الباب الثانى والعشرون

فلزات المجموعة الثالثة الرئيسية

البورون ، الألومنيوم ، الجاليوم ، الأنديوم ، الثاليوم

تشتمل المجموعة الثالثة الأساسية من الترتيب الدورى على عناصر البورون والالومنيوم والجاليوم والأنديوم والثاليوم . فالبورون لافلز ، والالومنيوم فلز منتشر انتشاراً واسعاً فى الطبيعة على عكس الجاليوم والأنديوم والثاليوم . وتحتوى جميع عناصر المجموعة الثالثة الأساسية على ثلاث اليكترونات فى الدار الخارجى لذراتها ولذلك فهى ثلاثية التكافؤ ، وهى تعطى فيما عدا البورون والألومنيوم تكافؤات أخرى غير التكافؤ الثلاثى .

الامنيوم لو Aluminium

تاريخه : كان فوهلر Wöhler أول من حضر الالومنيوم باختزال الكلوريد بواسطة فلز البوتاسيوم . ثم حضره دوفيل Deville باستخدام الصوديوم . وقد حضره بنزن Bunzen بالتحليل الإليكتروليتى لمصهور كلوريد الالومنيوم ولكنه يحضر الآن بطريقة هل Hall .

وجود الالومنيوم وتصنيعه :

يعتبر الألومنيوم أوسع الفلزات انتشاراً وثالث العناصر فى القشرة الأرضية ، وهو لايوجد فى الطبيعة على الحالة الفلزية ، نظراً لنشاطه بل يوجد على هيئة البوكسيت $Al_2O_3\ 2H_2O$ أو الكريوليت Na_3AlF_6 أو الأكسيد اللامائى المسمى بالكورندم أو الروبى أو السفير . كما يدخل فى تركيب الطين والفلورسبار على هيئة ألومينوسليكات .

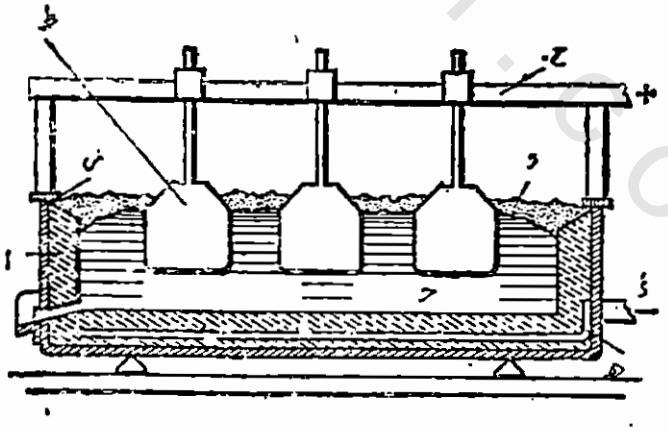
ويحضر الألومنيوم من البوكسيت اوالكريوليت . وتشتمل الطريقة على تنقية البوكسيت بتجفيفه ثم سحقه وتسخينه مع هيدروكسيد الصوديوم بواسطة البخار المضغوط ، فيتحول أكسيد الألومنيوم إلى ألومينات الصوديوم ، وتتبقى أكاسيد الحديد والسليكون .

$$Al_2O_3\ 2H_2O + 2OH^- + H_2O \rightarrow 2(Al(OH)_4)^-$$

وبعد ترشيح أكسيد الحديد والسليكا يرسب هيدروكسيد الألومنيوم بتميؤ الالومينات ، التى يمكن إسراعها بغلى المحلول وتهويته . ثم يورى هيدروكسيد الالومنيوم إلى الاكسيد الذى يذاب فى الكريوليت المصهور . وعند تحليل هذا المحلول كهربائياً (شكل ٦٨) ينفصل الألومنيوم على المهبط ويتصاعد الأكسجين على المصعد .

$$2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2$$

وكلما سحب الألومنيوم المصهور ، أضيفت كمية جديدة من الأكسيد إلى الإلكتروليت المنصهر ، ويتآكل المصعد بواسطة الأكسجين متحولا إلى

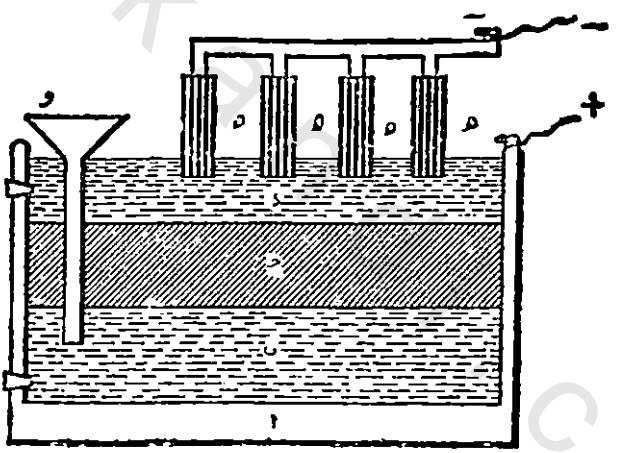


(شكل ٦٨)

(ا) بطانة من الكربون (مهبط) (ح) فلز مصهور (د) المهبط (هـ) لوح النجمع (و) قشرة متجمدة من الإليكتروليت واكسيد الألومنيوم (ز) عازل كهربائى (ح) عمود تروللى (ط) مصعد من الكربون

اول وثانى اكسيد الكربون . ويستخدم الآن بدلا من الكريوليت مخلوط مكون من فلوريد الالومنيوم والصوديوم والكالسيوم $2AlF_3 . 6NaF.3CaF_2$. وتبلغ نقاوة الألومنيوم المحضر بالتحليل الكهربائى ٩٩٪ ، ويحتوى على شوائب مثل أكاسيد النحاس والحديد والسليكون والألومنيوم .

ويمكن تحضير ألومنيوم نقاوته ٩٩٫٩٪ بطريقة هوبس (شكل ٩) Hoopec. وتتكون الخلية من ثلاثة طيقات منصهرة ، تتكون الطبقة العليا من



(شكل ٦٩)

(ا) قاع الخلية المتصل بالمصعد (ب) السبيكة غير النقية (جـ) اليكتروليت من الفلوريدات المصهورة (د) طبقة من الألومنيوم غير النقى (هـ) للهابط (و) قمع لادخال الألومنيوم غير النقى

مصهور الألومنيوم النقى وتستخدم كمهبط . والطبقة المتوسطة مخلوط منصهر من فلوريدات الكالسيوم والألومنيوم والصوديوم ، ومشبعة تقريباً بأكسيد

الألومنيوم . وتكون كثافة الطبقات بحيث تظل منفصلة أثناء عملية التحليل. أما الطبقة السفلى فهي تتكون من الألومنيوم غير النقي وتستخدم كمصعد . وعندما يحدث التحليل الإليكتروليتي يذوب الفلز من طبقة المصعد على هيئة أيون Al^{+++} تاركا في هذه الطبقة شوائب النحاس والحديد والسليكون لأنها لا تتأكسد تحت هذه الظروف . ومن الإليكتروليت يختزل أيون الألومنيوم على المهبط . وفي أثناء العملية يسحب الألومنيوم النقي من الطبقة العليا ، ويضاف ألومنيوم غير نقي إلى الطبقة السفلى بواسطة قمع مبطن بالكربون .

خواص الالومنيوم واستخداماته

يكون الألومنيوم حديث القطع ذا مظهر فضي، ولكنه يتأكسد سطحياً بسرعة والفلز خفيف جداً ، وقدرته على توصيل الكهرباء تبلغ ضعف قدرة النحاس على أساس التساوي في الوزن . وعلى الرغم من نشاط الألومنيوم النسبي ، فانه يتغطى بطبقة متماسكة من الأكسيد تمنع استمرار التآكل بواسطة الجو . وإذا سخن الفلز دقيق السحق فانه يشتعل في الهواء بضوء وهاج . ولا يتفاعل مع الماء نتيجة لتكوين طبقة الأكسيد ، ويذوب بسهولة في حمض الهيدروكلوريك والكبريتيك ولكنه يصبح خاملا بتأثير حمض النتريك . ويذوب الالمنيوم في القلويات المركزة مكونا ألومينات ويتصاعد الهيدروجين ، وذلك نتيجة لخواص هيدروكسيد الالومنيوم المترددة . ويتفاعل الالومنيوم عند درجة الحرارة المرتفعة مع الهالوجينات والنتروجين والكربون والكبريت .

ويستخدم الالومنيوم نظراً لخفته وتوصيله للحرارة ولضعف تآكله في صناعة أدوات الطبخ . كما يستخدم في صناعة الطائرات وفي صناعة أسلاك

الإرسال الكهربائى وللتغليف وهو أحسن المواد العاكسة للحرارة والضوء حتى الاشعة فوق البنفسجية ، ولهذا السبب يستخدم فى صناعة المرايا فى التلسكوبات العاكسة .

ويدخل الالومنيوم فى عمل السبائك الهامة مثل سبيكه الديورالومين المكونة من الالومنيوم والنحاس والمنجنيز والمغنسيوم وعلى الرغم من خفتها فهى فى صلابة الحديد وتدخل فى صناعة الطائرات ، وبرونز الالومنيوم التى تحتوى سبائكه على النحاس وأحياناً على بعض من السليكون والمنجنيز والحديد والنيكل والزنك يقاوم التآكل .

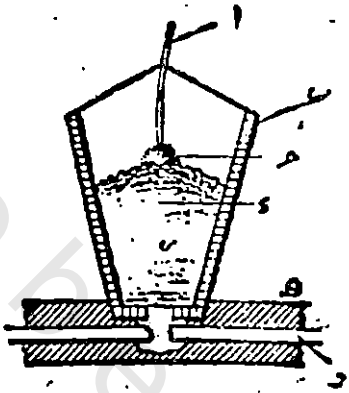
ويمكن تحضير سبيكة من الحديد والألومنيوم والنيكل والكوبلت تستطيع أن ترفع قدر وزنها ٤٠٠٠ مرة بضغط للكونات القلزية المسحوقة عند درجة تقل عن درجات الانصهار .

تفاعل الثرميت : Thermite reaction

عندما يشعل مخلوط من الألومنيوم المسحوق بواسطة شريط من المغنسيوم يحدث تفاعل طارد للحرارة هو :

$$2\,Al + Fe_2O_3 \rightarrow 3\,Fe + Al_2O_3$$

ويعرف هذا التفاعل بتفاعل جولد شمت Goldschmidt وترتفع درجة الحرارة إلى ٣٠٠٠° م تقريباً فينصهر كل من أكسيد الألومنيوم والحديد . وتستخدم هذه الطريقة فى لحام القطع الكبيرة من الحديد والصلب (شكل ٧٠) ، وقد استخدمت قنابل الثرميت فى إشعال الحرائق



(ا) شريط من المغنسيوم
(ب) محول
(ج) مسحوق الإشعال
(د) مخلوط الثرميت (اكسيد حديديك ومسحوق الومنيوم)
(هـ) قالب من الطين
(و) القضيب المكسور

(شكل ٧٠) اللحام بالثرميت

فى الحرب العالمية الثانية لأن التفاعل لا يسهل إيقافه بسهوله بالماء. ويستخدم التفاعل فى تحضير بعض الفلزات مثل المنجنيز والكروم والمولبدينوم والتنجستين للحصول على سبائك خالية من الكربون.

اكسيد الالومنيوم

يوجد أكسيد الألومنيوم فى الطبيعة على هيئة أكسيد يسمى بالكورندم يستخدم فى السحق والتلميع. والصنفرة مخلوط من أكسيد الألومنيوم والحديديك. وتتكون كثير من الأحجار الكريمة من أكسيد الألومنيوم ملونة ببعض المركبات الأخرى. ويستخدم أكسيد الألومنيوم اللامائى كعامل مجفف وحافز فى بعض التفاعلات. وتغطى الأوانى المصنوعة من الألومنيوم بالتأكسد المصعدى بطبقة من الأكسيد فى حمام من حمض الكروميك أو الكبريتيك أو الاكساليك، وهذا السطح يمتص الأصباغ بسهولة معطياً ألواناً جميلة.

هيدروكسيد الالومنيوم:

إذا أضيف هيدروكسيد قلى إلى ملح ألومنيوم حدث راسب جيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم.

كما أن محاليل الكبريتيدات وكربونات الأقلاء ترسب هيدروكسيد الالومنيوم لأنها تحتوى على كمية كبيرة من أيونات الهيدروكسيد تكفى للوصول إلى حاصل الإذابة لهيدروكسيد الألومنيوم فيرسب .

وهيدروكسيد الألومنيوم متردد يذوب فى كل من الأحماض والقواعد.

$$Al(OH)^-_4 \rightleftharpoons OH^- + Al(OH)_3$$
$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{+++} + 3\,H_2O$$

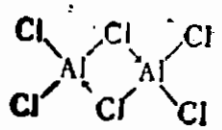
وإذا سخن الهيدروكسيد إلى درجة أعلا من ٨٥٠° م تكون أكسيد الألومنيوم الذى لا يذوب فى الاحماض والقواعد . ولكن الاكاسيد الناتجة عند درجة تقل عن ٦٠٠° م تذوب فى هذه الكواشف .

ويستخدم هيدروكيسيد الالومنيوم فى تثبيت الصبغات على الأقمشة ، فالقماش المغموس فى محلول ساخن من خلات الالومنيوم يتخللها هيدروكسيد الالومنيوم الناتج من تميؤ الملح . وإذا حدث الترسيب فى وجود صبغة فان الراسب يكون ملوناً . ويمتص هيدروكسيد الالومنيوم الصبغة ويثبتها على سطح القماش ويسمى هيدروكسيد الالومنيوم بالمثبت ويسمى الناتج الملون « بالبركة Lake » . ويستخدم هيدروكسيد الالومنيوم فى تنقية الماء ، لأنه يحمل معه المواد المعلقة فى الماء ، ولهذا الغرض يحضر عادة بتأثير الجير على كبريتات الالومنيوم .

كلوريد الالومنيوم :

كلوريد الالومنيوم مادة صلبة بيضاء متبلوره تتسامى عند ١٨٣° م وتذوب فى المذيبات العضوية . وقد بينت قياسات الكثافة أنه يتكون فى الحالة البخارية من جزيئات مزدوجة ، صيغتها لو$_2$كل$_6$. ففى هذه الجزيئات ترتبط ذرة الألومنيوم بأربعة ذرات من الكلور ، وترتبط ذرتان من ذرات

الكلور كل بذرتين من ذرات الألومنيوم كما هو موضح بالشكل التالى :



ويحدث ارتباط جزيئين من لوكل $Al\ Cl_3$ بأن تعطى إحدى ذرات الكلور فى أحد الجزيئات اليكترونين إلى ذرة الالومنيوم فى الجزىء الآخر. وبذلك يتكون لدينا رابطتا كلور، وتحتوى كل ذرة ألومنيوم على ٨ اليكترونات فى مدارها الخارجى . وقد بينت دراسات الأشعة السينية أن الجزيئات المزدوجة لا توجد فى الحالة الصلبة .

ويمكن تحضير كلوريد الألومنيوم بتفاعل الكلور مع الألومنيوم أو بتأثير الكلور على مخلوط من البوكسيت والكربون .

ويستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائى كحافز فى كثير من التفاعلات العضوية كما يحدث فى تحضير الجاسولين بطريقة التكسير cracking . وإذا عولج هيدروكسيد الألومنيوم بحمض الهيدروكلوريك وبخر المحلول تكونت بلورات سداسية الهيدرات ، وإذا سخن الملح يحدث التميؤ تبعاً للمعادلة :

$$2AlCl_3.\ 6H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HCl + 3H_2O$$

كبريتات الالومنيوم :

تحضر كبريتات الألومنيوم $Al_2(SO_4)_3.\ 18H_2O$ بمعالجة البوكسيت أو الطين بحمض الكبريتيك المركز ، وفصل حمض الميتاسيليسيك بالترشيح :

$$Al_2Si_2(OH)_4 + 6H^+ + 3(SO_4^{--}) \rightarrow$$
$$2H_2SiO_3 + 2Al^{+++} + (3SO_4^{--}) + 3H_2O$$

وكبريتات الألومنيوم أرخص أملاح الألومنيوم وتستخدم كمصدر هيدروكسيد الألومنيوم المستخدم فى تنقية الماء وفى تثبيت الصباغة ، وجعل القماش مانعاً لتخلل الماء water proof .

الشب :

إذا مزجت كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم وركز المحلول بالتبخير تكونت بلورات من الشب الألومنيومى . ويرمز له عادة بالرمز $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ وهو أشهر الأملاح المزدوجة المعروفة بالشب . وقد يكون الأيون أحادى التكافؤ فى الشب أيون فلز قلى أو فضة أو أمونيوم ، أما الأيون ثلاثى التكافؤ ، فأيون الألومنيوم أو الكروم أو المنجنيز الثلاثى .

وقد يحل أيون السيلينات محل أيون الكبريتات ، فيوجد مثلا ، شب الامنيوم $NH_4Al(SO_4)_2\ 12H_2O$ أو شب الحديديك الصوديومى $NaFe\ SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ أو شب الكروم البوتاسيومى $KCr(SO_4)_2\ 12H_2O$

وهذه الانواع من الشب كلها متشابهة بلورياً ولها نفس التركيب البلورى.

خواص الالومنيوم ذات الاهمية التحليلية :

يتكون هيدروكسيد الالومنيوم على هيئة راسب أبيض جيلاتينى عند معالجة محاليل الالومنيوم بمحلول النشادر المائى أو هيدركسيدات الاقلاء ، أو كربوناتها . ولا يذوب الراسب فى محلول النشادر ، ولكنه يذوب فى كثرة من القلوى مكوناً ألومينات . وتعطى صبغة الالومنيوم « حمض أورين ثلاثى الكربوكسليك » بركة حمراء مع هيدروكسيد الالومنيوم تستخدم كاختبار هام لايونات الالومنيوم .