

يعد الألミニوم من أكثر العناصر الفلزية انتشاراً في القشرة الأرضية حيث يشكل حوالي 8% ورثاً من تركيبها، ونظرًا لنشاطه الكيميائي فإنه لا يوجد في الطبيعة على شكل عنصر حر إنما يوجد في صورة مركبات متنوعة متحدة مع الأكسجين، والسيلينيون، والعناصر القلوية، والقلوية الترابية، والفلور، والهيدروكسيدات، والكبريتات، والفوسفات.



د. محمد شفيق الكناني

كيميائية كهربائية وحرارية كهربائية، وقد سميت تلك السبيكة آنذاك بالألミニوم. وفي عام 1825 م تمكن باحث آخر من الحصول على الألミニوم بنقاوة عالية بتأثير ملجمة البوتاسيوم على كلوريد الألミニوم اللامائي مع التخلص من الزئبق من المنتج بالتقشير، إلا أنه لم يستطع تحديد خواص المعدن الجديد بل ذكر أن الألミニوم ذو لون وبنية تركيبية تشبه القصدير. وفي عام 1827 م تمكن باحث آخر من الحصول على كمية قليلة من الألミニوم على شكل مسحوق رمادي وذلك من خلال تسخين البوتاسيوم الفلزي مع كلوريد الألミニوم اللامائي وفق التفاعل التالي:



وفي عام 1845 تم الحصول على الألミニوم من تمرير بخار كلوريد الألミニوم في مصهور البوتاسيوم، وكان المنتج على شكل حبيبات تزن الواحدة منها حوالي من 12 ملجم، وقد تم تحديد كثافته ونقاوته ولديونته ونقطة انصهاره. ومن هنا بدأ التفكير في الإنتاج الصناعي للألミニوم.

تصنيفها	نقاوة الألミニوم (%)
خليط أو خردة	99,0 >
تجارية	99,9 - 99,0
علية	99,99 - 99,9
علية جداً	99,99 >

جدول (2) نقاوة الألミニوم (%) وتصنيفها

محلول من هيدروكسيد الصوديوم ويحرر الهيدروجين، ولا يتفاعل مع حامض الكبريت المخفف بينما يتفاعل مع المركز منه ويشكل كبريتات الألミニوم وغاز ثاني أكسيد الكبريت.

طرق الإنتاج

مررت صناعة فلز الألミニوم منذ اكتشاف معادنه بأربع مراحل هي:-

- **المراحل الأولى**

تمكن أحد الباحثين عام 1808 م من تحرير فلز الألミニوم جزئياً من معادنه، عندما استطاع عزل كميات قليلة من سبيكة المنيوم - حديد (Al-Fe) بواسطة طرق

وتتميز المعادن الألومينية بأنها ثابتة جداً وتحتاج إلى درجات حرارة عالية لاختزالها إلى فلز الألミニوم.

يشكل الألミニوم معادن عديدة أهمها هيذريلات الأكسيد (مثل البووكسيت الذي يعد المادة الخام الأساسية لإنتاج فلز الألミニوم)، والكريولييت (يعد من أهم المركبات الهالوجينية للألミニوم)، والشبّة (كبريتات الألミニوم) وهي من مركبات الألミニوم المألوفة وعرفت قديماً لدى المصريين واليونان والروماني، وحضر منها عام 1746 م أكسيد الألミニوم الذي كان يعرف في ذلك الوقت بالألومينا، إلا أنه نظراً لشدة ألفة الألミニوم للأكسجين في أكسيد الألミニوم فإن العلماء لم يستطيعوا إختزال الأكسيد بأي عامل من عوامل الأختزال المعروفة.

الخواص الفيزيائية

الألミニوم عبارة عن فلز لين قابل للطرق والسحب، وتعتمد معظم خواصه الفيزيائية، جدول (1) - بالدرجة الأولى - على درجة نقاوته التي أمكن تصنيفها إلى أربعة أنواع يوضحها الجدول (2).

الخواص الكيميائية

الخاصية	القيمة
درجة الإنصهار	91,5
درجة الغليان	4494
حرارة الإنصهار	397 جول / جرام
السعه الحرارية	0,9 جول / جرام. كلفن
الكتافة (صلب)	2699 كجم / م³
الكتافة (سائل)	2257 كجم / م³ عند 7 °C
معامل التمدد	10 × 10⁻⁵ / كلفن عند 22 °C
الناقلة الحرارية	2,27 واط / سم كلفن عند 50 °C
التوتر السطحي	10,88,68 نيوتن / سم عند درجة الإنصهار
اللزوجة	0,0012 باسكال / ثانية عند درجة الإنصهار

جدول (1) أهم الخواص الفيزيائية للألミニوم.

يعد الألミニوم فلز غير نشط كيميائياً وذلك لتتشكل طبقة رقيقة جداً على سطحه من أكسيد الألミニوم، إلا أنه يتحد مباشرة مع الأكسجين والنويتروجين والهالوجينات عند تسخينه إلى درجات حرارة عالية، ويتفاعل مع حامض كلور المركز ليتشكل كلوريد الألミニوم وهيدروجين. كما يتفاعل الفلز مع

الآن يوم

الكيميائي للألومنيا على مصعد الكربون
المغمور في الإلكتروليت .

• المرحلة الابتدائية

طورت في العقود الماضيين طرق أخرى للحصول على فلز الألミニوم من أهمها ما يلي:

* طريقة بيشنلي (Pechiney) وتم وفق الخطوات الثلاث التالية :

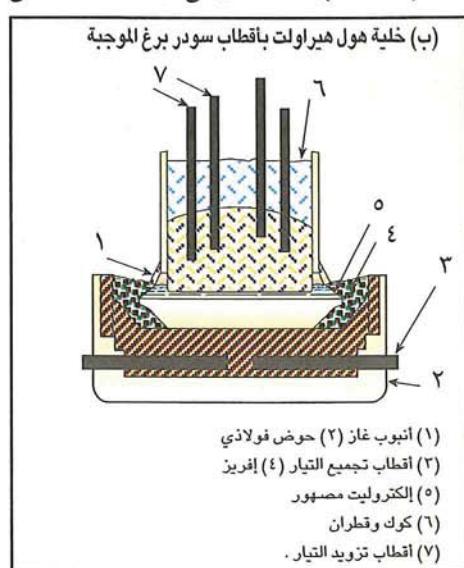
- إنتاج الألومينا من الخام الألوميني،
واختزالها - بكمية معينة من الكربون عند
درجات حرارة تتراوح ما بين ١٠٠ م°
إلى ٢٢٠ م° - إلى مزيج مكون من مزيج
 $\text{Al}_2\text{O}-\text{Al}$ (CO)، وأول أكسيد الكربون
الذى يتم التخلص منه بواسطه التقطير.

- تفاعل مزيج (Al_2O-Al) مع كمية زائدة من الكربون عند درجة حرارة تتجاوز $1600^{\circ}C$ حيث يتشكل كربيد الألミニوم (Al_4C_3) .

- تفكيك كربيد الالミニوم إلى الالミニوم والكربون عند درجات حرارة ٢٠٠٠ م وضغط ٥٠ مم زئقة ، وفقاً لالمعادلة التالية :

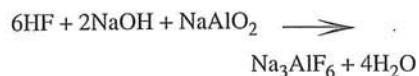


* طريقة توثر (Toth) وتحتتميز بأن الطاقة المستخدمة فيها تقل بحوالي ٥٪ عن الطاقة المستخدمة في طريقة هول هيرراولت، كما أنه يمكن استخدام مواد أولية رخيصة تحتوي على ٣٠-٤٠٪ وزنًا من أكسيد الألミニوم (Al_2O_3) مثل الكاولين (Cadline)، والبلابرادوريت (Labradorite)، والبوكسيت (Bauxite)، فضلًا عن الاستفادة من



• شكل (١) مخطط خلية هول - هيراولت.

الهيdroجين مع محلول من الـومينات
الصوديوم القلوية وذلك وفق التفاعل التالي :



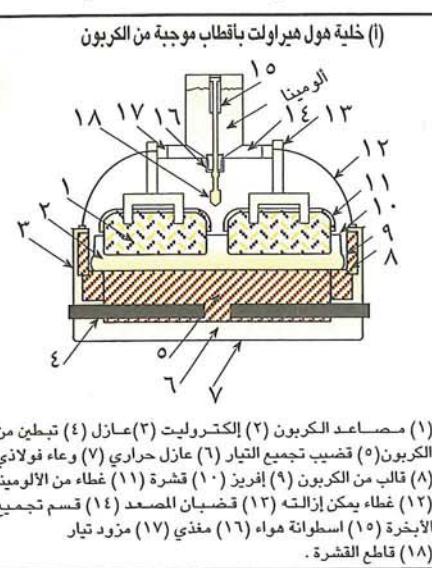
كما يمكن إنتاج الكريوولايت مباشرة في خلية الإختزال أثناء تصنيع الالمنيوم وذلك بإضافة فلوريد الالمنيوم إلى شوائب اكسيد الكالسيوم في لقيم الألومينا كما في التفاعل التالي :



ويتم إخراج الكريولايت الناتج من التفاعل
أعلاه من الخلايا الكهربائية على فترات.

تجري العمليات الصناعية للحصول على فلز الألミニوم في خلية تعرف بخلية (هول هيروالوت) التي يوجد منها نوعان، شكل (١)، حيث يستخدم في النوع الأول (١)، أقطاب موجبة (مصدع) من الكربون تم شいها مسبقاً (Prebaked Carbon Anodes)، بينما يستخدم في النوع الثاني (ب)، مصدع سودر برج (Soderberg anodes). ويترافق طول الخلايا عامية من (٩-١٢ متراً)، وعرضها (٣-٤ متراً)، وارتفاعها (١-٢١ متراً)، ويحيط بها عازل حراري للتحكم بالحرارة المفقودة.

يتم تغذية الخلية بالألومينا النقية والكريولait حيث يرسب التيار الكهربائي الألنيوم المشهور في فجوة الخلية المبطنة بالكربون كما هو مبين بالشكل (١)، ويتوسط الأكسجين الناتج عن التحليل



ربيع الآخر ١٤١٩هـ - العدد السادس والأربعون

• المرحلة الثانية

أُنشئت أول وحدة تجارية لإنتاج الألミニوم في فرنسا عام ١٨٥٤ م حيث استخدم فيها الصوديوم كمادة احتزال بدلاً من البوتاسيوم وكان الفلز الناتج غير نقى حيث بلغت نسبة الألミニوم فيه ٩٢٪، وبالباقي شوائب من السيليكون والهيدروجين.

تطورت في هذه المرحلة صناعة الألミニوم حيث بدء استخدام رباعي كلورو الألومنيات الصوديوم (Na_3AlCl_4) بدلاً من ثلاثي كلوريد الألミニوم وبلغت نسبة مقاومة الألミニوم الناتج حوالي ٩٦٪، كما استخدمت بعض الطرق الأخرى مثل الكريولاييت مع فلز الصوديوم أو المغنيسيوم كعامل احتزال للحصول على الألミニوم وفق التفاعل التالي:



بدأ الانتاج التجاري للفلز بهذه الطريقة في عام ١٨٩٠، وبلغت نقاوة الألミニوم (%) مع نسبة من الشوائب تتراوح بين (٥-٧٪) من السيليكون، و(٢-٤٪) من الحديد و (٣-٤٪) من المغنيسيوم.

● المرحلة الثالثة

طورت في هذه المرحلة طريقة صناعية تعرف بطريقه هول هيرولت (Hall-Heroult)، لإنتاج معدن الألミニوم بواسطة التحليل الكهربائي لحلول من مصهور الألومينيا في الكريووليت، وتعد هذه الطريقة أكثر استخداماً في الوقت الحاضر لإنتاج الألミニوم على المستوى الصناعي.

يستخدم في طريقة هول هيراولت
عدة مواد خام أهمها الكربون وأكسيد
الألミニوم (الآلومينا)، والكريولييت
الذى يعد وجوده ضرورياً جداً وذلك
لإذابة الآلومينا.

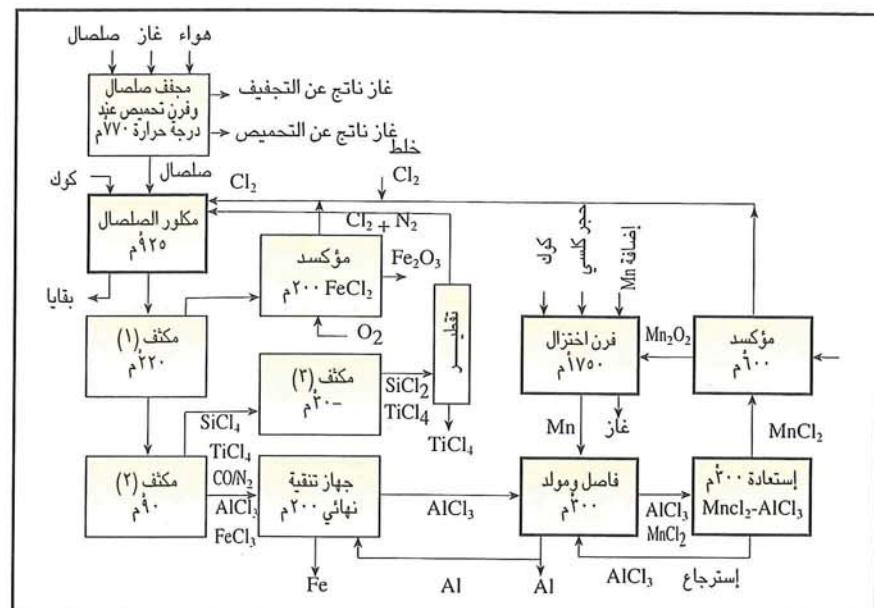
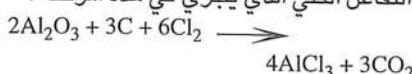
يحتوي الكريولايت على حوالي ٤٠٪ من فلوريد الكالسيوم، و ٥٠٪ من فلوريد الالمونيوم، و ٦٠٪ من الالمونينا كما ويحتوي في بعض الأحيان على فلوريدolithium (٥٠٪).

ونظراً لندرة الكريولايت الطبيعي
في الوقت الحاضر، فقد بدء بإنتاجه
صناعياً من تفاعلاً، حامض، فلوريد

استنبطت بواسطة شركة الألミニوم الأمريكية (Aluminum Company of America) وتنمي بقلة تكلفتها مقارنة بطريقة هول هيروالوت، حيث تتم باستخدام درجات حرارة منخفضة مما يوفر طاقة تصل إلى حوالي ٪٢٠ من إجمالي الطاقة الكهربائية المستخدمة كما أنها لا تحتاج إلى إستهلاك مصعد كربوني.

تعتمد طريقة ألكو على التحليل الكهربائي لمزائج من الكلوريدات المنصهرة مثل كلوريد الألミニوم (٪٥)، وكلوريد الصوديوم (٪٥٣)، وكلوريد الليثيوم (٪٤٠)، وكلوريد المغنيسيوم (٪٠٥)، وكلوريد البوتاسيوم (٪٠٥)، وكلوريد الكالسيوم (٪١)، وزناً، وبين الشكل (٣) طريقة ألكو للتخليل الكهربائي لكلوريد الألミニوم والتي تتم على مراحلتين متتاليتين هما :

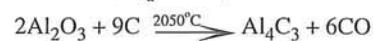
- مزج الألومينا مع مسحوق الكربون النقي وكلورة المزيج في مفاعل عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٧٠٠ إلى ٩٠٠ م°، ثم ينقى كلوريد الألミニوم الناتج وذلك بإماراهه من خلال مرشحات - قبل إعادة تصعده - في غاز خامل ونقله إلى وعاء التخزين، كما تنقى الكلوريدات الأخرى التي تستخدم في التحليل كإلكتروليتات (Electrolytes) قبل إدخالها إلى الخلية من غاز الكلور الذي يعاد تدويره مرة أخرى إلى مفاعل الكلورة، وتوضح المعادلة التالية التفاعل الكلي الذي يجري في هذه المرحلة :



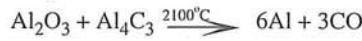
شكل (٢) مخطط طريقة توثر لإنتاج الألミニوم من الألومينا.

* طريقة كوشران (Cochran) : وتم على خطوتين هما :-

- إختزال الألومينا بواسطة الكربون عند درجة حرارة ٢٠٥٠ م° كما يلي :



- إختزال أكسيد الألミニوم بواسطة كربيد الألミニوم المتشكل في الخطوة الأولى عند درجة حرارة ٢١٠٠ م° وفقاً للتفاعل التالي :-

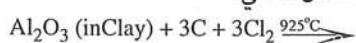


* طريقة ألكو (Alcoa) : وهي طريقة

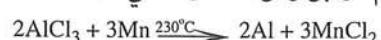
الشوائب مثل أكسيد السيليكون (SiO₂)، وأكسيد الحديد (Fe₂O₃)، وأكسيد التيتانيوم (TiO₂)، وأكسيد الصوديوم (Na₂O) في مجالات أخرى.

تعتمد طريقة توثر على إختزال كلوريد الألミニوم (AlCl₃) بواسطة المنجنيز، وتتضمن أربع مراحل رئيسية ، شكل (٢) هي مایلي :

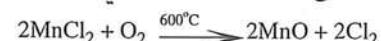
- الحصول على كلوريد الألミニوم من الألومينا عند درجة حرارة ٩٢٥ م° وذلك وفق التفاعل التالي :



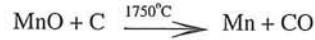
- إختزال كلوريد الألミニوم بواسطة المنجنيز عند درجة حرارة ٢٣٠ م° وضغط ٤ مم. زتيق وفق التفاعل التالي :



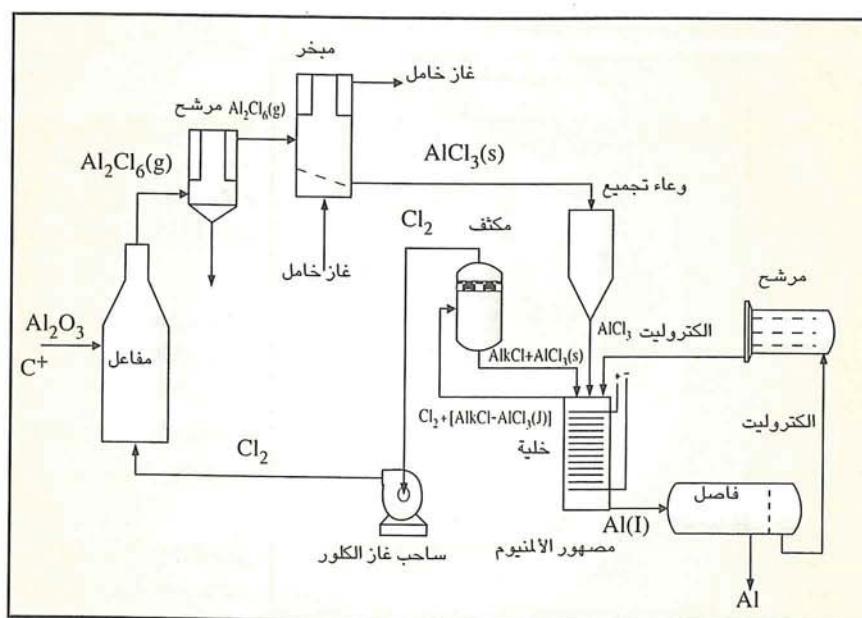
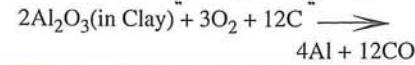
- الحصول على أكسيد المنجنيز، لإسترجاع المنجنيز وذلك كما يلي :



- استرجاع المنجنيز عن طريق إختزال أكسيد المنجنيز بواسطة الكربون وفقاً للتفاعل التالي :



ويمكن جمع تفاعلات الخطوات الأربع السابعة في التفاعل التالي :-



شكل (٣) مخطط طريقة ألكو لإنتاج الألミニوم من كلوريد الألミニوم.

الألمنيوم

الألمنيوم من تفاعل هيدروكسيد الألمنيوم مع حامض الكبريت المركز وذلك كما يلي :

$$2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$$

 تعطي كبريتات الألمنيوم تفاعل حامضي مع محلول مائي مشكلة هيدروكسيد الألمنيوم ، الذي يستخدم - كما ذكر أعلاه - في عمليات صباغة النسيج . كما تستخدم لمعالجة مياه الصرف الصحي .

● الشبة (الألوم)

تشكل الشبة $\text{KMAI}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ عند تبلور محلول ما يحتوي على أيونات البوتاسيوم والألمنيوم والكبريتات مع ملاحظة أن (M) تمثل الجذر المستبدل من البوتاسيوم والألومنيوم ، وتحتوي المادة الصلبة منها على أيونات كل من K^+ و Al^{3+} و $\text{H}_2\text{O}_6^{3-}$ و SO_4^{2-} .

يمكن تحضير أنواع عديدة من الشبة وذلك باستبدال ذرة البوتاسيوم بجذر الأمونيوم (NH_4^+) أو باستبدال ذرة الألمنيوم ثلاثة التكافؤ بآية ذرة معدنية أخرى ثلاثة التكافؤ من العناصر الانتقالية - لها تقريباً نفس الحجم الذري - مثل التيتانيوم (Ti) والكروم (Cr) والمنجنيز (Mn) والحديد (Fe) والكوبالت (Co) .

● مرکبات أخرى

هناك عدة مرکبات أخرى للألمنيوم من أهمها ما يلي :

* **هيدريد الألمنيوم** (AlH_3) وهي دريد الألمنيوم الليثيوم : حيث يتشكل الأول عند معالجة هيدريد الليثيوم مع كمية زائدة من كلوريد الألمنيوم في محلول من الإيثر كما في التفاعل التالي :

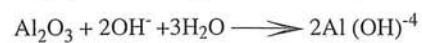


بينما يتشكل الثاني عند معالجة هيدريد الليثيوم بكلوريد الألمنيوم في الإيثر وفقاً للتفاعل التالي :-



يستخدم هيدريد الألمنيوم الليثيوم في الكيمياء العضوية وذلك لإختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات ، ونظرًا لعدم قابلية إلختزال الرابطة المضاعفة بين ذرتي الكربون فإنه يستخدم كعامل إلختزال انتقائي لإلختزال الألدهيدات غير المشبعة

الأحماض المخففة والقلويات القوية معطياً الأملأح كما في التفاعلين التاليين :



يستخدم أكسيد الألمنيوم في نزع الماء من الكحولات للحصول على الألكينات ، وذلك كما يلي :-



كما يستخدم الأكسيد على شكل مسحوق في الأعمدة الكروماتوفغرافية لعمليات الفصل مثل فصل الكلوروفيلات وغيرها .

● هيدروكسيد الألمنيوم

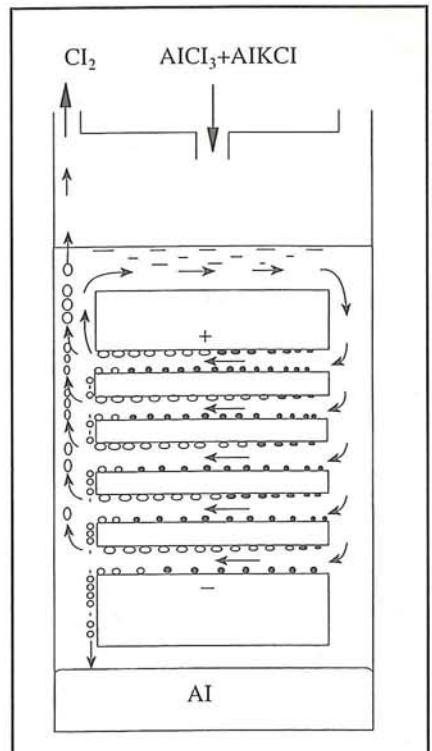
يتشكل هيدروكسيد الألمنيوم $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ من تفاعل محلول هيدروكسيد الأمونيوم مع محلول آخر يحتوي على أيونات الألمنيوم كمادة التفاعل التالي :



يتميّز هيدروكسيد الألمنيوم بسهولة ، ولذلك يستخدم في صناعة صبغ الأقمشة والنسيج والالياف القطنية وغيرها .

● كبريتات الألمنيوم

تحضر كبريتات الألمنيوم



● شكل (٤) مخطط خلية الكو لتحليل كلوريد الألمنيوم.

- التحليل الكهربائي لـ كلوريد الألمنيوم الناتج عن المرحلة الأولى في خلايا خاصة ، شكل (٤) ، حيث يتم التسخين بواسطة مسخنات فولاذية لدرجة حرارة 700°C ثم يجمع فلز الألمنيوم الناتج في حوض مبطن بالجرانيت في قاع الخلية .

مرکبات الألمنيوم

يشكل الألمنيوم عدة مرکبات هامة منها ما يلي :-

● هاليدات الألمنيوم

تصنف هاليدات الألمنيوم إلى المرکبات التالية :-

* **فلوريدي الألمنيوم** (AlF_3) : ويحضر بالتفاعل المباشر بين الألمنيوم والفلور ، ويعود من الهاليدات الأيونية الوحيدة للألمنيوم ، وهو قابل للذوبان بسهولة في الماء .

* **كلوريد الألمنيوم** (AlCl_3) : ويحضر بإمرار غاز الكلور أو كلوريد الهيدروجين فوق الألمنيوم الساخن تحت ظروف لامائة أو في جو جاف ، وفقاً لـ التفاعلين التاليين :-



يتشكل كلوريد الألمنيوم على هيئة مادة صلبة بيضاء اللون عندما تكون نقية ، وتنتسami (تتصعد) عند درجة حرارة حوالي 180°C ، ويفاعل بعنف مع الماء ناشراً كمية كبيرة من الحرارة كما في التفاعل التالي :



يستخدم كلوريد الألمنيوم بصفة أساس كمادة محفزة في بعض الصناعات العضوية والبتروكيميائية كما في تفاعلات فريدل - كرافت كـ الألكلة والأسيلة .

* **بروميد الألمنيوم** (Al_2Br_6) و **iodide الألمنيوم** (Al_2I_6) : ويشبهان كلوريد الألمنيوم في خواصهما واستخداماتها .

● أكسيد الألمنيوم

يوجد أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) في الطبيعة على شكل بوكسايت (يحتوي على شوائب قليلة من أكسيد الحديد الثلاثي والسيликا) ، ويعود هذا الأكسيد مادة مذبذبة - عندما يكون نقىً - حيث يتفاعل مع

