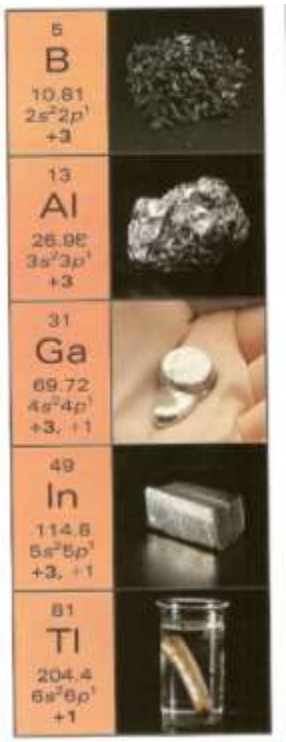
الفصل الخامس

الزمرة الثالثة

Group IIIA

تشمل هذه الزمرة عناصر البورون (B) والالمنيوم (Al) والجاليوم (Ga) والانديوم (In) والثاليوم (Tl) .



- يوجد البورون بكميات ضئيلة في معظم الترب كما يوجد في البحار بحدود 10 ppm .
- يوجد اللالمنيوم بكميات كبيرة وهو اكثر العناصر وفرة على سطح الكرة الارضية .
- يوجد الكاليوم بكميات ضئيلة على سطح الكرة الارضية ppm (15-5) .
- لايوجد الانديوم بصورة حرة في الطبيعة بل على شكل مركبات مع بقية العناصر وبكمية ضئيلة جداً 10 ppm .
- يوجد الثاليوم على سطح الكرة الارضية ppm (10-0.1) .

تتميز هذه الزمرة بعدم توازن تدرج الصفات بزيادة العدد الذري فنجد ان البورون لافلز وحجمه صغير ودرجة انصهاره عالية بينما بقية عناصر هذه الزمرة فلزات فنجد ان صفات البورون تشابه جاره السليكون ولاتشابه بقية عناصر هذه الزمرة في حين ان كيمياء الالمنيوم والجاليوم والانديوم والثاليوم متقاربة .

الخاصية	B	Al	Ga	In	Tl
الترتيب الالكتروني	$[He]\ 2s^2 2p^1$	$[Ne]\ 3s^2 3p^1$	$[Ar]\ 3d^{10} 4s^2 4p^1$	$[Kr]\ 4d^{10} 5s^2 5p^1$	$[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
طاقة التأين الاولى (ev)	٨,٣	٦	٦	٥,٨	٦,١
طاقة التأين الثانية (ev)	٢٥,٢	١٨,٨	٢٠,٥	١٨,٩	٢٠,٤
طاقة التأين الثالثة (ev)	٣٧,٩	٢٨,٤	٣٠,٧	٢٨	٢٩,٨
السالبية الكهربائية	٢,٠٤	١,٦١	١,٨١	١,٧٨	٢,٠٨
نصف القطر الذري (A)	٠,٨	١,٢٥	١,٢٤	١,٥	١,٥٥
نصف القطر الايوني ١+ ٣+	--- ٠,٩٣-٠,٨٥ تساهمي	--- ٠,٥	١,١٣ ٠,٦٢	١,٣٢ ٠,٨٢	١,٤٤ ٠,٩٥
درجة الانصهار	٢٤٥٠	٦٦٠	٣٠	١٥٦	٣٢
درجة الغليان	٣٩٣١	٢٣٢٧	٢٢٥٠	٢٠٧٠	١٤٥٣

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 الكاربون او السليكون او الفسفور.

(٢) الالمنيوم :-

يحضر من خلال الاختزال الكهربائي للالومينا في خلية كهربائية تحتوي على Na_3Al_6F و CaF_2 لغرض خفض درجة انصهار المزيج الى حدود (٩٦٠-٩٨٠)°م يسحب الالمنيوم من اسفل الخلية باوقات متفاوتة ثم ينقى . أما بقية العناصر (الجاليوم والانديوم والثاليوم) فتحضر من التحلل الكهربائي لمحاليل املاحها المائية.

الخواص النووية :-

((١)) البورون :-

للبورون نظيران مستقران يظهران طبيعياً هما

^{10}B نسبة وجوده (١٩,٨%) .

^{11}B نسبة وجوده (٨٠,٢%) .

((٢)) الالمنيوم :- الالمنيوم له نظير واحد مستقر هو ^{27}Al فقط .

((٣)) الجاليوم :-

له نظيران طبيعيان الظهور هما

^{69}Ga نسبة وجوده (٦٠,٥%) .

^{71}Ga نسبة وجوده (٣٩,٥%) .

((٤)) الانديوم :-

له نظيران طبيعيان الظهور هما

^{113}In ونسبة وجوده (٤,٣٣%) .

^{115}In ونسبة وجوده (٩٥,٦٧%) .

((٥)) الثاليوم :-

له نظيران طبيعيان مستقران هما

^{203}Tl ونسبة وجوده (٢٩,٥%) .

^{205}Tl ونسبة وجوده (٧٠,٥%) .

والجدول التالي يبين بعض النظائر المنتجة في المفاعل لعناصر هذه الزمرة

النظير	نوع الاشعاع	عمر النصف $t_{1/2}$
^{8}B	γ , β^{+}	٠,٧٨ ثانية
^{12}B	β^{-}	٠,٠٢ ثانية
^{13}B	γ , β^{-}	٠,٠١٨٦ ثانية
^{24}Al	β^{+}	٢,١٠ ثانية
^{24}Al	β^{+}	٧,٢٤ ثانية
^{26}Al	β^{+}	٧,٤×١٠ ° سنة
^{65}Ga	β^{+}	١٥,٢ دقيقة
^{66}Ga	β^{+}	٩,٤٥ ساعة
^{73}Ga	β^{-}	٤,٩ ساعة
^{107}In	β^{+}	٣٣ دقيقة
^{109}In	β^{+}	٤,٣ ساعة
^{121}In	β^{-}	١١,٥ دقيقة
^{191}Tl	β^{+}	١٠ دقيقة
^{195}Tl	β^{+}	١,١٦ ساعة
^{198}Tl	β^{+}	٥,٣ ساعة
^{204}Tl	β^{-}	٣,٧٧٣ سنة

تحضير عناصر الزمرة الرابعة :-

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 الكاربون أو السليكون أو الفسفور .

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

كما يمكن تحضير البورون من تفاعل ثالث كلوريد البورون (BCl_3) 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 Na_3Al_6F (٨٢%) والالومينا (٨%) اوكسيد الالمنيومAl_2O_3 و (١٠%) فلوريد الكالسيوم CaF_2 . (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 الالمنيوم عند اوقات متفاوتة (مرة كل يومين) وينقى الالمنيوم الى (٩٩,٩٩%) .

الالمنيوم له استخدامات صناعية ومنزلية متعددة لذلك ينتج بكميات كبيرة ويحتل المرتبة الثانية بالانتاج بعد الحديد.

يحضر الكاليوم والانديوم والثاليوم بطريقة التحلل الكهربائي لمحاليل املاحها المائية .

البورون (B) (Boron) :-

اولاً :- تفاعله مع العناصر :-

(١) يتفاعل البورون مع الهالوجينات بتفاوت حيث :-

- يتفاعل مع الفلور بدرجات الحرارة الاعتيادية (٢٠°م) بينما يتفاعل مع الكلور عند درجة حرارة (٤٠٠°م) والبروم عند (٦٠٠°م) واليود عند (٧٠٠°م) .

ويكون تفاعله مع الهالوجينات حسب المعادلة التالية :-

$$B + \frac{3}{2} X_2 \longrightarrow BX_3(g)$$

(٢) يهاجم البورون سطحياً بالاوكسجين .

(٣) لا يتفاعل البورون مع بقية اللافلزات تحت درجة حرارة (٣٠٠°م) كما لا يتفاعل مع الاوكسجين مباشرة الا انه لا يتفاعل مع جميع اللافلزات الا تحت ظروف مناسبة .

- يتفاعل مع الكبريت عند (٦٠٠°م) ليعطي B_2S_3 كما يتفاعل مع النتروجين ليكون النتريد (BN) ويتفاعل البورون مع الفسفور عند (١٠٠٠°م) ليكون (BP) و يتفاعل مع الزرنيخ عند (٨٠٠°م) لتكوين (BAs) .

$$B + \frac{1}{2}N_2 = \text{BN}$$

- ويتفاعل البورون مع الفسفور والزرنيخ عند (٨٠٠) و (١٠٠٠)°م على التوالي ليكونBP و BAs .

ثانياً :- تفاعله مع المركبات :-

وهي ميزة خاصة بالبورون كونه يمكن ان يكون اواصر تلك المركبات (B-O) و (B-F) وكذلك (B-S) .

- يتفاعل البورون مع العديد من الاكاسيد عند درجات حرارية عالية لتكوين B_2O_3 أو مشتقاته
- يتفاعل مسحوق البورون مع الماء المغلي ليكون $B_3O_3H_3$ ويصبح التفاعل شديداً جداً عند تسخين البورون الى حد الاحمرار .
- يتأكسد مسحوق البورون بواسطة بيروكسيد الهيدروجين المركز أو بواسطة خليط من (٣٠% بيروكسيد الهيدروجين و ٧٠% حامض النتريك) .
- يتفاعل البورون مع اكاسيد النحاس والرصاص والبزموث والحديد والكوبلت والقصدير ويختزل هذه الاكاسيد الى عناصرها الحرة .
- لا يتفاعل البورون مع هيدروكسيد الصوديوم المركز المغلي أو منصهر NaOH الى حد درجة حرارة (٥٠٠°م) الا انه يتفاعل ببطء عند درجة حرارة (٥٣٧°م) .
- يتفاعل البورون مع كبريتيد الهيدروجين عند درجة حرارة (١٥٠٠°م) ليكون B_2S_3 .

أهم مركبات البورون :-

(١) البوريدات :-

تحضر البوريدات بعدة طرق منها :-

أ- طريقة الاتحاد المباشر مع العنصر أو هدريده :-

$$Cr + nB \xrightarrow{1150^0 C} CrB_n$$

$$MH_{2x} + nB \longrightarrow MB_n xH_2$$

ب-اختزال أوكسيد ا لفلز مع البورون أو مزيج البورون والكاربون :-

$$Sc_2O_3 + 7B \xrightarrow{1800^0 C} 2ScB_2 + 3BO$$

ويتبخر أوكسيد البورون عند درجات الحرارة العالية تاركاً البوريد .

(٢) البورانات أو هيدريدات البورون :-

يكون البورون مع الهيدروجين سلسلة من المركبات المتطايرة تدعى البورونات . ان ثاني البوران (B_2H_6) Diboranes هو أبسطها ويمكن تحضيره من تفاعل هدريد الصوديوم مع ثالث فلوريد البورون :-

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{180^0 C} B_2H_6 + 6NaF$$

$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiAlCl_4$$

عند تسخين ثاني البوران الى درجة حرارة بين (١٠٠-٢٥٠)°م يتحول الى العديد من البورانات:

$$B_2H_6 \xrightarrow{\Delta} B_4H_{10} + B_5H_9 + B_5H_{11} + B_6H_{10} + B_9H_{15} + B_{10}H_{14} + B_{10}H_{16}$$

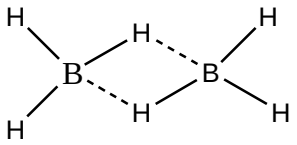
هنالك صيغتان للبورانات هي B_nH_{n+4} و B_nH_{n+6} وتكون المركبات من الصنف الاول هي الاكثر استقراراً .

تشتعل بلهب معظم البورانات آنياً في الهواء وتتحلل مائياً بسرعة الى حامض البوريك وتشذ عن هذه القاعدة B_9H_{15} و $B_{10}H_{14}$ اللذان يكونان مستقرين عند تعرضهما للهواء ويتحللان مائياً بصورة بطيئة .

تستخدم البورانات كوقود نظراً للطاقة العالية المتحررة عند تفاعلها مع الاوكسجين :-

$$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O \quad \Delta H = -517.6 \text{ Kcal/mole} \quad \ldots\ldots\ldots$$

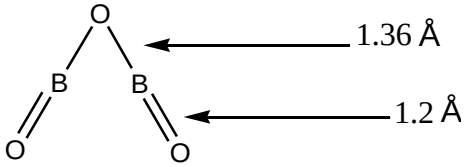
ان بنية البورانات الجزيئية والتآصر في متسلسلة البورانات فريد جداً ويمكن تبسيطه بان كل ذرة بورون ترتبط باربعة ذرات هيدروجين اثنان طرفية واثنان جسرية كما موضح بابسط البورانات :



(٣) مركبات البورون مع الاوكسجين :-

أولاً- اوكسيد البورون (Boron Oxide) :-

يوجد البورون في الطبيعة متحداً مع الاوكسجين ولا يوجد كعنصر حر أو متحداً مع عنصر آخر باستثناء الاوكسجين. ان الاوكسيد الاساسي للبورون هو أوكسيد البورون (B_2O_3) وهو من المركبات الصعبة التبلور ويتكون عند تسخين البورون في الهواء أو الاوكسجين الا انه يحضر عادةً من ازالة جزيئة الماء من حامض البوريك . في الحالة الزجاجية (الزجاج المستخدم في الافلام السينمائية) من المحتمل أن تكون البنية متكونة من شبكة منتظمة جزئياً من وحدات (BO_3) المثلثة وفيها تكون الحلقة السداسية $(BO)_3$ هي السائدة وعند درجات الحرارة العالية تبدأ البنية بفقدان انتظامها وتتكون مجاميع (-B=O) فوق درجة حرارة (٤٥٠)°م . وعند الدرجات الحرارية فوق (١٠٠٠)°م يتكون البخار من جزيئات (B_2O_3) الاحادية ذات البنية :



اما في الحالة البلورية فتتكون البنية من وحدات (BO_4) رباعية السطوح المشوهة .

يذيب أوكسيد البورون العديد من أكاسيد الفلزات عند صهرها معه لاعطاء زجاج البورات الملون (زجاج البورون الملون) ويختزل الى البورون غير النقي بواسطة العناصر القلوية أو المغنيسيوم أو الالمنيوم ويتفاعل مع هيدريد الكالسيوم لاعطاء (CaB_6) .

الشكل رقم (٦-٣) في الكتاب يوضح بعض تفاعلات البوران بصورة مختصرة .

يذوب أوكسيد البورون في الماء محرراً حرارة عالية ومعطياً محلول حامض البوريك $B(OH)_3$ وعند تفاعله مع بخار الماء يتكون حامض الميتا بوريك المتطاير :

$$B_2O_3(s) + H_2O(g) \longrightarrow 2HBO_2(g) \ldots\ldots\ldots - \Delta H = -47.6 Kcal/mol$$

$$B_2O_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2B(OH)_3(aq)$$

يستخدم أوكسيد البورون في صناعة زجاج سليكات البورون وذلك لقلة معاملها للتمدد الحراري وسهولة العمل بها كما انه يدخل في صناعة الادوات الزجاجية المختبرية المقاومة للحرارة Pyrex وذلك باضافته بنسبة (١٥ - ٢٠%) .

ثانياً- حامض البوريك $B(OH)_3$ {Boric Acid} :-

ويقسم الى عدة انواع :-

أ) حامض الاورثوبوريك $B(OH)_3$ وهو الحامض الاساس للبورون ويوجد في الخامات الطبيعية ويحضر من معاملة المحاليل المائية للبورات مع الحوامض المعدنية (حامض الكبريتيك) او باذابة اوكسيد البورون في الماء

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

تزداد قابلية ذوبان حامض الاورثوبوريك بالماء بصورة مفاجئة عند التسخين .

يعتبر حامض الاورثوبوريك من الحوامض الضعيفة الاحادية القاعدية فقط حيث يتقبل ايون الهيدروكسيل كما في المعادلة التالية :-

$$B(OH)_3 + 2H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + B(OH)_4^- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots PK = 9.25$$

ب) حامض الميتابوريك يمكن تحضيره بتسخين المحلول المائي لحامض الاورثوبوريك الى درجة حرارة (١٠٠)°م او اكثر حيث يفقد حامض الاورثوبوريك جزيئة ماء ليتحول الى حامض الميتابوريك **HBO_2** .

ج) حامض البيربوريك $\left[HOOB(OH)_3^-\right]$ (حامض البيروكسي بوريك) يتكون من تفاعل حامض البوريك مع بيروكسيد الهيدروجين . ومن الجدير بالذكر ان املاح العناصر القلوية للبيروكسي بوريك تكون عوامل مؤكسدة مهمة في مساحيق الغسيل .

-ثالثاً- البورات (Borates) :-

ان القاعدة الاساس في بنية بلورات بورات العناصر المختلفة هي الآتي :-

١- يتناسق البورون مع الاوكسجين في هذه المركبات بكل من المثلث المستوي BO_3 وبنية رباعي السطوح BO_4^- .

٢- تعرف البورات بوحدات بنية أحادية (ذرة بورون واحدة) أو ثنائية النواة أو ثلاثية أو رباعية أو خماسية النواة أو شبكة متعددة الاتجاهات وتشمل الزجاج .

٣- في متعدد البورات العالية تكون البنية الاساس هي حلقة من ستة اعضاء من ذرات البورون والاوكسجين المتناوبة . تحتوي الحلقة على ذرات بورون بتناسق رباعي السطوح .

٤- من الممكن التحام الحلقات مع بعضها عند ذرة بورون رباعية السطوح لتكوين متعدد الايون السالب المعقد .

والبورات هي املاح حامض البوريك وتوجد بصورة طبيعية وتكون عادة متميهة مثل بورات الصوديوم المائية $Na_2B_4O_7.10H_2O$ وبورات البوتاسيوم المائية $KB_5O_8.4H_2O$ ، ومن الممكن تحضير البورات اللامائية من صهر حامض البوريك مع اكاسيد الفلزات ، وتتبلور البورات المتميهة من محاليلها المائية .

(٤) البورازين $(-BH-NH-)_3$ Borazine :-

وهو مركب للبورون مع النتروجين وقد حضر لاول مرة على شكل سائل عديم اللون من تفاعل الامونيا مع ثاني البوران كما موضح في المعادلة :-

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \xrightarrow{(180-190)^0C} 2B_3N_3H_6 + 2H_2$$

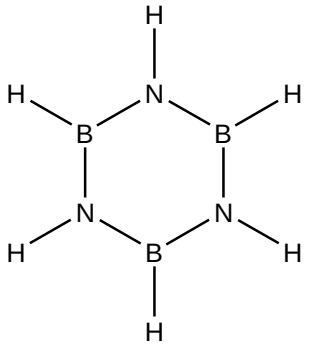
الا ان ناتج التفاعل (البورازين) قليل جداً وأحسن تحضير للبورازين هو من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع كلوريد الامونيوم :-

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

ويختزل ثالث كلوريد البورازين الى البورازين بواسطة بوروهدريد الليثيوم أو بوروهدريد الصوديوم

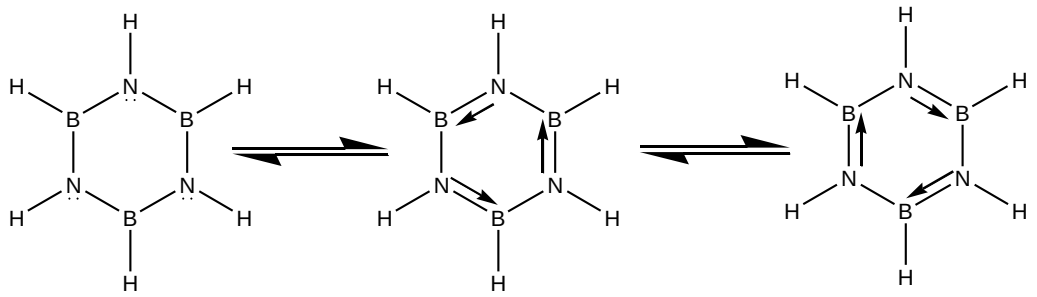
$$(-BCl-NH-)_3 + 3NaBH_4 \longrightarrow (-BH-NH-)_3 + \frac{3}{2}B_2H_6 + 3NaCl$$

ان بنية جزيئة البورازين تتكون من حلقة سداسية مستوية ذات مجاميع BH و NH المتناوبة وبشكل هندسي مشابه لجزيئة البنزين C_6H_6 :



B-N = 1.44 Å

ان طول الآصرة B=N هي ١,٣٦ انكستروم و الآصرة B–N هي ١,٥٤ انكستروم بينما طول الآصرة في البورازين هي ١,٤٤ انكستروم وهذا يدل على ان هنالك حالة رنين (resonance) في حلقة البورازين مشابهة لتلك في البنزين العضوي C_6H_6 كما ان البنزين والبورازين يتشابهان في بعض الخواص الفيزياوية لذلك يدعى البورازين بالبنزين اللاعضوي :-



وقد اقترحت بنية كيكول لهذه الجزيئة باستخدام الاوربتال الفارغ للبورون وزوج الالكترونات غير المتآصر للنتروجين .....

(٥) هاليدات البورون :-

ثالث فلوريد البورون :- يحتل ثالث فلوريد البورون أهمية صناعية كبيرة تميزه عن بقية عاليدات البورون كونه عامل مساعد في الكثير من العمليات الصناعية على هذا الاساس احتلت عملية تحضيره اهتمام خاص وبكميات كبيرة .

يحضر ثالث فلوريد البورون على مرحلتين :-

$$Na_2B_4O_7 + 12HF \longrightarrow Na_2O(BF_3)_4 + 6H_2O \quad \ldots\ldots(1)$$

$$Na_2O(BF_3)_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 4BF_3 + 2NaHSO_4 + H_2O \quad \ldots\ldots(2)$$

ثالث كلوريد البورون :- يحضر من تفاعل الكاربون والكلور مع أوكسيد البورون عند درجات حرارية أعلى من (٥٠٠)°م :-

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 6CO + 2BCl_3$$

ثالث بروميد البورون :- يحضر بطريقة الكلوريد نفسها اعلاه .

ثالث يوديد البورون :- اما ثالث يوديد البورون فيحضر من تفاعل بوروهدريد الليثيوم مع اليود عند درجة حرارة ٢٠٠°م وكما موضح بالمعادلة التالية:-

$$LiBH_4 + 3I_2 \longrightarrow BI_3 + LiI + 2HI + H_2$$

تمتاز هاليدات البورون بكونها حوامض لويس لوجود اوربيتال فارغ في البورون قابل على تقبل المزدوج الالكتروني من قواعد لويس وتزداد حامضية هاليد البورون بزيادة العدد الذري للهالوجين.

ان بنية هاليدات البورون مثلثة مستوية وتهجين البورون يكون sp^2 ويبقى أوربتال $2p_z$ فارغ وطول الآصرة المتكونة بين البورون والهاليد تكون معتمدة بشكل أساسي على نوع الهاليد كما موضح بالجدول

نوع التآصر	B–F	B–Cl	B–Br	B–I
طول الآصرة Å	1.52	1.87	2.02	2.21

تكوَن ثالث هاليدات البورون معقدات مع جزيئات ذات مزدوجات الكترونية غير آصرية كما ان لهذه المعقدات درجات من الاستقرارية حيث يمكن تقطير معقد ثالث فلوريد البورون مع البريدين (عند ٣٠٠°م) بدون ان يتفكك هذا المعقد بينما يكون معقد ثالث فلوريد البورون مع كلوريد الكاربونيل (Cl_2COBF_3) مستقراً في الحالة الصلبة والسائلة ويتفكك في الحالة الغازية الى مكوناته .

وهنالك العديد من معقدات ثالث فلوريد البورون المستقرة مثل

$BF_3.NH_3$	$BF_3.ROH$	$BF_2.2ROH$
$BF_3.2NH_3$	$BF_3.3NH_3$	$BF_3.4NH_3$