و B_5H_{11} و B_6H_{10} و $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. الأبسط في هذه البورانات ليس مركب BH_3 كما هو متوقع، ولكن هو مركب ثنائي البوران B_2H_6 الذي حضر بواسطة تسخين مركب B_4H_{10} عند 100°C ، وكذلك يحضر بواسطة تفاعل مركب فلوريد البورون مع البورات الصوديوميه حسب التفاعل الآتي :



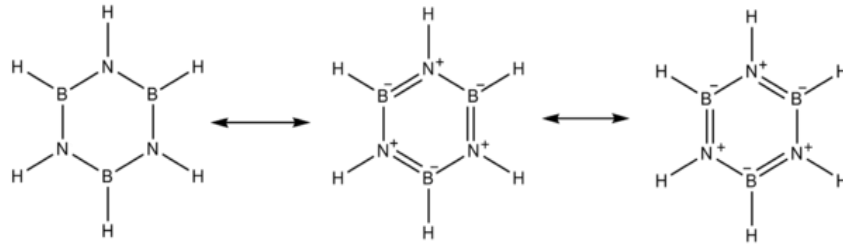
ثنائي البوران هو غاز ويغلي عند -93°C . يعد البوران B_2H_6 غاز، ولكن مركبات البورانات الأخرى هي سائلة أو صلبة. جميع مركبات البورانات بها نقص إلكتروني وتشمل ترابط مركز-ثلاثي.

تتحلل مركبات البورانات بسهولة بواسطة التسخين. بعضها يشتعل تلقائياً والغالبية قابلة للتحلل المائي. كما يتحلل ثنائي البوران مائياً بسرعة ، ولهذا السبب لا يمكن فصله كنواتج عندما يعالج مركب بوريد المغنيسيوم بحمض مخفف. المعادلات الكيميائية الآتية توضح بعض تفاعلات ثنائي البوران:



نتج التفاعل الأخير أيوني ومحاليله توصل الكهرباء في الأمونيا. له التأيين $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$ ، حالة التأكسد للبوران لأنبوني والكاتيوني هي + إذا اعتبرت ذرات الهيدروجين كليجاندها الهيدريد. تفاعل الأمونيا مع ثنائي البوران عند درجة 200°C يكون مركب يعرف باسم البورازين ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) أو بورازول ويحضر المركب أيضاً بتسخين $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2][\text{BH}_4]$.

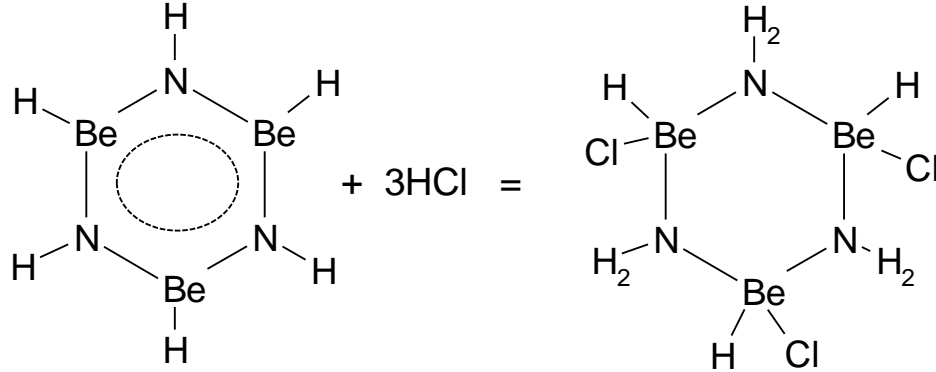
في جزيء البورازين ترتب ذرات البورون والنيتروجين بالتبادل وتشكل حلقة سداسية ، جميع ذرات الهيدروجين متصلة بكل ذرة بالحلقة وبالآتي فتركيب الجزيء يشبه جزيء البنزين. نتيجة وجود زوج إلكتروني حر على ذرة النيتروجين فإن المركب يشابه في شكله حلقة البنزين، بسبب هذا التشابه اقترح الكيميائي الألماني نيلز فيرغ تسمية البنزين اللاعضوي، ولذلك فإن للبورازين اسم آخر هو البورازول كما هو موضح (بالشكل- ٦.6):



الشكل (٦.6): جزيء البورازين يبين ترتيب ذرات البورون والنيتروجين بالتبادل

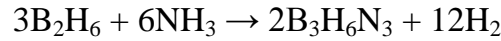
ويمكن وصف الترابط به بنفس السياق. تداخل المدار sp^3 المهجن بذرات البورون والنيتروجين يشمل ترابط σ بالحلقة، ومكونات π تنتج من التداخل الجانبي للمدارات $2p$ غير المهجنة. إلكترونات الستة في مدارات π اشتقت ليس من كل الذرات الست بالحلقة كما في حالة حلقة البنزين ولكن من ذرات النيتروجين الثلاثة. مركب البورازين يشبه مركب البنزين في

الخواص الفيزيائية وفي بعض الخواص الكيميائية وهذا يرجع لقطبية روابط البورون-النيتروجين. يعد مركب البورازين أكثر نشاطا من مركب البنزين و تفاعلات الإضافة به أكثر سهولة من مركب البنزين كما هو موضح بالشكل (٧.٦):

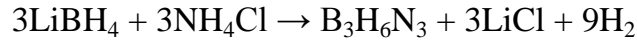


الشكل (٧.٦): تفاعلات الإضافة للبورازين

كما يتفكك مركب البورازين بالتماس مع الماء إلى حمض البوريك والأمونيا والهيدروجين. يحضر مركب البورازين من تفاعل ثنائي البوران مع الأمونيا بنسبة ٢:١ بين درجتي الحرارة ٢٥٠-٣٠٠° C بنسبة 50%.

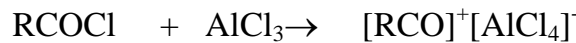


هناك طريقة أخرى بنسبة أفضل وهي ناتجة من تفاعل بورهيدريد الليثيوم مع كلوريد الأمونيوم حسب المعادلة التالية:

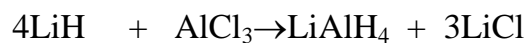


في أيون سداسي الماء ، $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ يكون الترابط فيه بين أيون الألومنيوم الثلاثي وجزيئات الماء في الأساس تساهمي ويمكن تخيله مثل تكونه من التداخل بين شحنة الزوج الحر من كل جزيء ماء مع مدار الألومنيوم الثلاثي sp^3d^2 المهجن الفارغ. أيون سداسي ماء الألومنيوم الثلاثي يكون عدد من الأملاح على سبيل المثال $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ والشب $K[Al(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. الخاصية القاعدية للألومنيوم ضعيفة وأن أيون سداسي الماء له مقدرة عالية ليفقد بروتونات في المحاليل المائية وبدل من أن يمنع التحلل المائي للأملاح الألومنيوم فمن الضروري الحصول على تركيز عالي لأيون الهيدرونيوم. إضافة قلوي لمحلول ملح الألومنيوم المحمض يتسبب في ترسيب مركب هيدروكسيد الألومنيوم $Al(OH)_3$ أو أكسيد الألومنيوم القاعدي $AlO(OH)$. يذوب الراسب في زيادة من القلوي مكونا أنيون الألومينات المتكون من $[Al(OH)_4]^-$ أو $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$. يختار أكسيد الألومنيوم عددا من أشكال البلورات المختلفة وكل منها يتوافق مع شكل مختلف من أكسيد

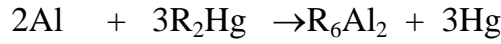
الالمونيوم Al_2O_3 . في الشكل α ، على سبيل المثال تكون ذرات الأكسجين معبأة في شكل سداسي مغلق الزوايا وتشغل ذرات الألمونيوم ثلثي من مواقع ثماني الأسطح الهرمي ومواقع رباعي الأسطح الهرمي. ينتج $\gamma-Al_2O_3$ عندما يتم تسخين مركب هيدروكسيد المونيوم $Al(OH)_3$ عند $450^\circ C$ واستطالة تسخين $\gamma-Al_2O_3$ عند $1000^\circ C$ ينتج عنها $\alpha-Al_2O_3$ (الياقوت ؛ corundum). شكل γ لأكسيد الألمونيوم يذوب بالأحماض المخففة ولكن $\alpha-Al_2O_3$ لا يذوب. يكون الألمونيوم خليط من الأكسيد يعرف بالإسبنيل (Spinel). توجد الإسبنيلات المتعادلة بعض الأحيان عديمة اللون بما تملكه من كميات ضئيلة من أيونات الفلزات الأخرى، في تركيب خليط الإسبنيل ترتب ذرات الأكسجين في نظام مكعب مركزي الوجه. ويمكن تفسير بأن هذا النظام هو n موقع من ثماني الأسطح الهرمي و $2n$ موقع من رباعي الأسطح الهرمي (حيث n هي عدد ذرات الأكسجين بمصفوفات المكعب مركزي الوجه). أيونات Al^{3+} تشغل نصف موقع من ثماني الأسطح الهرمي بما يتوافق مع $Al^{3+} : O^{2-}$ بنسبة ١:٢ و تشغل أيونات Mg^{2+} ثمن موقع من رباعي الأسطح الهرمي $Mg^{2+} : O^{2-}$ بنسبة ١:٤. تم تشخيص تركيب الإسبنيل بواسطة أكاسيد مختلطة عديدة بصورة MM_2O_4 (M و M' في العموم يمكن أن يكون كل زوج من هذه الفلزات $M(IV)$ و $M(I)$ ، $M(II)$ و $M(III)$ ، $M(IV)$ و $M(II)$ ، مترابطات الفلورو $M^I M^{II} F_3$ التي لها نفس شكل الإسبنيل . عادة أملاح أيون $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ أيونية، وتكون أملاح الألمونيوم (III) المنفصل أساسا تساهمية حتى فلوريدات الألمونيوم AlF_3 تبدو أنها تساهمية وتوجد كجزيء عملاق فيه الألمونيوم سداسي التناسق وتنصهر عند $1290^\circ C$. وكذلك الألمونيوم أيضا سداسي التناسق مع الكلوريد، وعلاوة على ذلك ففي الحالة الغازية يتناسق المونيوم على هيئة رباعي الأسطح الهرمي في جزيء ثنائي التعدد، كل ذرة المونيوم تتصل بذرتين كلوريد جسريه واثنان طرفية (الشكل-٦.٨). وأيضا يملك بروميد الألمونيوم هذا الشكل عندما يكون في الحالة البخارية او الصلبة. بزيادة درجة الحرارة يتفكك بخار ثنائي التعدد إلى مسطح ثلاثي الأضلع أحادي التعدد. يتناسق الألمونيوم على هيئة رباعي الأسطح الهرمي في متراكبي $[AlCl_4]^-$ و $[AlBr_4]^-$. هذه الأيونات تتكون في تفاعلات فريدل-كرافت (Friedel-Crafts) عندما يستعمل كلوريد أو بروميد الألمونيوم كمحفزات.



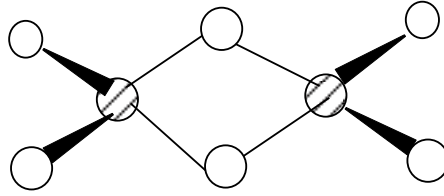
وهو يشبه البورون (III) حيث يكون أيون متراكب الهيدريدو ذات الصيغة الكيميائية $[AlH_4]^-$. ويعد مركب الليثيوم $Li[AlCl_4]$ عاملا مختزلا مفيدا والذي يحضر بواسطة التفاعل الكيميائي الآتي :



يسلك أيون سداسي ماء الألومنيوم تفاعلات تبادل الليجاند في المحاليل. على سبيل المثال، سيحل أيون الفلوريد محل ست ليجاندات ماء بتكوين أيون سداسي فلورو الألومينات $[AlF_6]^{3-}$. أهم مركبات عنصر الألمونيوم تتمثل في ألكايل الألومنيوم والتي هي عبارة عن سوائل عالية الفعالية، ثلاثي ميثيل الألومنيوم هو ثنائي التعدد وله شكل يشبه (شكل-٦.٦). والمركب نفسه ذو نقص إلكتروني، وكلا مجموعتي الميثيل جسريه تساهم في ترابط مركز- ثلاثي مع ذرات الألومنيوم. تحضر ألكايلات الألومنيوم بواسطة عدة طرائق منها على سبيل المثال بواسطة التفاعل الكيميائي الآتي:



الشكل (٨.٦) يمثل ثنائي الجزيئة Dimer لكل من Al_2X_6 ، AlR_3 :



○ هالوجين (I, Cl, Br) أو R ⊗ الألمنيوم

الشكل (٨.٦): شكل الجزيئات Al_2I_6 و Al_2Br_6 و Al_2Cl_6 ثنائية التعدد

بامتلاك الانكماش الذي يحدث خلال تعبئة المستوى 3d يكون الاختلاف في الحجم بين الجاليوم والألمونيوم عادة صغير (نصف القطر الأيوني $Al^{3+} : 0.50A^{\circ}$, $Ga^{3+} : 0.62A^{\circ}$) وفي اتجاهات عديدة الجاليوم يشبه الألومنيوم أكثر من الإنديوم والثاليوم. فمثلا يوجد أكسيد الجاليوم في أشكال α و γ التي تتوافق مع $\alpha-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ ، علاوة على أنه مثل الألومنيوم حيث يكون الجاليوم هيدروكسيد الجاليوم $Ga(OH)_3$ و هيدروكسيد الجاليوم القاعدي $GaO(OH)$. تختلف كيمياء عنصر الثاليوم بوضوح عن الألومنيوم والجاليوم والإنديوم بسبب اتجاهات عنصر الثاليوم يفضل الحالة الموجبة الاحادية عادة مركبات الثاليوم (III) حتى بواسطة الحرارة الهينة. على سبيل المثال، أكسيد الثاليوم الثلاثي Tl_2O_3 هو مسحوق بني، حيث يفقد الأكسجين عند $100^{\circ}C$ ويكون أكسيد الثاليوم الاحادي Tl_2O . تتحلل كلوريدات وبروميديات الثاليوم الثلاثي $TlCl_3$ و $TlBr_3$ عند درجة حرارة اقل من درجة حرارة الغرفة. عنصر الثاليوم (III) قابل للاختزال. لا يوجد مركب يودييد الثاليوم الثلاثي بصيغته TlH_3 ولكن في الحقيقة هو خليط مابين الثاليوم (I) والثاليوم الثلاثي $Tl^+(I_3)^-$. الثاليوم (I) أكثر قاعدية من الثاليوم (III). ولكن من ناحية أخرى الثاليوم (I) لا يشبه الفلزات القلوية. نصف قطر أيون Tl^+ تقريبا كبير مثل أيون الروبيديوم Rb^+ ، العديد من أملاح أيون الثاليوم

(I) متماثلة في الشكل مع أملاح الروبيديوم. مركبات عنصر الجاليوم (I) والإنديوم (I) أيضا موجودة مثل مركبات الكلوريد. تم فصل مركبات كلوريد الجاليوم $GaCl_2$ وكلوريد الانديوم $InCl_2$ ، ولكن أتضح بأن الفلز بهذه المركبات ليس ثنائي. ثنائي كلوريد الجاليوم في الحقيقة جاليوم (I) رباعي كلورو جالات (III) ، $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$ ، كلوريد الإنديوم يتفق مع خليط من كلوريد الإنديوم (III) والإنديوم (I) سداسي كلوروانديات (III) بنسبة ٢ : ١ ، بمعنى $2InCl_3.In_3^I[In^{III}Cl_6]$.