جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثانية
المادة: الكيمياء اللاعضوية

عنوان المحاضرة: عناصر المجموعة الثالثة (عناصر مجموعة البورون)

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

عناصر المجموعة الثالثة (عناصر مجموعة البورون)

التركيب الالكتروني :

إن الدقة الشديدة في البنية الإلكترونية لعناصر هذه الزمرة تظهر بوجود عنصرين خاصين هما البورون (B) والألمنيوم (Al) ينتهيان بالتركيب الإلكتروني ns^2np^1 وجود عائلة ثانوية تنتهي بالتركيب $ns^2\ np^1$ كما يتضح من الجدول التالي :

Element		Electranic Configuration	Oxidn state	Coordn No
Boron	B	{He} $2s^2$ $2p^1$	III	3,4
Aluminum	AI	{Ne} $3s^2$, $3p^1$	(I) III	3,4,6
Gallium	Ga	$3d^{10}$ $4s^2$, $4p^1$	I III	3 ,(4),6
Indium	In	$4d^{10}$ $5s^2$,$5p^1$	I III	3,(4),6
Thallium	Tl	$4f^{14}$ 5 d^{10} $6s^2$,$6p^1$	I III	3 6

1. هاليدات البورون والسليكون (باستثناء BF_3) تتحلل تحللاً مائياً بسهولة غير ان هاليدات الالمنيوم وهي مركبات صلبة تتحلل تحللاً مائياً جزئياً.
2. هيدريدات البورون والسليكون مركبات تساهمية متطايرة تشتعل ذاتياً في الهواء وتتحلل تحللاً مباشراً غير ان هيدريد الالمنيوم مركب بوليمري صيغته العامة $(AlH_3)_x$.
3. لأوكسيدي البورون B_2O_3 والسليكون SiO_2 صفات حامضية اما اوكسيد الالمنيوم فله صفات امفوتيرية.
4. البورون والسليكون لا يحرران الهيدروجين من الحوامض غير انهما يتفاعلان من القواعد لتحرير الهيدروجين وتكوين البورات او السليكات.
5. لا يوجد البورون بشكل ايون موجب B^{+3} في مركباته كما لا يوجد السليكون بشكل Si^{+4} وانما يبلغان حالتي تأكسدهما بتكوين مركبات تساهمية.

البورون:

يشكل البورون حوالي $3*10^{-4}$ من قشرة الارض وهو لا يوجد بصورة حرة في الطبيعة وخاماته الرئيسية هي البورات وتوجد بصيغ مختلفة مثل $Na_2B_4O_7.4H_2O$ تكتنف عملية تحضير البورون صعوبة كبيرة وذلك لان درجة انصهاره عالية ، ومن طرق تحضيره تسخين ثلاثي اوكسيد البورون مع مسحوق المغنيسيوم او مع مادة مختزلة اخرى:

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

كما يحضر باختزال فلوروبورات البوتاسيوم بواسطة البوتاسيوم:

$$KBF_4 + 3K \longrightarrow B + 4KF$$

اما بحالته النقية المتبلورة فيحصل عليه من اختزال ثلاثي بروميد البورون بواسطة الهيدروجين وذلك بامرار مزيج منها فوق سلك التنكستن الى 1500^{o}:

$$2BBr_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6HBr$$

تعزى فعالية البورون الكيميائية بصورة رئيسية الى صغر حجم ذرته وارتفاع جهد تأينها وان ربط هذين العاملين بعامل تشابه كهروسالبية الكاربون والهيدروجين ادى الى ظهور كيمياء واسعة للبورون. ان التركيب الالكتروني للبورون $2s^2\ 2p^1$ يحتم تكوينه لحالة التأكسد 3+ بصورة عامة في جميع مركباته ولا يحبذ تكوين حالة التأكسد 1+ التي تزداد اهميتها تدريجياً بسبب تناقص جهد التأين لدى عناصر مجموعته. ان توفر ثلاث الكترونات في مدار التكافؤ الذي يتألف من اربع اوربيتالات يمنح البورون مجموعة من الصفات الاخرى وهي:

1. يسلك سلوك حامض لويس بتقبله زوجاً من الالكترونات .
2. يكون اواصر متعددة المركز بسبب نقصه الالكتروني.
3. يصبح ذا الفة شديدة نحو الاوكسجين ، وهذه الصفة تعتبر الاساس في تكوين مركبات كثيرة جداً كالبورات والمركبات المشتقة منها.

مركبات البورون:

1. **البـوريدات:** وتشكل مجموعة مهمة من المركبات ثنائية العنصر يبلغ عددها حوالي 200 مركباً ذات اشكال متعددة يوجد العنصران فيها بنسب متفاوته، كما توجد بوريدات ثلاثية العنصر وهذه اكثر تعقيداً اذ يشترك فيها اكثر من عنصر واحد من البورون يتراوح تركيبها بين $MB_5 - MB_{100}$. وتحضر كالآتي:

❖ الاتحاد المباشر بين العناصر:

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

$$Cr + nB \xrightarrow{1150^\circ} CrB_n$$

❖ اختزال اوكسيد الفلز بواسطة البورون او البورون والكاربون:

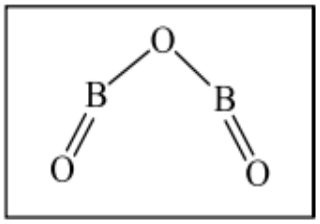
$$Sc_2O_3 + 7B \xrightarrow{1800^\circ} 2ScB_2 + 3BO$$

$$MO + 3B_2O_3 + 10C \xrightarrow{2000^\circ} MB_6 + 10CO$$

2. **المركبات الاوكسجينية للبورون:** يوجد البورون في الطبيعة بشكل مركب الاوكسو ولا يوجد مطلقاً بصورة حرة او متحداً مع اي عنصر آخر غير الاوكسجين. وتعد كيمياء البورون مع الاوكسجين من اقدم فروع كيمياء البورون واكثرها تعقيداً. يبنى تركيب هذه المركبات على الوحدات BO_4. ان الاوكسيد الرئيسي للبورون هو ثالث اوكسيد البورون B_2O_3 والذي يتكون عند تسخينه البورون في الهواء او الاوكسجين ، كما يحضر بإزالة الماء من حامض البوريك.

$$2H_3BO_4 \xrightarrow{-H_2O} 2HBO_2 \xrightarrow{-H_2O} B_2O_3$$

دلت دراسات الاطياف تحت الحمراء ودراسة الحيود الالكتروني ان جزيئة اوكسيد البورون تتخذ الشكل التالي:



ان ثالث اوكسيد البورون حامضي التأثير كلياً . ومنصهره ذو قابلية على اذابة اغلب الاكاسيد الفلزية لتكوين الزجاج المحتوي على البورات والتي تتصف انواع منها بالوان مميزة. تستطيع العناصر القلوية وكذلك Mg, Al ان تختزل B_2O_3 الى عنصر البورون غير النقي. اما الكاربون فلا يستطيع اختزال هذا الاوكسيد وحتى في الدرجات الحرارية العالية (اذ يتكون كاربيد البورون عند هذه الظروف).

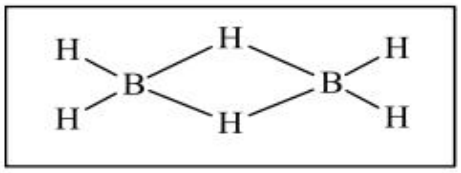
3. هيدريدات البورون(البورينات): يكون البورون سلسلة من الهدريدات والتي تسمى بورينات. واضافة الى البورينات التساهمية يتفرع منها هيدريدات سالبة الشحنة ايونية تقع في ثلاث مجموعات:

أ- **الايونات ذات الصيغة $B_nH_n^{-2}$** والتي امكن تشخيصها ومن الامثلة عليها $B_6H_6^{-2}$ ان تركيب هذه الايونات يشابه تركيب البورينات الجزيئية وكذلك الحال بالنسبة الى التآصر الكيميائي فيها. تتطلب كيمياء هذه الايونات ان تكون الالكترونات فيها غير موضعية الى حدٍ كبير يمكن مقارنته بلا موضعية الالكترونات في المركبات الاروماتية .

ب- ايونات سالبة مشتقة تركيبياً او كيميائياً من بورينات افتراضية او معروفة وذلك بسحب بروتون H^+ منها او اضافة ايون هيدريد اليها ومن امثلة هذه الايونات BH_4^-.

ت- ايونات سالبة مشتقة من وحدات لهيدريدات البورون المرتبطة ببعضها ، ومن امثلة هذه الايونات السالبة $B_{18}H_{21}^-$.

من الامثلة على البورينات ثنائي البورون B_2H_6: وهو غاز عديم اللون ونظراً لوجوده في الحالة الغازية فقد امكن دراسته بصورة موسعة بوساطة كثير من الطرق الفيزيائية.



تمت دراسة تحضير B_2H_6 بصورة موسعة جداً لأهميته الخاصة بإعتباره المادة الاولية لتحضير هيدريدات البورون المتعددة الاخرى ، وتعتمد طريقة التحضير على كمية المادة المطلوبة كما تعتمد على درجة نقاوة المركب المراد تحضيره ، وتوجد على الاقل ستة طرق عامة لتحضيره منها:

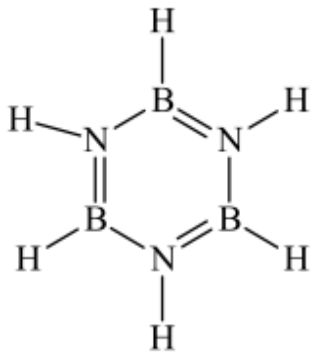
$$BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 1/2\ B_2H_6 + 3HCl$$
$$R_3B + 3H_2 \longrightarrow 1/2 B_2H_6 + 3RH$$

4. مركبات البورون مع النتروجين: يكون البورون مركبات عدة مع عدد من العناصر الاخرى مثل S, Se, P, As. N اما مركباته مع النتروجين فتسمى ***البورازينات***.

تمثل **البورازينات** اكبر واوسع اصناف المركبات التي يكونها B مع N . وقد امكن فصل البوروزينات —B(H)—N(H)— في بادئ الامر كسائل عديم اللون من مزيج ناتج من تفاعل ثنائي البورون مع الامونيا:

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \xrightarrow{180\text{-}190^{\circ}} 2B_3N_3H_6 + 12H_2$$

وجزيئة البورازين او البورازول يشكل حلقة سداسية كحلقة البنزين مستوية تحتوي على ذرات متعاقبة من البورون والنتروجين:



والبورازين ذو صفات فيزيائية وكيميائية مشابهة للبنزين ويسمى البورازين بسبب هذا التشابه **بالبنزين اللاعضوي** وتعطى لجزيئته صيغ الرنين المشابهة لصيغ رنين البنزين.