

## عنصرهای گروه IIIA

عنصرهای گروه سوم اصلی (IIIA) شامل بور، آلومینیم، گالیم، ایندیم و تالیوم است. آرایش

الکترونی لایه ظرفیت این عنصرها  $ns^2np^1$  است. پاره‌ای از ویژگیهای فیزیکی این عنصرها در جدول 1

داده شده است.

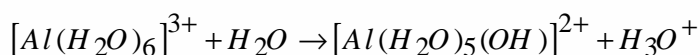
### خواص شیمیایی

به طور کلی عنصرهای اصلی این گروه به علت داشتن پتانسیل یونی نسبتاً زیاد (به ویژه

آلومینیم)، تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس  $[MX_4]^-$  چهاروجهی با یونهای هالید،  $OH^-$  و  $H^-$

دارند. مانند  $Al(OH)_4^-, BF_4^-, AlCl_4^-$  و... افزون بر آن، کاتیون آبپوش شده آنها به شدت هیدرولیز

شده و محیط را اسیدی می‌کند. برای مثال:



بور برخلاف عنصرهای دیگر این گروه، تمایل زیادی به دimer شدن برای مثال، در  $B_2Cl_4$  و یا

تشکیل ترکیبهای قفسی ( $B_{12}$ ) دارد. اکسید و هیدروکسید بور،  $B_2O_3$ ،  $B(OH)_3$ ، خاصیت اسیدی،

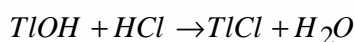
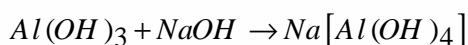
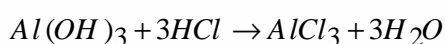
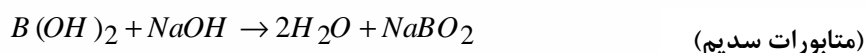
اکسید و هیدروکسید آلومینیم و گالیم خصلت آمفوتری، ولی اکسید و هیدروکسیدهای ایندیم و تالیوم

خصلت بازی دارند.

جدول ۱: پاره‌ای از ویژگی‌های فیزیکی عنصرهای گروه IIIA

تالیوم	ایندیوم	گالیوم	آلومینیوم	بور	نماد شیمیایی
Tl	In	Ga	Al	B	
49	31	13	5		عدد اتمی
81					
157	29/8	660	2080		دمای ذوب ( $^{\circ}C$ )
303/5					
2080	2203	2517	3865		دمای جوش ( $^{\circ}C$ )
1457					
7/29	5/90	2/70	2/46		چگالی ( $g/cm^3$ )
11/85					
1/67	1/34	1/43	0/85		شعاع اتمی ( $\overset{0}{A}$ )
1/70					
0/81	0/76	0/50	-		شعاع یون $\overset{0}{(A)X}^{3+}$
0/95					
1/49	1/82	1/47	2/01		الکترونگاتیوی (مقیاس پاولینگ)
1/44					
-0/34	-0/53	-1/67	-0/89		پتانسیل الکترودی استاندارد (V)
-0/34					
					$M^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow M(s)$
589	558	579	578	801	انرژی نخستین یونش (kJ/mol)

					$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}$
1820	1979	1816	2426		انرژی دومین یونش (kJ/mol)
1970					
					$M^{+}(g) \rightarrow M^{2+}(g) + e^{-}$
2877	2704	2962	2744	3659	انرژی سومین یونش (kJ/mol)
					$M^{2+}(g) \rightarrow M^{3+}(g) + e^{-}$



علت تفاوت کلی و اساسی بور با عنصرهای همگروه خود در این است که شعاع آن نسبتاً کوچک

و پتانسیل یونی آن بسیار زیاد است و قدرت قطبی کنندگی و تمایل زیادی به تشکیل پیوند کوالانسی

دارد. به طوری که کاتیون مجزای  $B^{3+}$  (یعنی ترکیبهای یونی) برای آن نمی توان قائل شد. البته

آلومینیم نیز (مانند برلییم) تا حدی تمایل به تشکیل پیوندهای کوالانسی دارد. برای مثال، کلرید

آلومینیم ترکیبی کوالانسی است که حتی در حالت مذاب جریان برق را عبور نمی دهد و تجزیه نمی شود.

از نظر اعداد اکسایش نیز بین عنصرهای این گروه تفاوتی وجود دارد. زیرا بور و آلومینیم تنها با عدد

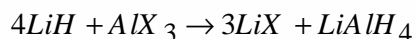
اکسایش +3 در ترکیبها شرکت می کنند. در صورتی که ترکیبهایی با عدد اکسایش +1 برای سه عنصر

دیگر شناخته شده است. البته عدد اکسایش +3 در مورد گالیم و ایندیم اهمیت بیشتری دارد ولی در

مورد تالیم، عدد اکسایش +1 پایداری و اهمیت بیشتری دارد. در گذشته علت این امر را به جفت الکترون بی اثر نسبت می دادند ولی امروزه این نظر رد شده است، زیرا مجموع انرژیهای دومین و سومین یونش برای مثال، در مورد تالیم کمتر است تا در مورد گالیم. از این رو، آن را به ضعیفتر شدن پیوند کوالانسی نسبت می دهند. برای مثال، در مورد کلرید گالیم، ایندیم و تالیم به ترتیب برابر 206، 242 و 152 کیلوکالری بر مول است.

به علت نقض قاعده هشتایی، ترکیبهای  $MX_3$  آنها اسید لوئیس قوی محسوب می شود. از این رو، نقش کاتالیزور را در بسیاری از واکنشهای الکتروفیلی در شیمی آلی و معدنی دارند (به ویژه  $AlCl_3, BF_3$  برای مثال، در نقش کاتالیزور فریدل - کرافتس) و تمایل زیاد به جذب آنیون و تشکیل کمپلکس  $[MX_4]^-$  دارند.

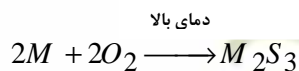
یون کمپلکس  $[AlH_4]^-$  به صورت نمک  $Li [AlH_4]$  به عنوان یکی از عوامل کاهنده قوی کاربرد دارد. و طبق واکنش زیر بدست می آید.

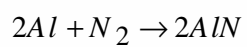


خلاصه ای از خواص شیمیایی این عناصرها (غیر از بور) عبارت است از:

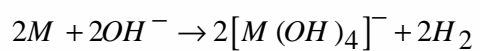


$Tl_2X, Tl$  نیز تشکیل می دهد.  $Te, Se$  نیز مانند گوگرد واکنش می دهند).





(  $InN, GaN$  به طور غیرمستقیم تهیه می شوند )



(تنها با  $Al, Ga$ )

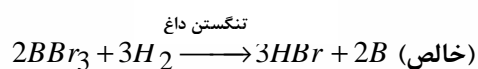
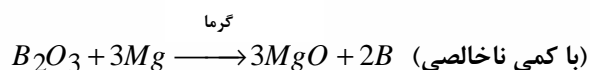
شبکه رشد = شبکه ملی مدارس ایران



Olympiad.ros hd.ir

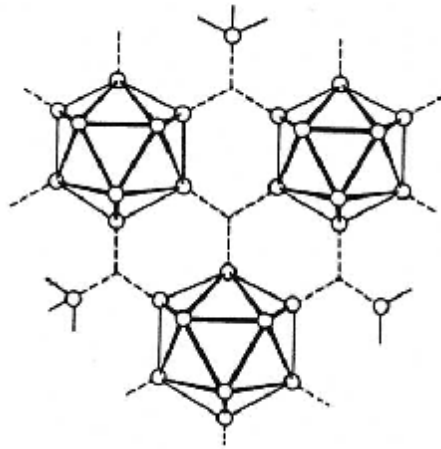
## بور

بور در طبیعت به صورت بوراتها وجود دارد که مهمترین آنها بوراکس ( $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$ ) و کرنیت ( $Na_2B_2O_7 \cdot 4H_2O$ ) است. چون دمای ذوب بور بسیار بالا است، تهیه آن دشوار است. معمولاً آن را از کاهش اکسید آن به وسیله منیزیم یا کاهش برمید آن به وسیله هیدروژن، به صورت بی‌شکل (فعالتر است) یا بلوری (کم‌اثرتر است) تهیه می‌کنند.



ساختار بلوری بور ( $a$  رومبوهدرال) شامل واحدهای بیست وجهی مثلثی تقریباً منتظم  $B_{12}$  مستقر در یک شبکه انباشته مکعبی (اندکی تغییر شکل یافته) است. این ساده‌ترین آلوتروپهای بلوری بور است. قسمتی از این ساختار بلوری در راستای عمود بر محور مرتبه 3 بلور، در شکل (A) نشان داده شده است. خط چینها، پیوندهای سه مرکزی دو الکترونی ( $3c, 2e$ ) با طول 2/025 آنگستروم را نشان می‌دهد که واحدهای  $B_{12}$  را به هم متصل می‌کنند. هر واحد  $B_{12}$  با 6 پیوند دو مرکزی دو الکترونی ( $2c, 2e$ ) با طول 1/71 آنگستروم (3 پیوند در بالا و 3 پیوند در پایین صفحه بلور با آرایش رومبوهدرال) پیوند دارد. فاصله B-B در هر واحد  $B_{12}$  بین 1/73 تا 1/79 آنگستروم تغییر می‌کند.



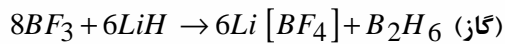


شکل (A): قسمتی از بور  $a$  - رومبوهدرال بور

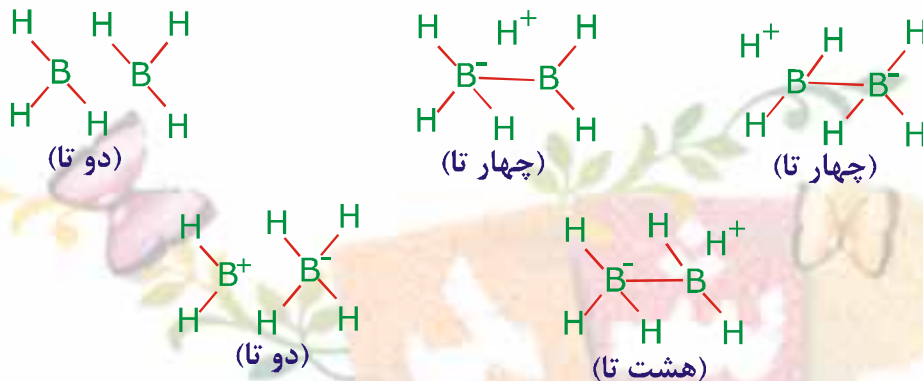
### ترکیبهای مهم بور

بورانها - دارای فرمول کلی  $B_nH_{(n+4)}$  (مانند بوران:  $B_2H_6$ ) یا  $B_nH_{n+6}$  (مانند تتراپوران:

$B_4H_{10}$ ) اند. دی بوران را می توان از واکنش  $BF_3$  با هیدرید لیتیم تهیه کرد:



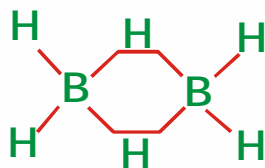
برای مولکول دی بوران، ساختاری رزونانسی مطابق شکل (B) می توان در نظر گرفت:



شکل (B) ساختارهای رزونانسی  $B_2H_6$

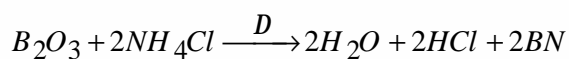
با در نظر گرفتن پیوند سه مرکزی دو الکترونی، ساختار واحد و ساده‌ای مطابق شکل (C)

برای  $B_2H_6$  می‌توان در نظر گرفت.



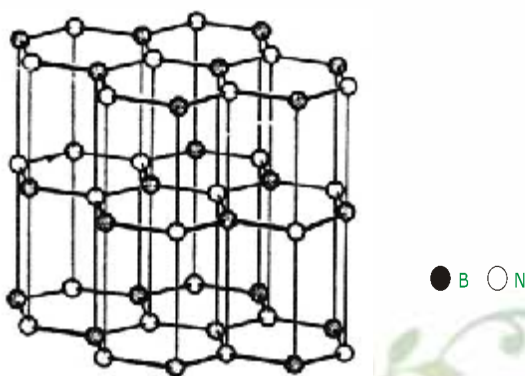
شکل (C): ساختار مولکول  $B_2H_6$

نیتريد بور (بوراژون: BN) - از واکنش اکسيد بور با کلريد آمونيم در گرما بدست می‌آيد:



نیتريد بور، دارای ساختار بلوری هگزاگونالی مطابق شکل (D) است. مانند گرافیت خاصیت نرم‌کنندگی

دارد. اما برخلاف گرافیت، سفید رنگ است و رسانای جریان برق نیست.

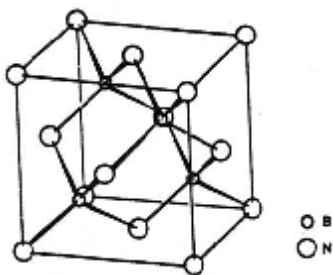


شکل (D): ساختار هگزاگونالی BN

نیتريد بور در دماهای بالا و تحت فشار، ساختار مکعبی (مانند الماس) مطابق شکل (E) پیدا

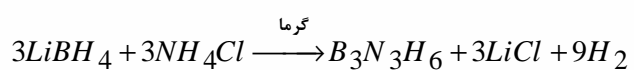
می‌کند و بسیار سخت می‌شود. از آن به عنوان ماده ساینده استفاده می‌شود.



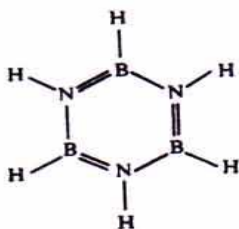


شکل (E): ساختار مکعبی BN

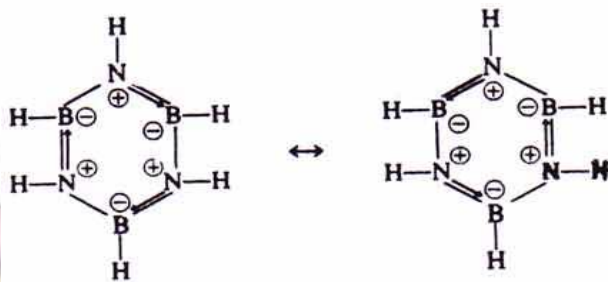
بورازین ( $B_3N_3H_6$ ) - از واکنش تتراهیدروبورات لیتیم با کلرید آمونیم در گرما بدست می آید



ساختاری شبیه بنزن دارد:



ساختارهای رزونانسی آن در شکل (F) نشان داده شده است.

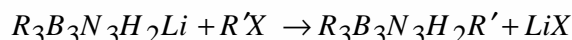
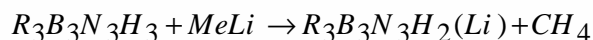


شکل (F): ساختارهای رزونانسی  $B_3N_3H_6$

خواص شیمیایی بورازین تحت تأثیر قطبی بودن پیوند  $B-N$  قرار دارد. گروههای نوکلئوفیل (باز لوئیس)

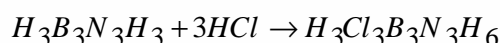
مانند  $MeLi$  به اتم  $B$  (اسید لوئیس) و گروههای الکتروفیل (اسید لوئیس) مانند  $BX$  به اتم  $N$ : (باز

لوئیس) حمله می کنند:



به همین علت، بورازین برخلاف بنزن تمایل به شرکت در واکنشهای افزایش با مولکولهای قطبی مانند

$HCl$  دارد:



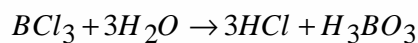
ترکیبهای سیرشده بورازین مشابه سیکلوهگزان هستند. از این نظر نیز بورازین با بنزن تفاوت دارد.

بورازین خالص بسیار ناپایدار است و در مقابل نور منفجر می شود.

آمونیاک کربوکسیل بوران ( $NH_3BH_2COOH$ )، مانند گلیسین ( $NH_2CH_2COOH$ ) دارای

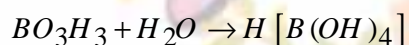
اهمیت بیولوژیکی است. در درمان غده های مغزی، کاهش دادن کلسترول خون مؤثر است.

اسید اورتوبوریک ( $BO_3H_3$ ) - از هیدرولیز  $BCl_3$  بدست می آید:

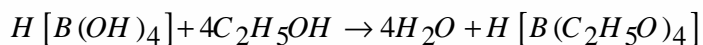


ماده جامد بلوری و بی رنگ است. مولکول آن ساختار مسطح مثلثی دارد. در آب حل می شود و محلول

آن خاصیت ضد عفونی کننده و خاصیت اسیدی ضعیف یک پروتونی دارد.



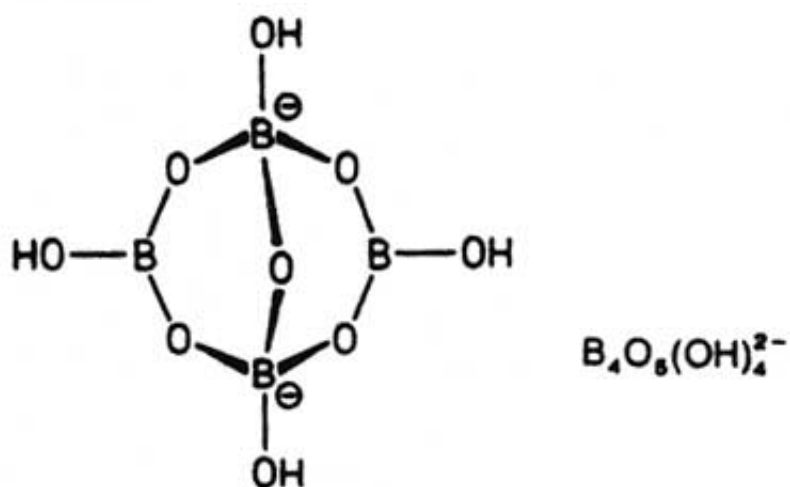
با افزودن الکل، خاصیت اسیدی آن افزایش می یابد (چرا؟)



اسید تتراپوریک ( $H_2B_4O_7$ ) - نمک سدیم آن  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  به نام بوراکس معروف

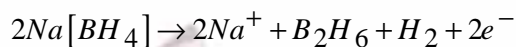
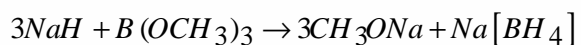
است. در واقع آن را باید به صورت  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$  در نظر گرفت. ساختار آنیون به

صورت زیر است:



تتراهیدروبورات سدیم ( $NaBH_4$ ) - جامدی بلوری و سفید رنگ محلول در آب است و به کندی

هیدرولیز می‌شود. آن را معمولاً از واکنش هیدرید سدیم با  $B(OCH_3)_3$  تهیه می‌کنند:



## آلومینیم:

آلومینیم - دومین عضو این گروه - فلزی است که در کشور ما تولید می‌شود و در میان عنصرهای فلزی هم‌گروه خود بیشترین اهمیت را دارد. آلومینیم به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود، اما ترکیبهای آن فراوان است. آلومینیم بعد از اکسیژن و سیلیسیم فراوانترین عنصر در پوسته زمین است. از این رو، به پاره‌ای از خواص و کاربردهای آلومینیم می‌پردازیم.

## پیوند در ترکیبهای آلومینیم

مهمترین کانی آلومینیم، بوکسیت است که آلومینیم اکسید آبوشیده،  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ، می‌باشد و برای تهیه فلز از این کانی استفاده می‌شود. چگالی بار (نسبت بار به شعاع) برای یون  $Al^{3+}$  به علت داشتن بار زیاد و کوچک بودن شعاع آن زیاد است. چگالی بار تعدادی از کاتیونها در جدول زیر داده شده است.

مقادیر بار، شعاع یونی و نسبت بار به شعاع (چگالی بار) چند کاتیون متداول

کاتیون	بار یون	شعاع یونی $(A^{\circ})$	نسبت بار به شعاع
$Na^{+}$	+1	0/95	1/05
$Mg^{2+}$	+2	0/70	2/86
$Al^{3+}$	+3	0/50	6/00
$Zn^{2+}$	+2	0/74	2/70

آنیونها و کاتیونها را به صورت گویهای کروی در نظر می‌گیریم بطوریکه می‌دانید الکترونها اعم از اینکه پیوندی باشند یا به صورت زوج تنها، پیوسته در فضایی که در اختیار دارند در حرکتند و اغلب، الکترونها را به صورت ابری با بار منفی مجسم می‌کنیم. این ابر بار می‌تواند به وسیله یک میدان الکتریکی که در مجاورت آن قرار دارد، از حالت کروی خارج شده، به سمت یک بار مثبت کشیده یا به وسیله یک بار منفی رانده شود. درجه سهولت واپیچش ابر الکترونی یک ذره را قطبش‌پذیری آن می‌نامند. قطبش‌پذیری اتمها یا یونها کوچکتر کمتر از اتمها یا یونها بزرگتر است، زیرا در اتمها یا یونها کوچکتر، الکترونها به هسته نزدیکترند و اتصال آنها با هسته محکمتر است. در یک گروه از جدول تناوبی از بالا به پایین، با افزایش اندازه اتمها یا یونها و زیاد شدن قابلیت واپیچش ابر الکترونی در آنها، قطبش‌پذیری افزایش می‌یابد. در طول یک دوره، به علت افزایش بار مؤثر هسته، قطبش‌پذیری اتمها از چپ به راست کاهش می‌یابد. در میان یونها، قطبش‌پذیری کاتیونها کمتر از اتمهای مربوط است، در حالی که قطبش‌پذیری آنیونها بیشتر است. مثلاً، قطبش‌پذیری  $Na^+$  کمتر از اتم  $Na$  است، ولی قطبش‌پذیری  $Cl^-$  بیشتر از اتم  $Cl$  است. در بین کاتیونها، یونی که اندازه آن از همه کوچکتر و بار آن بیشتر است، یا به عبارتی، چگالی بار زیادتری دارد، بهتر از همه موجب قطبش آنیون می‌شود و در بین آنیونها، یونی که اندازه آن از همه بزرگتر و بار منفی آن بیشتر است، قطبش‌پذیری بیشتری دارد.

بور در ترکیبهای خود عدد اکسایش 3+ ندارد و ترکیبهای آن کوالانسی هستند. آلومینیم و دیگر عنصرهای گروه IIIA در ترکیبهای خود با از دست دادن هر سه الکترون ظرفیت عدد اکسایش 3+ بدست می‌آورند، اما یون  $Al^{3+}$  با توجه به اندازه کوچک و بار زیادی که دارد، می‌تواند به راحتی موجب قطبش ابر بار هر آنیونی که با آن در تماس است، شود و آن آنیون را به سمت خود بکشد. در صورت بالا

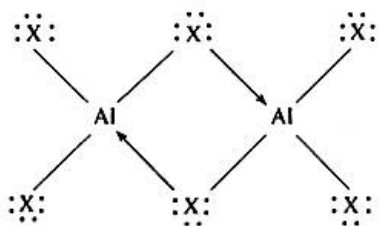
بودن قطبش پذیری آنیون، در فضای بین یون آلومینیم و آنیون، ابر الکترونی قابل ملاحظه‌ای پدید می‌آید که نشانه‌ای از پیدایش خصلت کوالانسی در پیوند است. به این ترتیب، پیوند آلومینیم با آنیونهایی نظیر  $I^-$ ,  $Br^-$  که قطبش پذیری آنها بیشتر است، به صورت کوالانسی توصیف می‌شود.

تمرین. قطبش پذیری کدام هالید از همه کمتر است؟

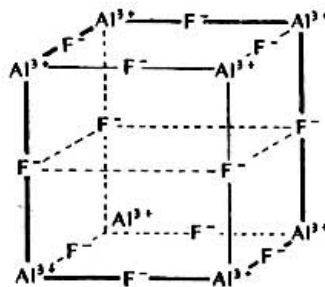
### هالیدهای آلومینیم

پیوند در آلومینیم فلئورید به علت کوچک بودن اندازه یون  $F^-$  که قطبش پذیری اندکی دارد، به صورت یونی است. در ساختار  $AlF_3$ ، هر یون  $Al^{3+}$  عدد کوئوردیناسیون شش دارد و به طور هشت وجهی توسط شش یون  $F^-$  احاطه شده است (شکل G). در ساختار سلول واحد  $AlF_3$  که در شکل (الف) نشان داده شده است، هر یون  $Al^{3+}$  در گوشه‌های مکعب بین هشت مکعب مشترک است و بنابراین، سهم هر مکعب یک  $(8 \times \frac{1}{8})$  یون  $Al^{3+}$  است. یونهای  $F^-$  در وسط لبه‌های مکعب هر کدام بین چهار مکعب مشترک است و سهم سلول واحد از یونهای  $F^-$  سه  $(12 \times \frac{1}{4})$  یون است که همان نسبت استوکیومتری  $AlF_3$  را بدست می‌دهد. آلومینیم فلئورید در دمای  $1265^\circ C$  ذوب می‌شود.





(ب)

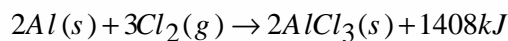


(الف)

شکل (G): ساختار هالیدهای آلومینیم. (الف)  $AlF_3$ . (ب)  $Al_2X_6$  ( $X = Cl, Br, I$ )

چون اندازه یون کلرید حد واسط یونهای  $F^-$ ,  $Br^-$  است و قطبش پذیری متوسطی دارد، خصلت پیوند در آلومینیم کلرید بینابین یونی و کوالانسی است. آلومینیم کلرید خصلت کوالانسی جزئی دارد و در حالت جامد به صورت شبکه لایه‌ای است. عدد کوئوردیناسیون آلومینیم در این شبکه شش است ( $d = 2/44 \text{ g/cm}^3$ )، اما در دمای ذوب  $192/4^\circ C$  [آلومینیم کلرید در شرایط عادی در دمای  $180^\circ C$  تصعید می‌شود] به صورت مولکولهای دایمر  $Al_2Cl_6$  در می‌آید که فرار است و در دماهای زیادتر به مولکولهای  $AlCl_3$  تفکیک می‌شود. مولکول دایمر  $Al_2Cl_6$  که از دو واحد  $AlCl_3$  تشکیل شده، یک ترکیب کوالانسی است و ساختاری مانند مولکولهای  $Al_2Br_6$ ,  $Al_2I_6$  دارد (شکل G (ب)). مولکول دایمر  $Al_2Br_6$  در دمای  $97^\circ C$  ذوب می‌شود. در مولکولهای  $Al_2Cl_6$ ,  $Al_2Br_6$ ,  $Al_2I_6$ ، لایه ظرفیت هر یک از اتمهای  $Al$  به وسیله یک پیوند کوالانسی کوئوردینانسی (داتیو) از اتم هالوژن کامل می‌شود. به طوری که ملاحظه می‌شود، عدد کوئوردیناسیون یون آلومینیم با یون کوچک فلوئورید، شش و با هالیدهای بزرگتر چهار است.

آلومینیم کلرید از جمله هالیدهای آلومینیم است که از واکنش مستقیم فلز و گاز کلر بدست می‌آید. گرمای واکنش در حدی است که فلز آلومینیم به حالت مذاب در آمده، واکنش آن با کلر ادامه می‌یابد



برای تهیه آلومینیم یدید می‌توان حجمهای مساوی از گرد آلومینیم و گرد ید را در یک ظرف خشک مخلوط کرد. سپس آن را به صورت یک توده مخروطی در آورد. با ایجاد فرورفتگی کوچک در نوک این مخروط و ریختن یک قطره آب در آن، این مخلوط فوراً مشتعل می‌شود و آلومینیم یدید،  $Al_2I_6$ ، به وجود می‌آید. در این واکنش، آب کاتالیزگر واکنش است. توجه: این آزمایش به هیچ وجه نباید توسط دانش‌آموز انجام گیرد.

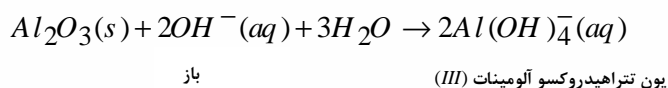
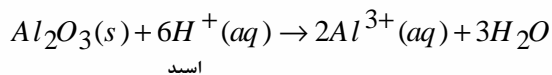
### آلومینیم اکسید

آلومینیم اکسید را معمولاً یک ترکیب یونی در نظر می‌گیریم اما به علت قطبش‌پذیری یونهای اکسید به وسیله یونهای  $Al^{3+}$ ، پیوند آلومینیم - اکسیژن تا حدودی خصلت کوالانسی دارد. برهمکنش الکتروستاتیک بین یونهای کوچک  $Al^{3+}$ ،  $O^{2-}$  از یک طرف و پیدایش خصلت کوالانسی از طرف دیگر سبب شده که پیوند بین این یونها در آلومینیم اکسید بسیار قوی باشد. این اکسید در دمای  $2050^{\circ}C$  ذوب می‌شود و در آب نامحلول است بطوریکه می‌دانید اکسیدهای اسیدی مانند  $P_2O_5$  و  $SO_3$  کوالانسی و اکسیدهای بازی مانند  $CaO$ ،  $K_2O$  یونی هستند. از این رو، آلومینیم اکسید که در آن پیوند



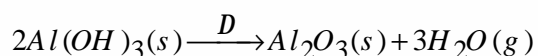
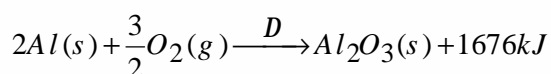
$Al-O$  هم دارای خصلت یونی و هم دارای خصلت کوالانسی است، خصلت آمفوتری از خود نشان می‌دهد؛

یعنی، در مقابل اسیدها نقش باز و در مقابل بازها نقش اسید را ایفا می‌کند.



آلومینیم اکسید را می‌توان از راه حرارت داد گرد آلومینیم در اکسیژن یا با حرارت دادن آلومینیم

هیدروکسید بدست آورد



آلومینیم اکسید در طبیعت به دو صورت آبیوشیده و بی‌آب یافت می‌شود. شکل آبیوشیده آن

بوکسیت نام دارد. سنگ سنباده و کوراندوم شکل بی‌آب آن است. کوراندوم جسمی سخت و متبلور است و

با جایگزین شدن مقدار کمی از یونهای فلزهای واسطه به جای یونهای آلومینیم در این بلور، سنگهای

قیمتی مانند یاقوت قرمز یا یاقوت کبود بدست می‌آید. یاقوت قرمز که در لیزر هم از آن استفاده

می‌شود، شامل مقدار جزئی  $Cr^{3+}$  و یاقوت کبود شامل  $Fe^{2+}$ ،  $Ti(IV)$  است. رنگ این سنگها ناشی

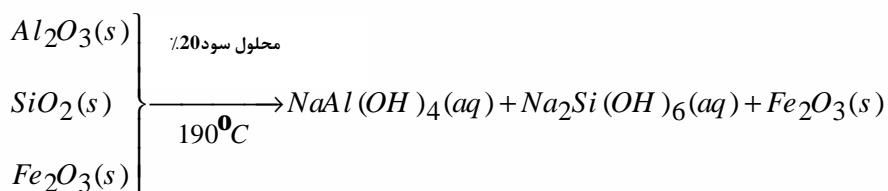
از وجود این یونهای فلزهای واسطه است. از  $Al_2O_3$  به خاطر داشتن ساختاری پایدار و فوق‌العاده سخت

در تهیه سیمان، آجرهای دیرگداز کوره‌ها و سطح بی‌اثر کاتالیزگر در کراکینگ برشهای نفتی استفاده

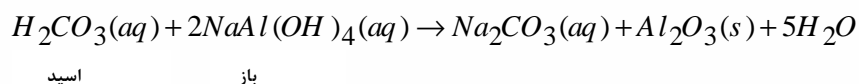
می‌شود.

## استخراج آلومینیم

آلومینیم در صنعت به وسیله الکترولیز آلومینیم اکسید مذاب تهیه می‌شود. آلومینیم اکسید از بوکسیت که آلومینیم اکسید آبیوشیده و ناخالص است، بدست می‌آید. ناخالصیهای بوکسیت به طور عمده  $SiO_2$  و  $Fe_2O_3$  است. برای جداسازی آلومینیم با توجه به خصلت بازی آهن (III) اکسید، خصلت اسیدی سیلیسیم (IV) اکسید و خصلت آمفوتری آلومینیم اکسید، از سود سوزآور استفاده می‌کنند.  $SiO_2, Al_2O_3$  در محلول غلیظ سود حل می‌شوند.



آهن (III) اکسید را به وسیله صافی جدا می‌کنند، سپس کربن دی‌اکسید را از محلول عبور می‌دهند. کربن دی‌اکسید با آب، اسید ضعیف  $H_2CO_3$  را تشکیل می‌دهد. بدین ترتیب، آلومینیم اکسید رسوب می‌کند و یون سیلیکات در محلول باقی می‌ماند.



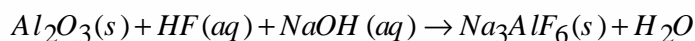
آلومینیم اکسید را در کریولیت مذاب،  $Na_3AlF_6$ ، که دمای ذوب آن از آلومینیم اکسید کمتر است، حل می‌کنند. دمای الکترولیت مذاب حدود  $850^{\circ}C$  است. یون  $Al^{3+}$  در کاتد سلول الکترولیز که از جنس گرافیت است، کاهش یافته، به صورت آلومینیم مذاب در ته سلول جمع می‌شود. در آند نیز اکسیژن آزاد می‌شود. آند نیز از جنس گرافیت است. اکسیژن در دمای زیاد با کربن ترکیب شده،

اکسیدهای کربن تشکیل می‌دهد. از این‌رو، آند به تدریج می‌سوزد و هر چند مدت یکبار آن را تعویض می‌کنند.



**تمرین.** در صورتی که واکنش موازنه نشده تهیه کریولیت به صورت زیر باشد، برای تهیه یک تن

کریولیت چه مقدار  $Al_2O_3$  لازم است؟



آلومینیم یکی از فلزهای ساختمانی است و آن را با فلزهای مختلف به صورت آلیاژ در می‌آورند و

در صنایع هواپیماسازی، موتور اتومبیل و ساخت در و پنجره بکار می‌برند. همچنین، آلومینیم برای

ساخت قوطیهای نوشابه مورد استفاده قرار می‌گیرد. منابع آلومینیم در طبیعت از منابع تجدید ناپذیر به

شمار می‌آیند. به این معنا که طبیعت راهی برای تولید مجدد این منبع ندارد. از طرف دیگر، تولید

آلومینیم به مصرف انرژی الکتریکی زیادی نیاز دارد. با توجه به اینکه آلومینیم مصرفی سرانجام به

صورت زباله به طبیعت راه پیدا می‌کند، مسئله بازگردانی آلومینیم از نظر حفظ محیط زیست حائز

اهمیت و از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. مثلاً، هزینه لازم برای جمع‌آوری قوطیهای نوشابه،

انرژی الکتریکی مصرفی برای ذوب این قوطیها و ساخت مجدد آنها حدود 5 درصد هزینه استخراج

آلومینیم از بوکسیت است. انجام این کار به حفظ طولانی‌تر منابع بوکسیت، به حفظ منابع سوختهای

فسیلی که باید برای تولید انرژی الکتریکی مورد نیاز کارخانه‌های تولید آلومینیم بکار رود، به کاهش

مواد آلاینده‌ای که در نتیجه احتراق سوختهای فسیلی در فضا پراکنده می‌شوند و نهایتاً به حفظ محیط

زیست کمک می‌کند. بازگردانی آلومینیم امروزه در بسیاری از کشورهای صنعتی که مصرف آلومینیم در آنها، به خصوص به صورت قوطیهای نوشابه، زیاد است، انجام می‌گیرد.

### خواص و کاربردهای آلومینیم

مکان آلومینیم در سری الکتروشیمیایی و پتانسیل الکترودی کاهش آن ( $E^0 = -1/67V$ ) نشان می‌دهد که این فلز باید به آسانی با اکسیژن وارد واکنش شود، در اسیدهای رقیق حل گردد و هیدروژن آزاد سازد. اما تشکیل سریع لایه نازک و شفافی از آلومینیم اکسید که ضخامت آن به  $10^{-6}cm$  هم نمی‌رسد، مانع از حمله بیشتر اکسیژن به فلز می‌شود. این لایه اکسید، واکنش آلومینیم را با اسیدهای رقیق به تأخیر می‌اندازد و در برابر آب نیز غیرقابل نفوذ است. به این ترتیب، آلومینیم را در برابر تأثیر عوامل خوردگی محافظت می‌کند. این وضع درست نقطه مقابل فلز آهن است. آهن ( $III$ ) اکسید متخلخل است و در نتیجه، با نفوذ آب در این لایه فرایند خوردگی در زیر این لایه ادامه می‌یابد.

بیشتر کاربردهای آلومینیم برای مثال در ظرفهای آشپزخانه، در صنایع هواپیماسازی، در ساختن در و پنجره به دلیل تشکیل لایه محافظ آلومینیم اکسید است. برای محافظت بیشتر فلز آلومینیم می‌توان ضخامت لایه اکسید را توسط فرآیندی به نام آندی کردن، به حدود  $10^{-3}cm$  رساند. در این فرآیند، آلومینیم را به هنگام الکترولیز سولفوریک اسید به عنوان آند قرار می‌دهند؛ در نتیجه، اکسیژن آزاد شده در آند با آلومینیم واکنش می‌دهد و بر ضخامت لایه اکسید افزوده می‌شود. چنانچه فرآیند آندی کردن در مجاورت رنگینه‌هایی انجام گیرد که توسط لایه اکسید قابل جذب باشند، جسم آندی شده را می‌توان رنگ آمیزی کرد.

تمرین. چه خواصی از آلومینیم (غیر از مقاومت در برابر خوردگی) این فلز را برای کاربردهای زیر

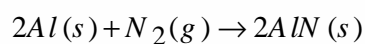
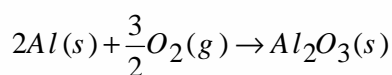
مناسب می‌سازد؟

الف. در بطری شیر ب. ورقه آلومینیمی برای پختن شیرینی

ج. در بدنه هواپیما د. به عنوان کابل برق

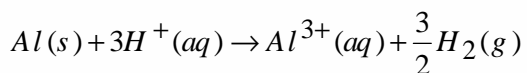
چنانچه آلومینیم را در هوا به شدت حرارت دهیم، می‌سوزد و آلومینیم اکسید و مقدار کمی

آلومینیم نیتريد می‌دهد.



آلومینیم در هیدروکلریک اسید رقیق و گرم و همچنین، سولفوریک اسید رقیق و گرم حل

می‌شود و هیدروژن آزاد می‌کند.

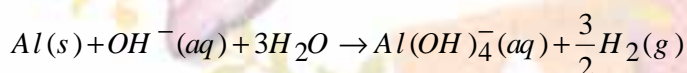


سولفوریک اسید غلیظ و همچنین، نیتريك اسید غلیظ و رقیق بر آلومینیم بی‌اثر است، زیرا این اسیدها

قدرت اکسیدکنندگی دارند و لایه‌ای از آلومینیم اکسید بی‌اثر و نفوذناپذیر روی فلز تشکیل می‌شود.

آلومینیم در محلول سدیم هیدروکسید حل می‌شود و گاز هیدروژن و سدیم تترا هیدروکسو آلومینات

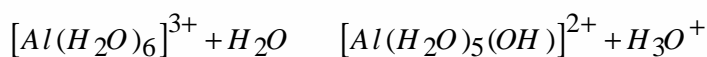
(III) تشکیل می‌شود.



به علت واکنش فلز آلومینیم با باز باید از شستشوی ظرفهای خوراک پزی آلومینیمی با محلول بازی خودداری کرد.

### واکنشهای یون $Al^{3+}$ در محلول آبی

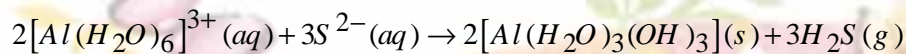
از حل کردن نمکهای آلومینیم مانند آلومینیم کلرید در آب، یون  $Al^{3+}$  سر منفی مولکول دو قطبی آب را جذب می کند و با تشکیل یون هگزا آکوا آلومینیم (III)،  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ، که غالباً آن را به صورت  $Al^{3+}(aq)$  نشان می دهند، گرمای قابل ملاحظه ای آزاد می شود در این یون آب پوشیده به علت بار زیاد یون  $Al^{3+}$ ، ابر الکترونی پیوند  $O-H$  به سمت این یون کشیده می شود و در نتیجه، مولکول آب متصل به یون  $Al^{3+}$  به مولکول آب حلال که به صورت باز عمل می کند، یک پروتون می دهد و تعادل زیر برقرار می شود.



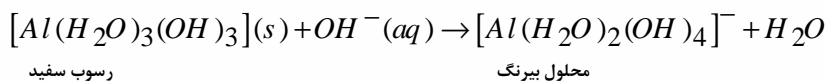
از این رو، محلول نمکهای آلومینیم اسیدی است. وقتی بازهایی قویتر از آب، مانند یونهای

$CO_3^{2-}$ ،  $S^{2-}$  را به محلول آبی نمکهای آلومینیم می افزاییم، تعداد پروتونهای بیشتری از

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$  جدا می شود و آلومینیم هیدروکسید رسوب می کند.



با اضافه کردن باز قویتری مانند  $NaOH (aq)$  به محلول آبی نمکهای آلومینیم، واکنش مشابهی انجام می‌شود و آلومینیم هیدروکسید رسوب می‌کند، اما در مجاورت مقدار اضافی  $NaOH(aq)$ ، از این رسوب پروتون دیگری حذف می‌شود و آنیون آلومینات که در آب انحلالپذیر است، بوجود می‌آید



رسوب سفید

آلومینیم هیدروکسید مانند آلومینیم اکسید آملفور است و همان‌طور که اشاره شد در باز حل می‌شود و محلول یون آلومینات و در اسیدها نیز نمک اسید مربوط به آلومینیم را می‌دهد.

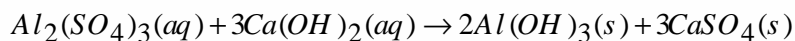
**تمرین.** واکنش آلومینیم هیدروکسید با هیدروکلریک اسید را بنویسید.

آلومینیم هیدروکسید تازه تهیه شده مقداری آب جذب می‌کند و این رسوب حالت ژله‌ای دارد. از این‌رو، از آلومینیم هیدروکسید در رنگرزی به عنوان دندانه استفاده می‌شود. به این ترتیب که آلومینیم هیدروکسید را روی الیاف پارچه رسوب می‌دهند و ماهیت ژلاتینی این رسوب سبب می‌شود که رنگینه به راحتی جذب پارچه شود و به یونهای  $Al^{3+}$  بچسبند.

برای رسوب دادن آلومینیم هیدروکسید روی الیاف پارچه، آن را به طور مستقیم به پارچه اضافه نمی‌کنند، بلکه ابتدا پارچه را در محلول آلومینیم سولفات خیس می‌کنند و سپس باز می‌افزایند. علت آن است که آلومینیم سولفات به طور یکنواخت در الیاف پارچه نفوذ می‌کند و در صورت افزودن باز، آلومینیم هیدروکسید که نقش دندانه را دارد، بطور یکنواخت در تمام سطح پارچه تشکیل می‌شود. در آن صورت، جذب رنگینه یکنواخت و تمیز از کار در می‌آید. در حالی که توزیع یکنواخت آلومینیم هیدروکسید که رسوبی ژله‌ای شکل است، امکان ندارد.

آلومینیم سولفات،  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ، در صنعت کاغذسازی و برای تصفیه آب شهری به

کار می‌رود. مرحله اولیه در تصفیه آب، تشکیل رسوب آلومینیم هیدروکسید به وسیله آهک است



آلومینیم هیدروکسید که یک ماده ژلاتینی است، ذرات معلق و کلوئیدی موجود در آب، از جمله

باکتریها را جذب می‌کند و به دام می‌اندازد. پس از ته‌نشین شدن این رسوب، آب زلال را از صافی شنی

عبور می‌دهند تا بقیه ذرات معلق موجود در آن گرفته شود.

چنانچه محلولی را که دارای مقدارهای مولی یکسان از آلومینیم سولفات و پتاسیم سولفات است،

تبخیر کنیم، زاج آلومینیم،  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ، متبلور می‌شود. این سولفات دوگانه از دسته

ترکیبایی به فرمول عمومی  $M^{1+}M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  است که به نام زاج مشهورند. یون  $M^{1+}$

یکی از یونهای  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $NH_4^+$  و یون  $M^{3+}$  هم یونهای مانند  $Al^{3+}$ ،  $Cr^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  است.

### گالیم، ایندیم و تالیوم

این فلزها در طبیعت پخش و نسبتاً کمیابند و بیشتر به صورت ناخالصی (کمتر از 1 درصد) در

ترکیبهای آلومینیم و روی در طبیعت یافت می‌شوند آنها را معمولاً از جمع‌آوری غبار حاصل ضمن

استخراج این دو فلز و انجام واکنشهای لازم به صورت نمک محلول (کلرید یا سولفات) در می‌آورند و

سپس الکترولیز می‌کنند.

مصرف عمده این سه فلز در تهیه آلیاژهای زودگداز است. البته از ایندیم به دلیل درخشندگی

زیادی که دارد، در تهیه آینه نیز استفاده می‌شود.