بخش دوم

شیمی معدنی

فصل ششم

بررسی برخی نافلزّات متداول و ترکیبهای مهمّ آنها

۶ ـ ۱ ـ **هدفهای رفتاری:** در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:

ـ روشهای تهیّه گاز کلر را شرح دهد و برخی خواصّ مهم این عنصر و کاربردهای آن را نام ببرد.

ـ روش تهیّه اسیدهیدروکلریک و خواصّ مهم آن را توضیح دهد.

ـ گوگرد و ترکیبهای طبیعی آن و روش استخراج آن را در کشور شرح دهد.

ـ دی اکسیدگوگرد، راههای تهیّه، خواص و کاربردهای مهمّ آن را تشریح کند.

ـ اسیدهیدروسولفوریک و سولفیدهای فلزّات را توضیح دهد.

ـ تهیّه اسیدسولفوریک را به روش مجاورت بیان کند و خواص، کاربردها و اهمیّت آن را در صنایع شیمیایی توضیح دهد.

ـ سولفاتها را به عنوان نمک اسیدسولفوریک توضیح دهد.

ـ روش تهیّه آمونیاک در صنعت و خواصّ مهم و کاربردهای آن را توضیح دهد.

ـ روش تهیّه اسیدنیتریک را در صنعت توضیح دهد و خواصّ مهم و کاربردهای مهمّ آن را بیان کند.

ـ روش تهیّه اسید ارتوفسفریک را در صنعت و خواصّ مهمّ این اسید را توضیح دهد. فسفاتهای طبیعی را به عنوان منابع طبیعی فسفر و سوپرفسفات را به عنوان کود فسفردار متداول، تعریف کند.

ـ الماس، گرافیت، زغال کک را تعریف کند و خواص و کاربردهای مهمّ آنها در صنعت و تجارت را توضیح دهد.

ـ سیلیس و انواع طبیعی خالص (کوارتز) و ناخالص آن (شن و ماسه) را تعریف کند.

ـ ترکیب خاک چینی، فلدسپار و خاک رس را بیان کند.

ـ نقش سیلیس را در شیشه ها و سیمان شرح دهد.

ـ برخی از سیلیکاتهای طبیعی مانند سنگهای سیلیسی و پنبهٔ نسوز را تشریح کند.

۶ـ۲ ـ کلر (Cl_2) ، عدد اتمی ۱۷ ، جرم اتمی ۳۵/۵

کلر گازی است به رنگ سبز مایل به زرد، سنگینتر از هوا، بسیار سمّی که در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد، بلکه بیشتر به صورت کلریدها در آب دریا و یا خشکی (عمدتاً به صورت کلریدسدیم) وجود دارد. در صنعت، کلر را از الکترولیز محلول غلیظ نمک طعام به دست می‌آورند (به فصل چهارم رجوع شود). امّا در آزمایشگاه می توان آن را از واکنش اسیدهیدروکلریک غلیظ با دی‌اکسیدمنگنز در گرما به دست آورد.

$$4HCl\ (\text{غلیظ}) + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

کلر، نافلزّی فعّال است که با بسیاری از فلزّات و نافلزّات در گرما واکنش می‌دهد. مثلاً با هیدروژن به کمک شعله یا جرقه ترکیب می شود و کلرید هیدروژن می‌دهد.

$$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$$

با این روش، در صنعت، اسیدهیدروکلریک تهیّه می کنند.

با سدیم در گرما ترکیب می شود:

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

با آهن در گرما ترکیب می شود و کلرید آهن (III) می دهد. چون کلر اکسید کننده است، با عدد اکسایش بالاتر آهن با آن ترکیب می شود، از این رو کلرید آهن (II) تشکیل نمی شود.

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 \quad (\text{خرمایی رنگ})$$

کلر با بسیاری از موادّ مرکّب نیز واکنش می دهد. مثلاً:

با آب، محلول آب کلر می دهد که در مقابل نور بتدریج تجزیه شده و اکسیژن آزاد می کند. ازاین رو، آب کلر خاصیّت اکسید کنندگی و میکروب کشی دارد.

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HClO$$

$$2HClO \xrightarrow{\text{نور}} 2HCl + O_2$$

با محلول هیدروکسیدسدیم، در دمای معمولی واکنش می دهد. محلول حاصل که دارای هیپوکلریت سدیم (NaClO) است، در تجارت به آب ژاول

موسوم است.

$$Cl_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{دمای معمولی}} \underbrace{NaCl + NaClO + H_2O}_{\text{آب ژاول}}$$

آب ژاول نیز مانند آب کلر، خاصیت اکسیدکنندگی و میکروب کشی دارد. زیرا هیپوکلریت سدیم موجود در آن می تواند در مقابل اکسیدکننده ها تجزیه شده، اکسیژن آزاد کند.

$$NaClO \rightarrow NaCl + O$$

کلر با محلول هیدروکسیدسدیم در گرما، به جای هیپوکلریت سدیم، کلرات سدیم ($NaClO_3$) تولید می کند که مانند هیپوکلریت سدیم، خاصیّت اکسیدکنندگی دارد.

$$3Cl_2 + 6NaOH \xrightarrow{\text{در گرما}} 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

۶ـ۳ـ اسیدهیدروکلریک (HCl)

گاز کلریدهیدروژن، بخوبی در آب حل می شود. محلول حاصل بشدت خاصیّت اسیدی پیدا می کند. این محلول را اسیدهیدروکلریک می نامند که یکی از اسیدهای قوی است. اسیدهیدروکلریک بازها را خنثی می کند و نمکهای دوتایی به نام کلرید به وجود می آورد:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$Fe(OH)_2 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

همچنین با اکسیدها، کربناتها و سولفیتهای فلزّات واکنش می دهد و کلریدهای فلز را به وجود می آورد.

$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$
$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

اسید هیدروکلریک با فلزّات بالای هیدروژن، در جدول سری الکتروشیمیایی (به فصل ۴، جدول ۴ـ۲ رجوع شود) واکنش می دهد و گاز

هیدروژن آزاد می کند.

$$۲Al + ۶HCl \rightarrow ۲AlCl_۳ + ۳H_۲\uparrow$$

امّا بر فلزّات زیر هیدروژن، مانند مس، جیوه، نقره و طلا اثر ندارد.

کلرید فلزّات، غالباً در آب حل می شوند، غیر از کلریدنقره $AgCl$، کلرید جیوه (I) و کلریدسرب $PbCl_۲$ (که در آب جوش حل می شود).

۶ـ۴ـ گوگرد و ترکیبات مهمّ آن

گوگرد، نافلزّی جامد، زرد رنگ و شکننده است که رسانایی گرمایی و الکتریکی آن بسیار اندک است. در دمای $۱۱۹^\circ C$ ذوب می شود و در دمای $۴۴۵^\circ C$ می جوشد.

وجود در طبیعت: گوگرد، در معادن سطحی یا عمقی درون پوستهٔ زمین وجود دارد. همچنین به صورت ترکیب، در گازهای نفتی یافت می شود. بسیاری از سنگ معدن فلزّات، به صورت سولفید آنها در طبیعت وجود دارد، مانند سولفید روی (ZnS) و سولفید مس (CuS). سنگ گچ (یا ژیپس : $CaSO_۴,۲H_۲O$) نیز یکی از ترکیبهای طبیعی فراوان گوگرد است.

در کشور ما گوگرد را از موادّ گوگرددار موجود در گازهای نفت به دست می آورند. گوگرد معمولاً به صورت پودر زردرنگی به نام **گُل گوگرد** در تجارت به فروش می رسد.

خواصّ شیمیایی و ترکیبات

گوگرد، نافلزّی نسبتاً فعّال است و به کمک گرما با بسیاری از عنصرها و موادّ مرکّب واکنش می دهد. در هوا با شعله آبی می سوزد و گاز دی اکسیدگوگرد می دهد.

$$S + O_۲ \rightarrow SO_۲\uparrow$$

دی اکسیدگوگرد، گازی سرفه آور و ناراحت کننده است. محلول آن در آب اسید ضعیف و ناپایداری به نام اسیدسولفورو ($H_۲SO_۳$) به وجود می آورد. این محلول اسیدی با بازها واکنش می دهد. مثلاً با هیدروکسیدسدیم، نمکی به نام **سولفیت سدیم** تشکیل می دهد.

$$H_۲SO_۳ + ۲NaOH \rightarrow ۲H_۲O + Na_۲SO_۳$$

سولفیتها با اسیدها واکنش می‌دهند و گاز SO_2 آزاد می‌کنند.

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

گاز دی‌اکسیدگوگرد و محلول سولفیتها خاصیّت احیاکنندگی دارند. مثلاً محلول پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند.

از گاز دی‌اکسیدگوگرد (یا سولفیتها) برای بی‌رنگ کردن خمیر کاغذ، الیاف پشم و ابریشم و ضدّ عفونی کردن خشکبار و میوه‌های صادراتی استفاده می‌شود. مهمّترین کاربرد گاز دی اکسیدگوگرد، تهیّه اسیدسولفوریک است.

اسید هیدروسولفوریک

هرگاه بر روی برخی سولفیدها، مانند سولفیدهای روی یا آهن، اسید هیدروکلرید اثر دهیم، گاز سولفیدهیدروژن آزاد می‌شود که بسیار بدبو و سمّی است (بوی تخم‌مرغ گندیده).

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

این گاز در آب حل می‌شود و محلول اسیدی بسیار ضعیفی را به وجود می‌آورد که **اسیدهیدروسولفوریک** نامیده می‌شود. این اسید با بازها واکنش می‌دهد ونمکهای دوتایی به نام **سولفیدها** را به وجود می‌آورد.

$$H_2S + CuCl_2 \rightarrow 2HCl + CuS\downarrow \text{ (سیاه)}$$

سولفیدهای فلزّات قلیایی (مانند Na_2S) و قلیایی خاکی (مانند BaS) در آب حل می‌شوند. سولفیدهای فلزّات دیگر در آب نامحلولند. سولفیدهای روی، آهن و منگنز در اسیدهای رقیق حل می‌شوند، سولفید فلزّات دیگر در اسیدهای رقیق حل نمی‌شوند.

اسید سولفوریک (H_2SO_4)

روش تهیّه: برای تهیه اسیدسولفوریک، گاز دی‌اکسیدگوگرد را در مجاورت کاتالیزوری مانند پلاتین یا پنتوکسیدوانادیم (V_2O_5) با اکسیژن هوا ترکیب می‌کنند و به تری اکسیدگوگرد (SO_3) تبدیل می‌کنند:

$$2SO_2 + O_2 \underset{\leftarrow}{\overset{\text{کاتالیزور}}{\rightarrow}} SO_3 + 98/7kJ$$

تری اکسید گوگرد حاصل با آب به اسیدسولفوریک تبدیل می شود.

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

این فرآیند تهیّه اسید را در صنعت **روش مجاورت**[1] می نامند. البتّه، چون حل کردن SO_3 در آب دشوار است، آن را در محلول اسیدسولفوریک وارد می کنند و اسیدسولفوریک بسیار غلیظ به نام اسید **دودکننده‌یا اولئوم**[2] به دست می آورند. سپس آن را به نسبت مناسب با آب مخلوط می کنند و اسیدسولفوریک غلیظ به دست می آورند.

برای رقیق کردن اسیدسولفوریک، باید، اسید را بتدریج در آب اضافه کرد و به هم زد (اضافه کردن آب به اسید خطرناک است، زیرا سبب بخار شدن آب و پراکندن ذرّات اسید به سر و صورت می شود).

خواص: اسیدسولفوریک، اسیدی دو ظرفیّتی و نسبتاً قوی است. با بازها دو نوع نمک می تواند تشکیل دهد:

$$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow \underset{\text{سولفات هیدروژن سدیم}}{NaHSO_4} + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{سولفات سدیم}}{Na_2SO_4} + 2H_2O$$

چون اسیدی بسیار پایدار است و دمای جوش آن بسیار بالاست، بر بسیاری از نمکها اثر می کند و اسید تشکیل دهندهٔ آنها را آزاد می کند. ازاین رو، در تهیّه برخی از اسیدها به کار می رود.

مثال:

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{گرما}} NaHSO_4 + \underline{HCl}$$

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{گرما}} NaHSO_4 + \underline{HNO_3}$$

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + \underline{(H_2O + SO_2)}$$

محلول رقیق اسیدسولفوریک بر فلزّات زیر هیدروژن، در سری الکتروشیمیایی اثر نمی کند. امّا با فلزّات بالای هیدروژن در این جدول واکنش

۱_ Contact process

۲_ Oleom

می دهد و گاز هیدروژن آزاد می کند.

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

امّا به صورت محلولِ غلیظ و گـرم، نه تنها بر فلزّات بالای هیدروژن، بلکه با بسیاری از فلزّات زیر هیدروژن مانند مس، جیوه و نقره واکنش می دهد و به جای گاز هیدروژن، گاز SO_2 آزاد می شود.

$$Cu + 2H_2SO_4 \text{ (غلیظ)} \xrightarrow{\text{گرما}} CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

نمکهای اسیدسولفوریک را **سولفات** می نامند. برخی از سولفاتها، در طبیعت وجود دارند. مانند: سولفات کلسیم و سولفات باریم.

اسیدسولفوریک یکی از مهمترین اسیدها و یکی از پرمصرفترین فراورده های صنعتی است. در کشور ما، سالیانه صدها هزار تُن به وسیلهٔ صنایع شیمیایی، پتروشیمی، ذوب آهن و صنایع نظامی تهیّه می شود. اصولاً میزان مصرف این اسید در هر کشور، ملاک رشد و پیشرفت صنایع آن کشور است.

۶ـ۵ـ آمونیاک (NH_3)

آمونیاک، گازی است بی رنگ با بوی نافذ و اشک آور. آمونیاک را در صنعت به روش **هابر** از نیتروژن هوا و هیدروژن در مجاورت کاتالیزور مناسبی مانند Fe_2O_3 در دمای $500^\circ C$ و فشار ۳۵۰ اتمسفر تهیّه می کنند:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + \text{گرما}$$

گاز آمونیاک در آب بسیار حلّ می شود. محلول حاصل، خاصیّت بازی بسیار ضعیفی دارد و بوی آمونیاک از آن برمی خیزد و با اسیدها واکنش می دهد.

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl \qquad \text{(کلرید آمونیم)}$$

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \qquad \text{(سولفات آمونیم)}$$

محلول آمونیاک، مانند هیدروکسیدسدیم، با بسیاری از نمکها واکنش می دهد و هیدروکسید آنها را رسوب می دهد. برخی از این رسوبها در زیادی محلول آمونیاک حل می شوند.

$$CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

رسوب فیروزه‌ای

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow \underset{\text{محلول آبی رنگ}}{Cu(NH_3)_4\ (OH)_2}$$

مهمترین کاربرد آمونیاک، در تهیّه اسیدنیتریک است.

اسیدنیتریک (HNO_3)

روش تهیّه: در صنعت برای تهیّه اسیدنیتریک، ابتدا آمونیاک را در مجاورت کاتالیزور مناسبی مانند پلاتین اکسید می کنند:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\text{پلاتین}} 4NO + 6H_2O$$

اکسید نیتروژن حاصل در هوا اکسید و به گاز NO_2 تبدیل می شود:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

سپس گاز دی اکسیدنیتروژن را در آب وارد می کنند.

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow \underline{2HNO_3} + NO$$

گاز NO حاصل دوباره اکسید شده، در آب وارد می شود.

خواص: اسید خالص، مایعی بی رنگ با چگالی ۱/۵۲ گرم بر سانتیمتر مکعّب است که در $86^\circ C$ می جوشد. محلول آن در آب، اسیدی قوی است. محلول غلیظ آن در مقابل گرما و نور تجزیه می شود. در تماس با پوست بدن ایجاد سوختگی می کند. مادّه‌ای اکسید کننده است.

اسیدنیتریک برخلاف اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق با فلزّات گاز هیدروژن آزاد نمی کند. به صورت محلول رقیق با فلزّات گاز NO و به صورت محلول غلیظ گاز NO_2 می دهد. غیر از طلا و پلاتین بر فلزّات متداول دیگر اثر دارد.

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \quad \text{(محلول رقیق)}$$
$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \quad \text{(محلول غلیظ)}$$

مخلوطی به نسبت سه مول اسیدهیدروکلریک غلیظ و یک مول اسیدنیتریک غلیظ ($HNO_3 + 3HCl$) که به تیزاب سلطانی معروف است، با طلا و پلاتین واکنش می دهد.

اسیدنیتریک در تهیّه کودهای شیمیایی، موادّ منفجره و رنگ، کاربرد دارد.

۶ـ۶ـ اسید ارتوفسفریک (H_3PO_4)

اسید ارتوفسفریک، یکی از اسیدهای مهمّ متداول در صنعت و تجارت است. اگر خالص باشد، جامدی سبز رنگ است امّا در تجارت به صورت محلول غلیظ عرضه می‌شود. برای تهیّه آن بر فسفات کلسیم، $Ca_3(PO_4)_2$ که در طبیعت وجود دارد، اسیدسولفوریک اثر می‌دهند:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

سولفات کلسیم را که جامد است، از طریق صاف کردن می‌توان از اسید جدا کرد.

اسید ارتوفسفریک، اسیدی نسبتاً ضعیف و سه ظرفیّتی است. ازاین‌رو، با بازها می‌تواند سه نوع نمک تولید کند:

فسفات دی هیدروژن سدیم $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow H_2O + NaH_2PO_4$

فسفات هیدروژن دی‌سدیم $H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow 2H_2O + Na_2HPO_4$

فسفات سدیم $H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow 3H_2O + Na_3PO_4$

یکی از فسفاتهای مهم، فسفات دی‌هیدروژن کلسیم $Ca(H_2PO_4)_2$ است که به نام **سوپر فسفات** و به عنوان کود شیمی فسفردار (غالباً مخلوط با گچ) در کشاورزی مصرف دارد. زیرا در آب حل می‌شود و به وسیلهٔ ریشه گیاه قابل جذب است.

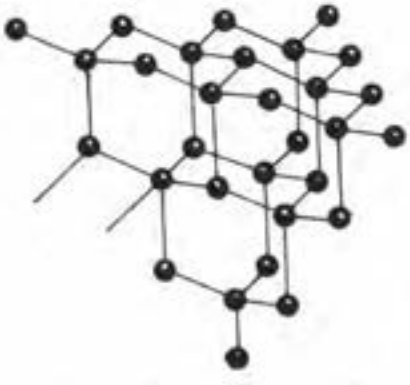
غیر از فسفات فلزّات قلیایی، فسفات فلزّات دیگر در آب حل نمی‌شوند. مهمترین فسفاتها که در طبیعت به صورت سنگ معدن وجود دارد، عبارتند از:

فسفریت: $Ca_3(PO_4)_2$، **هیدروکسی آپاتیت**: $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ و **فلوئور و آپاتیت**: $Ca_5(PO_4)_3F$.

۶ـ۷ـ کربن در طبیعت

کربن در طبیعت، به دو صورت خالص به نامهای الماس و گرافیت و به چند صورت ناخالص در انواع زغالها وجود دارد.

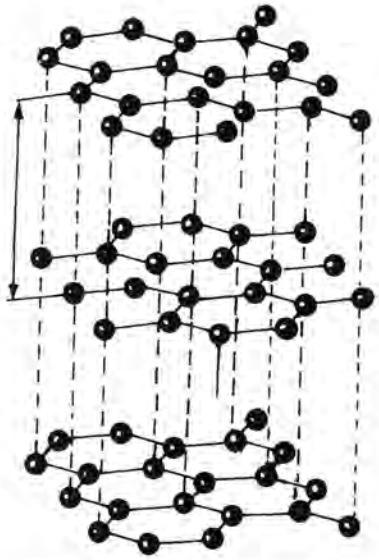
الماس: سخت‌ترین مادّه موجود در طبیعت است که همه چیز را خط می‌اندازد. مواد شیمیایی، بسیار کم بر آن اثر می‌کنند. مهمترین معدن الماس جهان در آفریقای جنوبی است (حدود ۹۰ درصد الماس طبیعی جهان را داراست). در بلور الماس، مطابق شکل ۶ـ۱، هر اتم کربن با ۴ اتم کربن دیگر از طریق پیوند کووالانسی یگانه پیوند دارد و جامد مشبک غول‌آسایی به وجود می‌آورند.



شکل ۶ـ۱ـ بخشی از ساختار بلور الماس

مهّمترین مصرف الماس در تهیّه جواهرات، ساختن نوک مته ها و تیغه های ابزار تراشکاری است.

گرافیت: برخلاف الماس، یکی از نرمترین جامدهای معدنی است. همان طور که در شکل ۶ـ ۲ نشان داده شده است، بلور گرافیت ساختار لایه ای دارد. در هر لایه، اتمهای کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند کووالانسی یگانه دارد و حلقه های شش گوش را به وجود می آورند. بین این لایه ها، نیروهای جاذبه ضعیف بین‌مولکولی، از نوع وان دروالسی وجود دارند، به طوری که می توانند روی یکدیگر بلغزند. ازاین رو، گرافیت جامدی بسیار نرم است. چون هر اتم کربن در بلور گرافیت یک الکترون نسبتاً آزاد دارد، ازاین رو، گرافیت برخلاف الماس، رسانای جریان برق است. از گرافیت برای تهیّه مغز مداد، برای ساختن روغنهای روان‌کننده[1] و نیز در رآکتورهای اتمی به عنوان کند کنندهٔ حرکت نوترونها، استفاده می شود.



شکل ۶ـ۲ـ بخشی از ساختار بلور گرافیت

زغال سنگ: در طبیعت به صورتهای مختلف (لینیت، تورب، آنتراسیت) وجود دارد. در بسیاری از کشورها به عنوان سوخت مصرف می شود. افزون بر این، در تهیّه زغال کک و قطران زغال سنگ از آن استفاده می شود. امروزه، صنعت زغال سنگ و تهیّه کک در ایران، به علّت توسعه روزافزون صنایع ذوب آهن، گسترش زیادی پیدا کرده است.

زغال کک[2]: برای تهیّه زغال کک، زغال سنگ را در کوره های دوّار مخصوصی در هوا بشدت گرما می دهند تا قسمت عمده ای از ناخالصیهای زغال بسوزد و خارج شود. این عمل، که سبب بالا رفتن درصد کربن در زغال سنگ و تبدیل آن به زغال کک می شود، در صنعت عمل **کربنیزاسیون** نامیده می شود.

در کشور ما، عمل کربنیزاسیون در مجتمع ذوب آهن اصفهان انجام می گیرد. زیرا مصرف عمدهٔ زغال کک در استخراج فلزّات بویژه استخراج آهن است. زغال کک کاهنده ای قوی است و می تواند در گرما، اکسیژن را از اکسیدهای فلزّاتی مانند آهن، مس، قلع و روی بگیرد و این فلزّات را آزاد کند. مثلاً در مورد اکسید مس، داریم:

$$۲CuO + C \xrightarrow{\text{گرما}} ۲Cu + CO_۲$$

۶ـ۸ـ سیلیس و سیلیکاتها

سیلیس (دی اکسیدسیلیسیم: $SiO_۲$) یکی از فراوانترین جامدهای طبیعی

۱ـ Lubricant ۲ـ Coke

است که حدود ۶۰ درصد پوسته جامد زمین را به صورت آزاد و یا ترکیب با اکسیدهای دیگر تشکیل می دهد. مثلاً خاک چینی یا کائولن ترکیبی از سیلیس، آلومین و آب ($Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O$) و فلدسپار، ترکیبی از سیلیس، اکسیدپتاسیم و اکسید آلومینیم ($K_2O,Al_2O_3,6SiO_2$) است (خاک رس، همان کائولن است که مقداری ناخالصی بویژه Fe_2O_3 دارد و قهوه‌ای رنگ است).

یکی از انواع خالص سیلیس، **کوارتز** است که ساختار آن مانند الماس و بسیار شفّاف و دیرگداز است. از آن، در ساختن لوله‌ها و ابزاری که نباید در گرما ذوب شوند و موادّ شیمیایی بر آنها اثر نکنند، استفاده می شود.

ماسه و شن نیز سیلیس ناخالص‌اند که با ناخالصیهایی مانند اکسید آهن و غیره همراه و غالباً رنگی‌اند.

سیلیکاتها در پوسته جامد زمین، در انواع گوناگون وجود دارند. متداولترین سیلیکات طبیعی، سیلیکاتهای کلسیم‌اند که سنگهای سخت (گرانیت) را تشکیل می دهند. پنبهٔ نسوز (آزبست)، نوعی سیلیکات آلومینیم و منیزیم است که به صورت سنگ معدن (بویژه در کانادا) فراوان یافت می شود.

سیلیس، یکی از تشکیل دهنده‌های اصلی انواع شیشه‌ها و سیمان است.

پرسش و تمرین

۱ـ مادّهٔ مؤثّر آب ژاول چه نامیده می شود و چند درصد کلر دارد؟

۲ـ تأثیر کلر را بر سود در دمای معمولی بیان کنید.

۳ـ توضیح دهید که چرا اسیدهیدروکلریک، بر فلزّات مس، نقره و جیوه اثر ندارد؟

۴ـ ۰/۱ مول اسیدهیدروکلریک با فلزّ روی، چند لیتر گاز هیدروژن در شرایط متعارفی می دهد؟

۵ـ اسیدکلریدریک، اسیدسولفوریک رقیق، غلیظ و گرم را از نظر تأثیر بر فلزّات با هم مقایسه کنید.

۶ـ معادلهٔ واکنش اسیدسولفوریک غلیظ و گرم را بر مس بنویسید. ۰/۱ مول اسید در این واکنش، چند گرم سولفات مس (II) تولید می کند؟

۷ـ معادلهٔ واکنش اسیدنیتریک رقیق را با مس بنویسید. ۰/۱ مول اسید در این واکنش، چند گرم نیترات مس (II) می دهد.

۸ـ معادلهٔ واکنش تهیّه اسید ارتوفسفریک از فسفات کلسیم را بنویسید.

۹ـ کاربردهای مهمّ الماس، گرافیت و زغال کک را بیان کنید.

۱۰ـ انواع مهمّ خالص و ناخالص سیلیس و سیلیکاتهای طبیعی را نام ببرید.

فصل هفتم

اصول کلّی استخراج فلزّات[1]

۷ـ ۱ـ هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:

ـ مفهوم سنگ معدن فلزّات (کانه Ore) را بیان کند و تفاوت آن را با سایر ترکیبهای معدنی فلز شرح دهد.

ـ وجود فلزّات در طبیعت و سنگ معدنهای مهم فلزات را توضیح دهد.

ـ مراحل سه گانهٔ استخراج فلزّات را توضیح دهد.

ـ مفهوم تغلیظ سنگ معدن و روشهای مهم و متداول تغلیظ سنگ معدن را شرح دهد.

ـ مفهوم احیای سنگ معدن را تعریف کند و چند روش مهمّ و متداول احیای سنگ معدن را نام ببرد.

ـ چند روش متداول و مهمّ تصفیه و خالص سازی فلزّات را شرح دهد.

۷ـ ۲ـ وجود فلزّات در طبیعت

بیشتر فلزّات، به علّت فعّالیّت شیمیایی زیادی که دارند حتّی در شرایط معمولی می توانند با نافلزّات و عوامل شیمیایی محیط ترکیب شوند؛ ازاین رو، با گذشت زمان، در طبیعت به صورت ترکیبات معیّنی درآمده اند. بسیاری از این ترکیبات طبیعی فلزّات مانند نمک طعام، سنگ گچ، سنگ آهک و غیره در ساختمان پوستهٔ جامد زمین شرکت کرده اند. برخی دیگر مانند برمیدسدیم، کلریدسدیم، کلریدمنیزیم و غیره، در آبهای دریاها و اقیانوسها نیز وارد شده اند.

برخی از فلزّات نسبتاً کم اثر مانند مس، نقره و جیوه علاوه بر اینکه به صورت برخی ترکیبات خود در طبیعت وجود دارند، اندکی هم به صورت آزاد یافت می شوند. اما فلزّات نجیب و بسیار کم اثر مانند طلا و پلاتین، تنها به صورت آزاد[2] در طبیعت وجود دارند.

۱ـ Metallurgy

۲ـ Free (Native)

۷ـ۳ـ تفاوت مفاهیم کانه[1] (سنگ معدن) و کانی[2] (ترکیب معدنی طبیعی)

هر ترکیبی از یک فلز که در طبیعت وجود دارد، در اصطلاح **کانی** یا ترکیب معدنی آن فلز نامیده می شود. اما **کانه** یا سنگ معدن یک فلز، به آن کانی فلز گفته می شود که بتوان به روشی که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد، فلز را از آن استخراج کرد. به عنوان مثال، بوکسیت و خاک رس، هر دو از کانیهای آلومینیم اند. اما تنها بوکسیت، یک کانه (سنگ معدن) آلومینیم محسوب می شود و آلومینیم را از آن استخراج می کنند (استخراج آلومینیم از خاک رس مقرون به صرفه نیست، زیرا درصد آلومینیم آن کم است). همچنین آهن دارای ترکیبهای طبیعی گوناگونی از جمله پیریت یا سولفید طبیعی آهن با فرمول FeS_2 است که قبلاً از آن آهن استخراج می کردند. امّا چون درصد گوگرد ناخالصی آن زیاد است و فولاد مرغوبی به دست نمی دهد، امروزه یک **کانهٔ** آهن محسوب نمی شود و دیگر برای استخراج آهن از آن استفاده نمی شود.

برخی از فلزّات، کانهٔ مشخّصی ندارند بلکه به صورت ناخالصی همراه کانهٔ فلزّات دیگر موجودند. مانند کادمیم که به صورت ناخالصی همراه کانهٔ **بلاند**[3] (سولفید طبیعی روی ZnS) در طبیعت وجود دارد.

بدیهی است که چون هر کانهٔ فلز، یک ترکیب طبیعی است با ترکیبات طبیعی دیگری همراه می باشد. این ناخالصیها ممکن است کانه فلزّات دیگر و یا موادّ دیگری مانند سیلیس، آهک، خاک رس و غیره باشند که آنها را **ناخالصی سنگ معدن** (گانگ[4]) می نامند.

۷ـ۴ـ کانه های (سنگ معدنهای) مهمّ فلزّات

مهمترین کانه های فلزّات و نام متداول معدن شناسی آنها عبارتند از:

الف) اکسیدها

Fe_2O_3 (هماتیت)، Fe_2O_3,xH_2O (لیمونیت)، Fe_3O_4 (مگنتیت)، MnO_2 (پیرولوزیت)، Al_2O_3,xH_2O (بوکسیت)، Cu_2O (کوپریت)، SnO_2 (کاسیتریت)، Cr_2O_3,FeO (کرومیت).

ب) هالیدها

$KMgCl_3,6H_2O$ (کارنالیت)، CaF_2 (فلوئوریت)، NaCl،

۱ـ Ore

۲ـ Mineral

۳ـ Blend

۴ـ Gangue

Na_3AlF_6 (کریولیت)، $AgCl$ ، $MgCl_2$ ، KCl

ج) کربناتها

$CaCO_3$ (سنگ آهک)، $BaCO_3$ (ویتریت)، $FeCO_3$ (سیدریت)، $MgCO_3$، $CaCO_3$ (دولومیت)، $MgCO_3$

د) سولفاتها

$BaSO_4$ (باریت)، $CaSO_4 . 2H_2O$ (ژیپس)

$SrSO_4$ (سلستیت)، $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ (زاج سفید)

هـ) فسفاتها

$LaPO_4$ ، $Ca_3(PO_4)_2$ (فسفریت)، $Ca_5(PO_4)_3F$ (فلوئوروآپاتیت)

سنگ معدن سیلیکات فلزّات، نسبتاً فراوان است. اما استخراج فلز از آنها دشوار است و مقرون به صرفه نیست. ازاین رو، ممکن است تنها در مورد برخی فلزّات کمیاب از آنها استفاده شود.

۷ـ۵ـ اصول استخراج فلزّات (متالورژی)

متالورژی عبارت است از علم و تکنیک جدا کردن فلزّات از کانهٔ آنها، خالص کردن و تبدیل آنها به فرآورده‌هایی که مورد نیاز و مصرف صنایع و بازار باشد. برای استخراج فلزّات می توان سه مرحلهٔ متمایز به شرح زیر در نظر گرفت:

الف) عملیّات مقدّماتی: این مرحله، شامل جدا کردن قسمت عمدهٔ ناخالصیها از کانه و بالا بردن درجهٔ خلوص یا به اصطلاح **تغلیظ کانه**[1] است. ابتدا کانه را خرد و آسیاب کرده، به صورت ذرّات ریزی درمی‌آورند. سپس براساس تفاوت خواصّ فیزیکی یا شیمیایی کانه و ناخالصی، آنها را از یکدیگر جدا می‌کنند. یکی از روشهای متداول، **روش شناورسازی** است. در این روش کانه را پس از آسیاب کردن، به صورت پودر در آب ریخته، به آن یک مادّهٔ روغنی (مانند روغن کاج یا برخی موادّ آلی گوگرددار که با آب مخلوط نمی شوند و روی آب می‌ایستند) اضافه می کنند. کانه در لایهٔ روغنی در رو می ماند. امّا ناخالصی به طرف لایهٔ آب کشیده می شود و از کانه جدا می شود.

در مورد جدا کردن ناخالصیها از فلزّاتی مانند طلا و پلاتین، از تفاوت چگالی آنها استفاده می کنند. زیرا اگر مخلوط کانه و ناخالصی در مسیر جریان آب در سطح شیب دار قرار داده شود، ناخالصی که سبکتر است با جریان آب برده می‌شود و فلز باقی می ماند.

۱ـ Concentration of ore

در مورد کانه های آهن که خاصیّت مغناطیسی دارند، با استفاده از آهنرباهای قوی، کانه را که جـذب آهنربا می شود، از ناخالصیها کـه جذب نمی شود، جدا می کنند.

در مورد برخی فلزّات، مانند مس و بیسموت که تا حدّی در طبیعت به حالت ناخالص وجود دارند و دمای ذوب آنها پایین است، از تفـاوت دمای ذوب استفاده می کنند. فلز که زودتر ذوب می شود از ناخالصی که به حالت جامد باقی می ماند، جدا می شود.

در مورد برخی کانه ها بویژه کانهٔ اکسیدـ کربنات مس (CuO ، $CuCO_3$) که با حدود ۹۰ درصد ناخـالصی نامحلول در اسید همـراه است، آن را در محلول اسیدسولفوریک رقیق می ریزند، مـس به صورت محلول رقیق سولفات مس (II) درمی‌آید و با صـاف کردن، از ناخـالصی جـامد نامـحلول جـدا می شود. سـپس محلول را تبخیر و تغلیظ می کنند. این روش را **هیدرومتالورژی**[1] می نامند.

ب) **کـاهیـدن کـانهٔ تغلیظ شـده**: روش کاهیدن کـانه و آزاد کردن فلز از آن، بسته به موقعیّت فلز در جدول سری الکتروشیمیایی فلزّات، تفاوت دارد.

در مـورد فلزّات زیر هیدروژن مـانند جـیوه ، مس و نیـز تا حدی در مـورد سرب، کانه سـولفید را در هوا گرما می دهند (برشـته یا تشویه می کنند)[2]. اکسید حاصل، به علّـت ناپایدار بودن، تجزیه می شود و یـا با باقیمـاندهٔ سولفـید واکنش می دهد. در هر حال فلز آزاد می شود.

$$HgS + O_2 \rightarrow SO_2\uparrow + Hg$$

$$\begin{cases} 2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2Cu_2O \\ 2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow SO_2\uparrow + 6Cu \end{cases}$$

در مورد فلزّاتی مانند آهن، نیکل، روی، قلع و سـرب، کانه اگر به صورت کربنات باشـد آن را بر اثر گرما تجـزیه و به اکسیـد تبدیل می کنند و اگـر به صورت سولفید باشد آن را برشـته می کنند تا به اکسید تبدیل شود. سـپس اکسید را با زغال کک مخلوط کرده، گرم می کنند. زغال کک، ممکن است به طور مستقیم و یا پس از تبدیل شدن به گاز CO اکسید را بکاهد و فلز را از آن آزاد کند.

$$ZnO + C \xrightarrow{\text{گرما}} Zn + CO\uparrow$$

۱ـ Hydrometallurgy

۲ـ Roasting

$$PbO + CO \xrightarrow{\text{گرما}} Pb + CO_2 \uparrow$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{\text{گرما}} 2Fe + 3CO_2 \uparrow$$

در مورد فلزّاتی مانند کروم، که کـربن نمی تواند با اکسید آنها واکنش دهد، از فلزّ فعّالی مانند آلومینیم برای کاهیدن اکسـید آنها استفاده می شود (روش ترمیت یا آلومینوترمی).

$$2Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 4Cr$$

در مورد فلزّات بسـیار فعّال مـانند فلزّات قلیایی و قلیایی خـاکی، کانه را به صورت کلرید درآورده، به روش الکترولیز می کاهند و فلز را آزاد می کنند.

ج) **تصفیهٔ فلز**: معمولاً پس از استخراج فلز از کانه، مقداری ناخالصی با آن همراه است. این ناخـالصیـها ممکن است در تغـییر خـواص و مرغـوبیت آن مؤثّر باشد، از ارزش آن بکاهد و کاربردهای آن را در صنعت و پژوهشهای علمی محدود کند. ازاین رو تصـفیـه فلز و جدا کـردن باقیمـاندهٔ ناخالـصی از آن، کاری بسـیار ضروری است. البتّه بسته به مـاهیت فلز یا نوع ناخالصی همراه آن، نه تنها در مورد فلزّات مـختلف، بلکه در مـورد یک فلز نیز مـمکن است روشهـای متفـاوتی برای تصفیه فلز به کار رود. برخی از روشهای متداول، عبارتند از:

روش تقطیر[1]: این روش، برای خالص کـردن فلزّاتی مانند روی، کـادمیم و جیوه که دمای جوش آنها نسبتاً پایین (پایین از $910^\circ C$) است، متداول است. فلز بر اثر گرما ذوب و بخـار می شود و از ناخالصی که به حالت جـامد باقی می ماند، جدا می شود.

روش گدازش[2]: برای فلزاتی مانند قلع، سرب و بیسموت که دمای ذوب آنها نسبتاً پایین (پایین تر از $330^\circ C$) است اما دمای جوش بالایی دارند، متداول است. فلز بر اثر گرما، ذوب و از ناخالصیی که به حالت جامد باقی می ماند، جدا می شود.

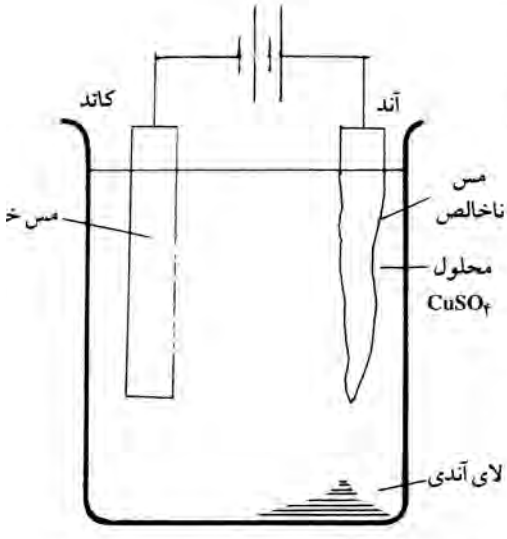
روش اکسید کردن ناخالصیها: این روش، بیشتر برای خالص کردن آهن به کار می رود. مـحصـول کورهٔ بلند در کـارخـانهٔ ذوب آهن، به صورت چدن است کـه مقدار کـربن آن حدود ۴ درصد است و حدود ۲/۵ درصد سیلیسیم و ۲/۵ درصد

۱- Distillation

۲- Liquation

منگنز دارد. برای تبدیل چدن به فولاد، که مهمترین و پرمصرف‌ترین نوع آهن در صنایع و تجارت است، باید مقداری از ناخالصیهای چدن را کم کرد. برای این منظور، مقدار حساب شده‌ای از ناخالصیهای چدن را به وسیله اکسیژن هوا می‌سوزانند (روش بسمه[1]) یا با وارد کردن مقداری آهن زنگ زده (آهن قراضه) در چدن مذاب، آنها را اکسید می کنند (روش کوره باز).

روش الکترولیز: این روش، بیشتر در مورد فلزّ مس متداول است، مس ناخالص را به صورت شمش درآورده، به جای آند و یک قطعه مس خالص را به جای کاتد در محلول سولفات مس (II) در سلول الکترولیز، مطابق شکل ۷ـ ۱، قرار می دهند. ولتاژ دستگاه را طوری تنظیم می کنند تا ناخالصیهای همراه مس که فلزّات کم اثری اند (مانند طلا و نقره)، در آند اکسید نشوند، بلکه تنها مس اکسید شود و به صورت کاتیون Cu^{2+} در محلول وارد شود. سپس به کاتد رفته، ضمن کاهیده شدن، به صورت مس خالص درآید. ناخالصیها به صورت **لای** در آند ته‌نشین می شوند[2] و منبع با ارزشی برای فلزّات گرانبهایی مانند طلا و نقره اند.



شکل ۷ـ۱ـ طرح سلول الکترولیز برای تصفیه مس ناخالص

منابع برای مطالعه بیشتر

۱ـ مجله رشد آموزش شیمی، شماره ۶ سال ۱۳۶۴

۲ـ شیمی عمومی مورتیمر، جلد دوم، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی

پرسش و تمرین

۱ـ تفاوت کانه و کانی یک فلز را بیان کنید. یک کانه و یک کانی برای آهن مثال بزنید.

۲ـ در مورد هر یک از انواع پنجگانهٔ کانهٔ فلزّات، یک نمونه نام ببرید و نام معدن شناسی آن را بنویسید.

۳ـ مفهوم متالورژی را بیان کنید و مراحل سه گانهٔ آن را نام ببرید.

۴ـ مفهوم تغلیظ کانه (تغلیظ سنگ معدن) را بیان کنید.

۵ـ برای تغلیظ کانهٔ کدام فلزّات، معمولاً از تفاوت چگالی کانه و ناخالصی استفاده می شود؟

۶ـ روش هیدرومتالورژی برای تغلیظ کانهٔ کدام فلزّات، به کار می رود؟

۷ـ برای کاهیدن اکسید کدام فلزّات، به روش ترمیت عمل می شود؟ علّت

۱ـ Bessmer

۲ـ Anode Sludge

را بیان کنید.

۸ـ برای تصفیه کدام فلزّات، از روشهای تقطیر و گدازش (ذوب کردن) استفاده می شود؟

۹ـ در روشهای بسمه و کوره باز، ناخالصیهای چدن را چگونه کاهش می دهند؟

۱۰ـ منظور از لای آندی چیست و چه اهمیّتی دارد.

۱۱ـ درصد وزنی منیزیم را در کارنالیت، آلومینیم را در کریولیت و کلسیم را در دولومیت حساب کنید.

۱۲ـ برای برشته کردن ۰/۱ مول سولفید جیوه و ۰/۲ مول سولفید روی، چند لیتر هوا در شرایط معمول، لازم است؟

۱۳ـ یک کیلوگرم زغال کک ۹۰ درصد خالص، چند گرم اکسید روی را می کاهد؟

۱۴ـ برای کاهیدن یک تن مگنتیت ۹۶ درصد خالص، چند مول گاز CO لازم است؟

فصل هشتم

بررسی برخی فلزّات متداول و ترکیبهای مهمّ آنها

۸ـ ۱ـ هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:

ـ برخی از مشخصات فلزات مهمی مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، آلومینیم، تیتان، وانادیم، کروم، منگنز، آهن، نیکل، مس، نقره، طلا، جیوه و سرب را که در زندگی با آنها سر و کار داریم بیان کند.

ـ چگونگی وجود این فلزّات در طبیعت را تشریح کند.

ـ روش استخراج آنها را از کانه های آنها توضیح دهد.

ـ خواصّ مهمّ فیزیکی و شیمیایی آنها را شرح دهد.

ـ کاربرد آنها را در صنایع و علوم توضیح دهد.

ـ برخی از ترکیبات مهمّ آنها را نام ببرد و کاربرد این ترکیبات را توضیح دهد.

سدیم ($_{11}Na$)

فلزی است سفید نقره‌ای، نرم، سبکتر از آب ($d = ۰/۹۷ g/cm^۳$) و زودگداز (در $۹۸^\circ C$ ذوب می شود). به علّت میل ترکیبی زیادی که دارد مانند فلزّات قلیایی دیگر، در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد. بلکه عمدتاً به صورت نمک ($NaCl$) در خشکی یا آب دریاچه ها و دریاها وجود دارد. در صنعت، آن را از الکترولیز کلریدسدیم مذاب تهیّه می کنند (به فصل چهارم رجوع شود).

فلزی بسیار فعّال است. با آب سرد واکنش می دهد. اکسیژن هوا بر آن اثر می کند، ازاین رو، معمولاً در نفت نگهداری وحمل و نقل می شود. با هالوژنها و گوگرد در گرما واکنش می دهد:

$$۲Na + ۲H_۲O \rightarrow ۲NaOH + H_۲\uparrow$$

$$۲Na + Cl_۲ \rightarrow ۲NaCl$$

$$۲Na + S \rightarrow Na_۲S$$

کاربردها: به عنوان خنک کننده در رآکتورهای هسته ای، به عنوان کاتالیزور در تهیّه لاستیک، به عنوان کاهندهٔ قوی برای استخراج فلزّاتی مانند تیتان به کار می رود. ملغمه آن (آلیاژ آن با جیوه) به عنوان عامل کاهنده در صنعت و آزمایشگاه کاربرد دارد.

از ترکیبات مهمّ آن، کربنات سدیم (نمک قلیا) Na_2CO_3 است که به جای سود در صنایع مصرف می شود. در ساختن شیشه و تهیّه سود و بسیاری از ترکیبات سدیم به کار می رود.

ترکیب مهم دیگر سدیم، هیدروکسیدسدیم (سود سوزآور) NaOH است که به عنوان باز بسیار قوی و نسبتاً ارزان در آزمایشگاه و صنعت مصرف می شود. برای تهیّه آن در صنعت، آب آهک را بر کربنات سدیم اثر می دهند.

$$Na_2\boxed{CO_3 + Ca}(OH)_2 \rightarrow CaCO_{3\downarrow} + 2NaOH$$

تیوسولفات سدیم $Na_2S_2O_3$ ترکیب مهم دیگری از سدیم است که در عکاسی (در تهیّه دوای ظهور و ثبوت فیلم) و نیز در سنجش ید در آزمایشگاه و صنعت به کار می رود.

پتاسیم ($_{19}K$)

مانند سدیم، فلزّی سفید نقره ای، بسیار نرم، سبکتر از آب و زودگداز است. در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی شود بلکه عمدتاً به صورت KCl (سیلویت) و $KMgCl_3.6H_2O$ (کارنالیت) وجود دارد. از نظر طرز تهیّه، خواصّ شیمیایی و ترکیبات، به طور کلّی شبیه سدیم است.

منیزیم ($_{12}Mg$)

فلزی است سفیدنقره ای، سبک ($d = 1/74 g/cm^3$)، در دمای $651^\circ C$ ذوب می شود. در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد، بلکه عمدتاً به صورت $MgCO_3$ (منیزیت)، $MgCO_3.CaCO_3$ (دولومیت) و کارنالیت در خاک یافت می شود. در هر تن آب دریا، حدود ۱۱ کیلوگرم کلریدمنیزیم ($MgCl_2$) وجود دارد.

در صنعت، منیزیم را از آب دریا استخراج می کنند. ابتدا به آب دریا، آب آهک اضافه می کنند. کاتیون Mg^{2+} موجود در آب دریا به صورت هیدروکسیدمنیزیم رسوب می کند. این رسوب را جدا کرده، بر آن اسیدهیدروکلریک اثر می دهند تا به کلریدمنیزیم تبدیل شود. کلریدمنیزیم را خشک کرده، به صورت مذاب الکترولیز می کنند، منیزیم در کاتد آزاد می شود.

$$Mg^{2+}\ (\text{از آب دریا}) + Ca(OH)_2\ (\text{آب آهک}) \rightarrow Ca^{2+} + Mg(OH)_{2\downarrow}$$
$$Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$$

از نظر خواصّ شیمیایی، منیزیم فلزّی فعال است. با بخار آب جوش واکنش می دهد. در هوا سطح آن از یک لایهٔ محافظ اکسیدمنیزیم پوشیده می شود. به کمک شعله در هوا یا اکسیژن، با تولید گرما و نور سفید خیره کننده ای می سوزد و به MgO (پودر سفید رنگ) تبدیل می شود. با اسید هیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق، واکنش می دهد و گاز هیدروژن آزاد می کند.

تمرین ۸ـ ۱: معادله واکنش منیزیم را با بخار آب، اکسیژن و اسیدسولفوریک رقیق بنویسید.

کاربردها: فلزّ منیزیم همراه آلومینیم، در تهیّه آلیاژهای سبک و بسیار مقاوم که در ساختن بدنهٔ هواپیماها به کار می روند، مصرف می شود. به عنوان عامل کاهندهٔ قوی در استخراج فلزّات از کانه های آنها به کار می رود. مخلوط پودر آن با اکسیژن، در فلاش عکّاسی کاربرد دارد.

یکی از ترکیبات منیزیم، اکسید آن MgO است که به عنوان مادّهٔ پرکننده در تهیّه لاستیک، در تصفیهٔ فرآورده های نفتی به کار می رود. چون تا دمای ۲۸۰۰°C ذوب نمی شود، در ساختن آجرهای نسوز و گل آتشخوار مصرف دارد. از آنجا که خاصیت بازی ضعیف دارد، به صورت سوسپانسیون در آب (به صورت شربت سفیدرنگ) به عنوان داروی ضد اسید معده، کاربرد دارد.

کلسیم (Ca. ۴)

فلزی است سفیدنقره ای نسبتاً نرم که در ۸۴۵°C ذوب می شود. در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی شود امّا به صورت کربنات (سنگ مرمر و سنگ آهک)، دولومیت، ژیپس، فلوئوریت و آپاتیتها یافت می شود.

تمرین ۸ـ ۲: با مراجعه به فصل ۷، فرمول ژیپس، فلوئوریت و آپاتیت را بنویسید.

کلسیم را مانند منیزیم، از الکترولیز کلرید مذاب آن تهیّه می کنند.

فعّالیت شیمیایی کلسیم، بیشتر از منیزیم است، به طوری که با آب در دمای معمولی واکنش می دهد.

تمرین ۸ـ ۳: معادله واکنش کلسیم را با آب بنویسید.

کلرید کلسیم ($CaCl_2$) به عنوان مادّه نمگیر برای خشک کردن گازها کاربرد دارد. سولفات کلسیم با نام گچ در کارهای ساختمانی و نیز در شکسته بندی مصرف می شود. آهک (CaO) در کار بنّایی، شیشه سازی، تهیّه سیمان، دبّاغی پوست، قندسازی و غیره مصرف می شود.

آلومینیم ($_{13}Al$)

فلزی است سفیدنقره‌ای و سبک ($d = ۲/۷ g/cm^۳$)، بعد از نقره و مس و طلا در مرتبهٔ چهارم از نظر رسانایی گرما و برق، قرار دارد. در دمای $۶۶۰^\circ C$ ذوب می‌شود.

در طبیعت، به حالت آزاد وجود ندارد؛ بلکه عمدتاً به صورت انواع سیلیکاتها و نیز به صورت بوکسیت و کریولیت یافت می‌شود.

تمرین ۸ ـ ۴: با مراجعه به فصل ۷ فرمول بوکسیت و کریولیت را بنویسید.

در صنعت، آلومینیم را از بوکسیت تهیّه می‌کنند. ابتدا بوکسیت را به صورت اکسیدآلومینیم خالص ($Al_۲O_۳$، آلومین) درمی‌آورند، سپس آن را در کریولیت مذاب حل کرده، به روش الکترولیز، آلومینیم را در کاتد آزاد می‌کنند.

آلومینیم، فلزّی فعّال است. حتّی در دمای معمولی، سطح آن در هوا از لایه اکسید ($Al_۲O_۳$) پوشانده می‌شود. این لایه، فلز را از تأثیر بیشتر اکسیژن هوا محافظت می‌کند. ازاین‌رو، آلومینیم در هوا مقاوم و فسادناپذیر است. به همین علّت امروزه، به جای آهن، در و پنجره و بسیاری از اشیاء را از آلومینیم درست می‌کنند. اما اسیدهیدروکلریک، اسیدسولفوریک و هیدروکسیدسدیم بر آلومینیم اثر می‌کنند.

$$Al + NaOH + ۳H_۲O \rightarrow Na[Al(OH)_۴] + \frac{۳}{۲}H_۲\uparrow$$

تمرین ۸ ـ ۵: معادلهٔ واکنش زیر را کامل و موازنه کنید:

$$Al + H_۲SO_۴ \text{ (رقیق)} \rightarrow H_۲ + \ldots.$$

کاربردها: آلومینیم یکی از پرمصرف‌ترین فلزّات است که در ساختمان، صنایع ماشین‌سازی، تهیّهٔ آلیاژهای سبک و محکم، در تهیّهٔ قوطی و لوله‌های موادّ بهداشتی مانند کرم و خمیردندان، تهیّهٔ ظروف آشپزخانه، تهیّه ورقه‌های نازک برای بسته‌بندی موادّ غذایی، به صورت پودر در تهیّهٔ رنگهای متالیک (فلزّی) و غیره، مصرف می‌شود.

یکی از ترکیبهای مهمّ آلومینیم، زاج آلومینیم (زاج سفید) است که در رنگرزی به عنوان دندانه به کار می‌رود. آلومین ($Al_۲O_۳$) ترکیب مهمّ دیگر آلومینیم است که در تهیّه آلومینیم به کار می‌رود. دمای ذوب آن بسیار بالا ($۲۰۳۰^\circ C$) است. ازاین‌رو، در تهیّهٔ لوله‌هایی که در دماهای بالا به کار می‌روند، از آن استفاده می‌شود.

تیتان (Ti ۲۲)

فلزّی است سفـید نقره‌ای، بسیار مـحکم (استحکام آن سه برابـر استحکام آلومینیم و در حـدود استحکام فـولاد است)، نسبتـاً سبک ($d = ۴/۵ g/cm^۳$ ، حدود ۴۵ درصد سنگینی فولاد) و دیرگداز (با دمای ذوب $۱۶۵۰^\circ C$) است.

در طبیعت، به حـالت آزاد وجود ندارد. اما به صورت ترکـیب، فراوانتر از مس، سـرب و روی است. عـمـــدتاً به صـورت **ایلمنیت** ($FeTiO_۳$) و **روتیل** ($TiO_۲$) وجود دارد.

برای استخـراج آن، کانهٔ آن را به صورت اکسیـد، با زغال کک و گاز کلر، مخلوط و گرم می کنند. سـپس کلریدتیتان حاصل را به وسـیلهٔ منیزیم (یا سدیم) می کاهند.

$$TiO_۲ + ۲C + ۲Cl_۲ \xrightarrow{\text{گرما}} ۲CO\uparrow + TiCl_۴$$

$$TiCl_۴ + ۲Mg \xrightarrow{\text{گرما}} \underline{Ti} + ۲MgCl_۲$$

از نظر شـیمـیایـی، فلزّی بسیـار مقـاوم در مـقابل خـوردگی در هوا و آب دریاست. بازهای قوی و اسـیدنیـتریک بر آن اثر ندارند. تنهـا با اسید سـولفوریک غلیظ و اسیدهیدروکلریک و کلر در گرما، واکنش می دهد.

کـاربردها: تیـتان بـه علّت سبکی، اسـتـحکام، مـقاومت زیـاد در مقـابل خـوردگی و دیرگـداز بودن، کـاربردهای بیـشـمـاری در صنایع و علوم دارد کـه نمونه‌هایی از آنها عبارتند از: تهیّه فولادهای تیتاندار، ساختن هواپیما، موتورهای جت، مـوشکها، تجـهـیزات کـشتی، مـاشـینهای نسّـاجی، تهـیّه آند سلولهـای الکترولیز، ابزار جرّاحی، آنتی کـاتد در دستگاه تهیّه پرتوهای X ، در باتری نیکل-کادمیم برای سفینه های فضایی، پوشش فلزّات و سرامیکها.

از ترکیـبهای مهـمّ تیتان، دی اکسـید آن ($TiO_۲$) است که پودر سـفیدرنگ نامحلول در آب است. چـون آتشگیر و سمّی نیـست، به عنوان رنگدانه، در انواع رنگهای سفید مصرف می شود.

وانادیم (V ۲۳)

فلزّی است سـفـــیـد نقـره‌ای، نرم و مـفـتـول شـدنی، نـسـبـتـاً سـبک ($d = ۶/۱ g/cm^۳$) و دیرگداز (با دمای ذوب حدود $۱۹۰۰^\circ C$).

در طبیعت، به حالت آزاد وجود ندارد. بلکه عمدتاً به صورت $H_۲O$ و $V_۲O_۵$ و $Pb_۵(VO_۴)_۳Cl$ (وانادیدنیت)، $Cu_۳VS_۴$ (سـولوائیـت) یافت

می شود. برای استخراج وانادیم، معمولاً V_2O_5 را به وسیلهٔ منیزیم یا کلسیم می کاهند:

$$V_2O_5 + 5Mg \rightarrow 5MgO + 2V$$

وانادیم، فلزّی مقاوم در مقابل خوردگی است. امّا با اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک غلیظ در گرما، واکنش می دهد و بازهای قوی، مانند سود و پتاس بر آن اثر دارند.

کاربردها: مهمترین کاربردهای فلز وانادیم در تهیّه فولادهای وانادیم دار است.

یکی از ترکیبات مهم وانادیم، V_2O_5 (نارنجی رنگ) است که به عنوان کاتالیزور در تهیّه اسیدسولفوریک از دی اکسیدگوگرد، کاتالیزور در بسیاری از واکنشهای موادّ آلی، در رنگرزی، در تهیّه شیشه ها و سرامیکهای رنگی کاربرد دارد.

کروم ($_{24}Cr$)

فلزّی است به رنگ سفید مایل به خاکستری، سخت، شکننده و دیرگداز (با دمای ذوب $1900^\circ C$).

این فلز، در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد، بلکه عمدتاً به صورت **کرومیت** (FeO و Cr_2O_3) یافت می شود.

برای استخراج کروم، کرومیت را در کوره با زغال کک گرما می دهند. آلیاژی از کروم و آهن به نام **آلیاژ فروکروم** به دست می آید که آن را مستقیماً برای تهیّه فولادهای کروم دار مصرف می کنند.

$$Cr_2O_3, FeO + 4C \xrightarrow{\text{گرما}} 4CO\uparrow + Fe, 2Cr$$

برای تهیّه کروم خالص، ابتدا اکسیدکروم Cr_2O_3 تهیّه می کنند و سپس آن را با آلومینیم گرما می دهند (فرآیند ترمیت یا آلومینوترمی).

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{\text{گرما}} 2Al_2O_3 + 2\underline{Cr}$$

از نظر خواصّ شیمیایی، مانند نیکل و بیشتر از آن، در مقابل عوامل خورنده در هوا مقاوم است. با اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق، واکنش می دهد. امّا مانند آلومینیم در اسیدنیتریک **رویین**[1] می شود، یعنی نه تنها در آن حل

۱ـ Passive

نمی‌شود، بلکه وقتی از محلول اسید خارج و با آب شسته شود، دیگر در اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک حل نمی شود (علّت این رویداد، تشکیل یک لایهٔ نازک Cr_2O_3 نامحلول در اسیدهاست که سطح فلز را می‌پوشاند). مانند آلومینیم با بازهای قوی مانند سود و پتاس واکنش می دهد.

کاربردها: فلزّ کروم، برای پوشاندن سطح بسیاری از اشیای فلزّی و پلاستیکی، به منظور حفاظت آنها در مقابل خوردگی به کار می رود. مصرف عمدهٔ آن، در تهیّهٔ فولادهای مخصوص است. فولادهایی که ۱ تا ۲ درصد کروم دارند، بسیار سخت و محکم‌اند و در ساختن لولهٔ توپ و قسمتهای ضربه خور ماشینها به‌کار می رود. فولاد زنگ نزن، دارای ۱۲ درصد کروم است.

ترکیبات مهمّ کروم: یکی از ترکیبات مهمّ کروم، Cr_2O_3 است که مادّهٔ سبز رنگ و دیرگداز است. در تهیّه رنگهای لعابی و رنگهای روغنی سبز به کار می‌رود. همچنین برای تولید رنگ سبز در شیشه و سرامیکها مصرف دارد.

زاج کروم $KCr(SO_4)_2.12H_2O$ ترکیب مهمّ دیگری از کروم است که دارای رنگ بنفش مایل به آبی می باشد و در آب حل می شود. در صنعت دبّاغی چرم و نیز در رنگرزی، مانند زاج آلومینیم، به عنوان دندانه به کار می رود.

منگنز ($_{25}Mn$)

فلزّی است سفید نقره‌ای، درخشان، سخت و شکننده و نسبتاً سنگین ($d = 7/4 g/cm^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب $1245^\circ C$).

در طبیعت، به حالت آزاد یافت نمی شود بلکه عمدتاً به صورت کانه های اکسید مانند **پیرولوزیت** (MnO_2)، **هوسمانیت** (Mn_3O_4) وجود دارد.

در صنعت، منگنز را به روش ترمیت یعنی کاهیدن کانه های اکسید آن به وسیله آلومینیم، تهیّه می کنند.

$$3MnO_2 \text{ (پیرولوزیت)} + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3\underline{Mn}$$

منگنز خالص را به روش الکترولیز سولفات یا کلرید آن به دست می آورند.

از نظر خواصّ شیمیایی، منگنز، فلزّی بسیار فعّال است. در هوا سطح آن از یک لایه اکسید (MnO) پوشیده می شود. با اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق واکنش می دهد. اسیدسولفوریک غلیظ و گرم و اسیدنیتریک نیز بر آن اثر می کنند.

تمرین ۸ـ ۶: معادلهٔ واکنش اسیدسولفوریک رقیق و اسیدسولفوریک غلیظ و گرم را با منگنز بنویسید.

کاربردها: مصرف عمدهٔ منگنز، در صنعت فولادسازی است. زیرا منگنز می‌تواند با گوگرد موجود در فولاد ترکیب شود و گوگرد را که از مرغوبیّت فولاد کم می‌کند، از آن خارج سازد. یکی از آلیاژهای مهمّ منگنز **منگانین** است که دارای ۸۳ درصد مس، ۱۳ درصد منگنز و ۴ درصد نیکل است، چون مقاومت الکتریکی آن بر اثر دما تغییر نمی‌کند، در تهیّهٔ **کوئیل**[1] به کار می‌رود.

از ترکیبهای مهم منگنز، دی‌اکسیدمنگنز (MnO_2) دارای رنگ قهوه‌ای تیره است. به عنوان اکسید کنندهٔ قوی، در آزمایشگاه و صنعت کاربرد دارد. مثلاً، اسید هیدروکلریک را اکسید کرده، گاز کلر آزاد می‌کند که متداولترین روش تهیّهٔ گاز کلر در آزمایشگاه است و شئل، دانشمند معروف سوئدی، به همین روش گاز کلر را کشف کرد:

$$MnO_2 + 4HCl \text{ (غلیظ)} \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

در شیشه‌سازی، برای بی‌رنگ کردن خمیر شیشه به کار می‌رود. بعنوان مادهٔ خشک کننده، در رنگ مصرف دارد.

آهن ($_{26}Fe$)

فلزّی است به رنگ سفید نقره‌ای، چکش خوار، محکم، نسبتاً سنگین ($d = 7/87 g/cm^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب ۱۵۳۶°C)، جذب آهنربا می‌شود. تنها فلزی است که گرم و سرد کردن در خواصّ مکانیکی آن اثر می‌گذارد. همچنین وجود ناخالصیها بویژه کربن، خواص مکانیکی آن را تغییر می‌دهد.

آهن فلزّی بسیار فعّال است. در هوای مرطوب زنگ می‌زند (خورده می‌شود). کاهنده‌ای قوی است. در دمای بالا با بخار آب واکنش می‌دهد و گاز هیدروژن آزاد می‌کند. با اسیدهیدروکلریک، اسیدسولفوریک و اسیدنیتریک رقیق واکنش می‌دهد. بسیاری از نافلزّات در گرما با آن ترکیب می‌شوند. با اکسیژن به Fe_3O_4 و با گاز کلر $FeCl_3$ تولید می‌کند.

آهن در طبیعت به صورت آزاد وجود ندارد، بلکه عمدتاً به صورت کانه‌های اکسید، مانند **مگنتیت** (اکسید مغناطیسی آن Fe_3O_4)، **هماتیت** (Fe_2O_3)، **لیمونیت** ($Fe_2O_3.2H_2O$) و **سیدریت** ($FeCO_3$) وجود دارد. یکی از ترکیبهای طبیعی آن **پیریت** (FeS_2 به رنگ زرد طلایی) است که در گذشته از آن برای

۱ـ Coil

استخراج آهن استفاده می شده است.

آهن را در صنعت، از کاهیدن کانه های اکسید آن به وسیلهٔ زغال کک در کوره‌ای به نام کورهٔ بلند استخراج می کنند (اگر کانه به صورت کربنات باشد، بر اثر گرما به اکسید تبدیل می شود).

کانهٔ آهن را که معمولاً با ناخالصیهای سیلیسی همراه است، به صورت مخلوط با زغال کک و سنگ آهک در دهانهٔ بالای کوره در آن وارد می کنند. از پایین، هوای گرم در کوره دمیده می شود. ابتدا در پایین کوره که دما بالا (حدود $1500^{\circ}C$) است، زغال کک می سوزد و به CO تبدیل می شود. سپس این گاز، اکسید آهن را می کاهد و آهن آزاد می شود.

$$2C + O_2 \xrightarrow{\text{دمای بالا}} 2CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

ناخالصیهای همراه سنگ معدن، که عمدتاً سیلیس است، با آهکی که از تجزیهٔ سنگ آهک در گرمای کوره تشکیل می شود، ترکیب شده، به صورت تودهٔ سبک زود گداز و کف مانندی درمی آید که آن را **سرباره** می نامند. سرباره در روی آهن مذاب جمع آوری می شود که می توان آن را بآسانی جدا کرد و به عنوان فرآورده‌ای شبیه سیمان مورد استفاده قرار داد.

$$CaCO_3\text{(سنگ آهک)} \xrightarrow{\text{گرما}} CaO\text{ (آهک)} + CO_2$$

$$SiO_2\text{ (سیلیس)} + CaO \rightarrow CaSiO_3\text{ (سیلیکات کلسیم)}$$

پرسش ۸ـ۱: توضیح دهید که چرا در استخراج آهن، کربنات کلسیم را **کمک ذوب** می نامند؟

آنچه که به صورت مذاب از کورهٔ بلند ذوب آهن خارج می شود، **چدن** نامیده می شود که حدود ۴ تا ۵ درصد کربن و مقدار جزئی سیلیسیم، فسفر، گوگرد و ... همراه دارد.

چدن، از آهن خالص، زودگدازتر است (در $1200^{\circ}C$ ذوب می شود). سخت تر از آهن و شکننده است. از چدن، بیشتر در ریخته گری برای تهیهٔ ابزارها و قطعاتی که تحت فشار قرار نمی گیرند (مانند لولهٔ فاضلاب منازل) استفاده می شود و قسمت عمده چدن برای تهیهٔ فولاد به کار می رود.

برای تبدیل فولاد به چدن، باید مقدار ناخالصیهای چدن را کاهش داد و آن را به حدود ۱/۵ تا ۰/۱۵ درصد رساند. برای این کار، جریان هوای گرم را از روی

چدن عبور می دهند و یا به چدن مذاب، مقدار حساب شده‌ای آهن زنگ زده (آهن قراضه) اضافه می کنند تا مقدار معیّنی از ناخالصیهای چدن اکسید شده، خارج شود.

خواص و کاربردهای فولاد

فولاد نرم که تا ۰/۱۵ درصد کربن دارد، نسبتاً نرم و قابل انعطاف است. بیشتر در تهیهٔ پیچ و مهره، سیم خاردار، چرخ دندهٔ ساعت و . . . به کار می رود. **فولاد متوسّط** که بین ۰/۲ تا ۰/۶ درصد کربن دارد، نسبتاً سخت است و برای تهیّه ریل راه‌آهن، تیرآهن ساختمان و . . . کاربرد دارد.

فولاد سخت، بین ۰/۶ تا ۱/۶ درصد کربن دارد، بسیار سخت است و برای تهیّه انواع فنرهای فولادی، تیغ، مته و . . . به کار می رود.

آب دادن فولاد: اگر قطعه‌ای از فولاد تا دمای حدود $750^{\circ}C$ گرم شود و سپس بآهستگی در هوا سرد شود، بر نرمی آن افزوده می شود. امّا اگر با انداختن در آب سرد بسرعت سرد شود، بر سختی و شکنندگی آن افزوده می شود. علّت، این است که ترکیب ویژه‌ای از کربن و آهن تشکیل و سبب سختی فولاد می شود. این عمل را **آب دادن فولاد** می نامند. برای اینکه شکنندگی فولاد کاهش یابد و در عین حال سختی کافی پیدا کند، باید آن را بین $200^{\circ}C$ تا $300^{\circ}C$ گرم کرد و به حال خود گذاشت تا بتدریج در هوا سرد شود.

نیکل ($_{28}Ni$)

فلزی است سفید نقره‌ای، بسیار سخت و نسبتاً سنگین ($d = 8/9 g/cm^3$) و دیرگداز (در دمای $1453^{\circ}C$ ذوب می شود)؛ چکش خوار و بسیار جلا پذیر است. جذب آهنربا می شود.

نیکل، در طبیعت به صورت سولفید همراه با سولفید مس و نیز به صورت NiAs (نیکولیت[1]) و NiAsS وجود دارد.

در صنعت، نیکل را از کانه های سولفید یا آرسنید آن به دست می آورند. سولفید یا آرسنید نیکل را در هوا برشته می کنند و اکسید نیکلِ حاصل را با زغال کک گرما می دهند تا فلز آزاد شود:

$$2NiS + 3O_2 \rightarrow 2SO_2\uparrow + 2NiO$$

$$NiO + C \rightarrow CO + Ni$$

۱ـ Niccolite

برای به دست آوردن نیکل خالص، از روی نیکل ناخالص گاز CO عبور می‌دهند. نیکل، با این گاز ترکیبی به فرمول $Ni(CO)_4$ (تتراکربنیل نیکل) می‌دهد که مایع است و از ناخالصی که جامد است بآسانی قابل جدا کردن است. چون ناپایدارتر است، در گرما تجزیه می شود و نیکل بسیار خالص به دست می‌دهد.

$$\text{Ni ناخالص} + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 \text{ (مایع)} + \text{(جامد) ناخالصی}$$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{\text{گرما}} Ni \text{ (جامد)} + 4CO\uparrow$$

از نظر خواص شیمیایی، نسبتاً کم اثر است. در هوا اکسید نمی شود. در مقابل خوردگی مقاوم است. اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق به کندی بر آن اثر می کنند، اما اسیدنیتریک، بخوبی با آن واکنش می دهد. بازها بر آن اثر ندارند.

تمرین ۸ ـ ۷: معادلهٔ واکنش نیکل را با اسیدنیتریک رقیق بنویسید.

کاربردها: نیکل، کاربردهای گوناگونی دارد. به عنوان کاتالیزور واکنشهای هیدروژن دادن (مثلاً جامد کردن روغنهای نباتی)؛ در آبکاری و پوشاندن سطح برخی فلزات مصرف می‌شود. در تهیهٔ آلیاژهای سکّه، فولادهای زنگ نزن، آلیاژهای دارای مقاومت الکتریکی زیاد، و در ساختن باتری (انباره) قلیایی کاربرد دارد. آلیاژهای نیکل با مس که درصد نیکل آنها بالاست، در مقابل خوردگی بسیار مقاومند. ازاین‌رو، از آنها در صنایع شیمیایی، کشتی سازی و ساختن موتور هواپیما استفاده می شود. آلیاژ **انوار** که ضریب انبساط گرمایی آن بسیار کم است و در تهیهٔ پاندول ساعتها و ترازوها و ابزارهای اندازه گیری به کار می رود، فولادی است که ۳۵ تا ۳۷ درصد نیکل دارد.

مس ($_{29}Cu$)

فلزی است سرخرنگ، نرم و بسیار چکش خوار، مفتول شدنی و ورقه شدنی، نسبتاً سنگین ($d = 8/96 g/cm^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب ۱۰۸۳°C). رسانایی گرمایی و الکتریکی آن بسیار زیاد است؛ به‌طوری که، پس ، رساناترین فلزات است.

به مقدار کم، به صورت رگه‌هایی، در برخی صخره‌ها در طبیعت وجود دارد. امّا به صورت ترکیبات معدنی گوناگون در طبیعت موجود است که برخی از آنها، عبارتند از: $CuFeS_2$ (کالکوپیریت)، Cu_2S (کالکوسیت)، Cu_2O

(کوپریت)، $Cu(OH)_2 . 3CuCO_3$ (مالاشیت). در ایران، کانه‌های مس در کرمان فراوان است و در مجتمع مس سرچشمه استخراج می شود.

مس را عمدتاً از کالکوپیریت استخراج می کنند. ابتدا این کانه را با ماسه و زغال کک در کوره گرما می دهند. قسمت عمدهٔ سولفید آهن موجود در کانه، به اکسید آهن و سپس به سیلیکات آهن تبدیل می شود که زودگداز و سبک است و به صورت توده کف مانندی به نام **سرباره**[1] درمی آید و به آسانی جدا می شود.

$$CuFeS_2 = CuS \text{ و } FeS$$

$$FeS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2\uparrow + FeO$$

$$FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3 \qquad \text{سیلیکات آهن (II)}$$

از گاز دی اکسید گوگرد حاصل، برای تهیّهٔ اسیدسولفوریک استفاده می شود. در این مرحله، مخلوطی از سولفید مس همراه با باقیمانده‌ای از سولفیدآهن به نام **مات مس**[2] به حالت مایع حاصل می شود که دارای مقدار قابل توجّهی نقره، طلا و نیکل است. درمرحلهٔ بعدی، هوای فشرده را درمات می دمند تا باقیماندهٔ سولفید آهن آن اکسید شده، به صورت سرباره جدا شود. در این مرحله، مس به اکسید تبدیل می شود و اکسید حاصل، باقیمانده سولفید مس را می کاهد و مس آزاد می شود.

$$2CuS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6\underline{Cu} + SO_2$$

مس حاصل، حدود ۹۵ تا ۹۸ درصد خالص است، دوباره جریان هوا را از آن عبور می دهند. قسمت عمده ناخالصیها حذف می شوند و مسی با حدود ۹۹/۷ درصد به دست می آید. چون همین مقدار ناخالصی، رسانایی الکتریکی مس را به شدّت کاهش می دهد، معمولاً به روش تصفیه الکتریکی (به فصل ۷ رجوع شود)، مسِ کاملاً خالص به دست می آورند.

از نظر خواصّ شیمیایی، مس فلزّی نسبتاً کم اثر است و در مقابل عوامل شیمیایی محیط بیشتر از آهن مقاوم است. در هوای مرطوب، سطح آن از لایه سبزرنگ هیدروکسید ـ کربنات مس (زنگار $Cu(OH)_2 . CuCO_3$) پوشیده

۱ـ Slag

۲ـ Matte

می‌شود. در مجاورت اسیدها و چربیهای موجود در غذا نیز، از لایه‌ای سبز رنگ پوشیده می شود که سمّی است. ازاین رو، در قدیم که از ظرفهای مسی در آشپزخانه ها استفاده می شد، سطح ظروف مسی را با قلع می پوشاندند (سفیدکاری مس). در گرما، سطح آن از لایهٔ سیاهرنگ اکسید (CuO) پوشیده می‌شود (این اکسید ناپایدار است. در دمای بالاتر تجزیه شده، اکسیژن و اکسید قرمز رنگ Cu_2O می دهد).

اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک رقیق، بر مس اثر ندارند. امّا اسید سولفوریک غلیظ در گرما و اسیدنیتریک بر آن اثر می کنند.

تمرین ۸ ـ ۸: با مراجعه به فصل ششم، معادلهٔ واکنشهای مس با اسیدسولفوریک غلیظ و گرم و اسیدنیتریک را بنویسید.

کاربردها: در تهیه آلیاژهای سکّه، مفرغ (برنز) و برنج مصرف می شود. در تهیّه بسیاری از لوله ها (مانند لولهٔ آب کولر، لولهٔ نفت در بخاری و غیره)، ساختن برخی ظروف آشپزخانه، آب مس کاری برخی اشیای فلزی و مهمتر از همه در تهیّه سیمهای تلفن و سیمها و کابلهای انتقال برق و . . . به کار می رود.

روی ($_{30}Zn$)

فلزّی است سفید درخشان با جلای خاکستری مایل به آبی، سبکتر از آهن ($d = ۷/۱۴ g/cm^3$) زودگداز (در $۴۱۹^\circ C$ ذوب می‌شود).

در طبیعت، به حالت آزاد وجود ندارد و عمدتاً به صورت **بلاند** (ZnS) و کالامین ($ZnCO_3$) وجود دارد. برای استخراج آن، **بلاند** را در هوا برشته می کنند (یا کالامین را تجزیه می کنند). سپس اکسید روی حاصل را به وسیله زغال در گرما می کاهند.

$$۲ZnS + ۳O_2 \rightarrow ۲ZnO + ۲SO_2$$
$$ZnO + C \rightarrow CO\uparrow + Zn$$

روی، فلزّی نسبتاً فعّال است. در هوا سطح آن از یک لایهٔ اکسید (ZnO) سفید رنگ و محافظ پوشانده می شود. با اسیدهیدروکلریک، اسیدسولفوریک رقیق و اسیدنیتریک رقیق واکنش می دهد. بازهای قوی مانند هیدروکسیدسدیم بر آن اثر دارند.

تمرین ۸ ـ ۹: معادلهٔ واکنش هیدروکسیدسدیم را با فلزّ روی بنویسید.

کاربردها: در تهیّه آلیاژ مفرغ (برنز) و برنج، گالوانیزه کردن آهن، در ساختن پیل خشک (قطب منفی) و غیره کاربرد دارد.

از ترکیبهای مهم آن ZnO است که به عنوان رنگدانهٔ سفید در رنگسازی، پرکننده و سخت کننده در لاستیک سازی و غیره مصرف دارد.

نقره ($_{47}Ag$)

فلزّی است سفید و برّاق، نرم و نسبتاً سنگین ($d = 10/5 g/cm^3$) که در دمای $960/5^\circ C$ ذوب می شود. رسانایی الکتریکی آن از تمام فلزّات بیشتر است. قابلیّت مفتول شدن و ورقه شدن آن از فلزّات دیگر (غیر از طلا) بیشتر است.

نقره در طبیعت، به صورت آزاد وجود دارد. با وجود این به صورت Ag_2S (آرژانتیت همراه با سولفید مس و سرب) و نیز به صورت AgCl (نقره شاخی) نیز یافت می شود.

نقره را ضمن استخراج مس (در مرحلهٔ الکترولیز) به دست می آورند. یا از کانه های سرب نقره دار جدا می کنند. برای این منظور، پس از استخراج سرب از کانه آن، سرب حاصل را که با نقره همراه است، ذوب و سپس سرد می کنند تا قسمت عمدهٔ سرب آن به صورت بلور بر سطح مخلوط جمع و جدا شود. باقیمانده را در جریان هوای گرم قرار می دهند تا سرب اکسید شده، نقره آزاد می شود.

از نظر شیمیایی، نقره فلزّی بسیار کم اثر است. بازها بر آن بی اثرند. ازاین رو، می توان محلول هیدروکسیدسدیم را در ظرف نقره ای جوشاند. اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق بر آن اثر ندارند. اما اسید نیتریک و اسیدسولفوریک غلیظ در گرما با آن واکنش می دهند. معادلهٔ واکنش آن با اسیدنیتریک چنین است:

$$4HNO_3 + 3Ag \rightarrow 3AgNO_3 + 2H_2O + NO\uparrow$$

اسیدهیدروسولفوریک نیز با اینکه اسید بسیار ضعیف است، بر نقره اثر می کند و آن را سیاه می کند.

$$2Ag + H_2S \rightarrow H_2 + Ag_2S\downarrow$$
(سیاه رنگ)

علّت سیاه شدن اشیای نقره ای در هوا، وجود مقدار اندکی گاز H_2S در هواست (البتّه ممکن است به علّت وجود ناخالصیهای همراه نقره که در هوا اکسید و سیاه می شوند نیز، این اشیا در هوا سیاه شوند). برای سفید کردن اشیای نقره ای سیاه شده، کافیست که آنها را در ظرف آلومینیمی در محلول ۲۰ درصد کربنات سدیم بجوشانیم.

کاربردها: نقره نیز مانند طلا به علّت نرمی زیاد، به صورت خالص به کار نمی رود. بلکه به صورت آلیاژ با طلا و مس در تهیّه سکه های نقره ای، تهیّه جواهرات و اشیای نقره ای خانگی و غیره مصرف می شود.

از ترکیبات مهمّ نقره، نیترات نقره ($AgNO_3$) است که از تأثیر اسیدنیتریک بر نقره تهیّه می شود. در پزشکی، از آن برای سوزاندن جوش صورت استفاده می کردند. ازاین رو، به علّت سوزاننده بودن، آن را **سنگ جهنم** نامیده اند.

اکسید نقره (Ag_2O) از تأثیر محلول سود بر نیترات نقره به دست می آید:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O + Ag_2O\downarrow$$
(قهوه ای)

در آیینه سازی، اکسید نقره را در محلول آمونیاک حل می کنند و بر آن یک آلدهید یا قند گلوکز (که عامل آلدهیدی دارد)، اضافه می کنند و روی شیشه می ریزند، نقره آزاد می شود و شیشه را به آیینه تبدیل می کند:

$$RCHO\ (\text{آلدهید}) + Ag_2O\ (\text{محلول در آمونیاک}) \rightarrow$$
$$RCOOH\ (\text{اسید آلی}) + 2Ag$$

کلرید نقره ($AgCl$) مادّه سفید رنگ محلول در آمونیاک است. $AgBr$ زرد رنگ است که در مقابل نور تجزیه می شود و نقره آزاد می شود. ازاین رو، از آن در تهیّه فیلمها و کاغذهای حسّاس عکاسی استفاده می شود.

طلا ($_{79}Au$)

فلزّی است زرد خوشرنگ، بسیار نرم و سنگین ($d = 19/2 g/cm^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب $1063^\circ C$). قابلیّت مفتول شدن و ورقه شدن آن از فلزّات دیگر بیشتر است. به طوری که از یک گرم طلا، می شود مفتولی به طول ۲۵۰۰ متر تهیّه کرد. همچنین توانسته اند ورقه هایی به ضخامت $\frac{1}{2500}$ میلیمتر از طلا درست کنند که نور از آن عبور کند.

طلا در طبیعت عمدتاً به حالت آزاد یافت می شود (اما اندکی به صورت $AuAgTe_4$ به نام **سیلوانیت** نیز در طبیعت وجود دارد).

برای استخراج طلا، ماسه های طلادار را در جریان آب قرار می دهند، طلا که سنگین تر است، ته نشین و ماسه عمدتاً از آن جدا می شود. سپس آن را در جیوه، به صورت مُلغمه درمی آورند و از باقیماندهٔ ماسه جدا می کنند. آنگاه جیوه را بخار کرده، طلای خالص به دست می آورند.

از نظر خواصّ شیمیایی، طلا یک فلز نجیب (بسیار کم اثر) و فسادناپذیر

است. و تنها **تیزاب سلطانی** (مخلوطی به نسبت ۳ مول HCl و ۱ مول HNO_3) آن را در خود حل می کند و $AuCl_3$ (قرمز رنگ) تولید می کند.

$$3HCl + HNO_3 + Au \rightarrow 2H_2O + NO\uparrow + AuCl_3 \quad (III)$$

کلرید طلای

البته کلرید طلای (III) در اسیدهیدروکلریک حل می‌شود و اسید تتراکلرواوریک (III) می دهد.

$$AuCl_3 + HCl \rightarrow HAuCl_4 \quad (III)$$

اسیدتتراکلرواوریک

ازاین اسید، برای خالص کردن طلا به روش الکترولیز (بویژه جدا کردن نقره از آن) استفاده می شود.

البته آب کلر، برم مایع و حتی ید و فلوئور در دماهای بالا بر طلا اثر می کنند. جیوه طلا را در خود حل می کند و ملغمه تشکیل می دهد.

چون طلا فلزّی بسیار نرم است، به صورت خالص از آن استفاده نمی شود بلکه عمدتاً به صورت آلیاژ با مس یا نقره که سختی مناسبی به آن می دهند، به کار می رود. معمولاً نسبت وزنی طلا را در این آلیاژها (عیار آلیاژ طلا) برحسب **قیراط** بیان می کنند. یعنی طلای خالص را ۲۴ قیراطی در نظر می گیرند و آلیاژی که ۷۵ درصد طلا دارد به طلای ۱۸ (یا $\frac{18}{24}$ قیراطی) موسوم است.

کاربردهای طلا: از طلا که یک فلزّ فسادناپذیر و خوشرنگ است به صورت آلیاژ با مس یا نقره، برای ضرب سکّه (مانند سکه های بهار آزادی)، ساختن زینت‌آلات، نشانها، مدالها، در جواهرسازی، دندانسازی، آب طلا کاری اشیا و . . . استفاده می شود.

جیوه ($_{80}Hg$)

فلزّی است مایع به رنگ سفید نقره ای (به همین علّت کیمیاگران به آن سیماب می گفتند)، بسیار سنگین ($d = 13/55 g/cm^3$). دمای ذوب آن $-38/8^\circ C$ است و در دمای $356/9^\circ C$ می جوشد. رسانایی الکتریکی آنها کم است. غیر از آهن، نیکل، کبالت و پلاتین، فلزّات دیگر را در خود حل می کند و آلیاژ ویژه ای به نام **مُلغمه** تشکیل می دهد. از ملغمه سدیم به عنوان عامل کاهنده، از ملغمه نقره در پر کردن دندان و از ملغمه طلا در استخراج طلا استفاده می شود. تنفس بخار جیوه و حتّی تماس آن با پوست بدن، خطرناک است.

جیوه در طبیعت، اندکی به حالت آزاد امّا عمدتاً به صورت سولفید (HgS)

به رنگ قرمز به نام **سینابر**[1] یا **شنگرف** وجود دارد. برای استخراج جیوه، کافیست که HgS را در هوا گرم کنیم. زیرا این سولفید برعکس سولفید فلزهای دیگر، ضمن برشته شدن به SO_2 و Hg تبدیل می شود (زیرا، اکسید جیوه در گرما تجزیه می‌شود).

$$HgS + O_2 \xrightarrow{\text{گرما}} \underline{Hg} + SO_2$$

برای خالص کردن جیوه، آن را در خلأ تقطیر می کنند؛ یا در محلول ۲۰ درصد اسیدنیتریک قرار می دهند تا فلزات فعّال دیگر که ممکن است همراه جیوه باشند، حل شده، از جیوه جدا شوند.

از نظر خواصّ شیمیایی، جیوه فلزّی کم اثر است. اکسیژن هوا در دمای حدود ۳۵۰°C با آن ترکیب می شود (HgO حاصل در ۵۰۰°C تجزیه می‌شود). اما هالوژنها در شرایط معمولی نیز بر آن اثر می کنند. مثلاً کلر با جیوه (بسته به کم یا زیاد بودن مقدار جیوه) $HgCl_2$ و Hg_2Cl_2 می‌دهد. بازها بر جیوه اثر ندارند. اما اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک غلیظ با آن واکنش می دهند.

تمرین ۸ ـ ۱۰ : معادلهٔ واکنش اسیدنیتریک را با جیوه، که در آن $Hg(NO_3)_2$ تشکیل می شود، بنویسید.

کاربردها: از جیوه در ساختن دماسنجها و فشارسنجها، لامپ بخار جیوه، برخی دستگاههای الکتریکی و نیز برای تهیّه ملغمه ها، کاتد دستگاه الکترولیز برای تهیّه کلر و هیدروکسیدسدیم، خنک کننده نیروگاههای اتمی و جذب کنندهٔ نوترون در رآکتورها و به عنوان کاتالیزور در برخی واکنشها، استفاده می شود.

اکسید جیوه (II)، HgO قرمز رنگ است و به عنوان رنگدانه وضدـ عفونی کننده مصرف می شود.

کلریدجیوه (II)، $HgCl_2$ سفید رنگ است. به عنوان کاتالیزور، قارچ‌کش، حشره‌کش، چاپ پارچه و باتری خشک، عکاسی و لیتوگرافی مصرف می شود.

کلرید جیوه (I)، Hg_2Cl_2 (کالومل) سفید رنگ است. به عنوان ضدّ قارچ و نیز در ساختن الکترود جیوه‌ای، رنگ سرامیک و در داروسازی مصرف می‌شود.

ایزوسیانات جیوه (II) (فولمینات جیوه) سفید رنگ و ناپایدار است. به‌عنوان چاشنی موادّ منفجره در سلاح گرم و آتش بازی مصرف می شود.

۱ـ Cinabar

سرب ($_{۸۲}Pb$)

فلزّی است خاکستری رنگ، نرم و قابل تورق، سنگین ($d = ۱۱/۳۵ g/cm^۳$) و زودگداز (در $۳۲۷/۴^\circ C$ ذوب می‌شود). امواج صوتی و پرتوهای الکترومغناطیسی مانند پرتوهای X را جذب می کند و رسانای الکتریکی ضعیفی است.

در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد بلکه به صورت کانه هایی مانند **گالن** (PbS)، **آنگلزیت** ($PbSO_۴$) و **سروزیت** ($PbCO_۳$) یافت می شود.

برای تهیّه آن در صنعت، گالن را برشته می کنند و اکسید سرب حاصل را با زغال کک (که در شرایط عمل به CO تبدیل می شود) می کاهند.

$$۲PbS + ۳O_۲ \rightarrow ۲PbO + ۲SO_۲$$
$$PbO + CO \rightarrow CO_۲ + Pb$$

فعّالیت سرب، نسبتاً کم است و در مقابل خوردگی مقاوم است. چون کلریدسرب ($PbCl_۲$) و سولفات سرب ($PbSO_۴$) در آب حل نمی شوند، ازاین رو، اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک در شرایط معمولی بر آن اثر ندارند. اما اسیدنیتریک رقیق با آن واکنش داده، نیترات سرب تولید می کند.

$$۳Pb + ۸HNO_۳ \rightarrow ۳Pb(NO_۳)_۲ + ۲NO + ۴H_۲O$$

بازهای قوی، مانند هیدروکسیدسدیم بر آن اثر می کنند. در هوای مرطوب، سطح آن از لایه هیدروکسید- کربنات سفید رنگ سرب که محافظ است، پوشیده می شود.

کاربردها: در آلیاژ لحیم کاری، در آلیاژ حروف چاپ، در تهیّه پوششهای ضدّ پرتوها، تهیّهٔ لولهٔ فاضلابها، پوشش کابلها و غیره کاربرد دارد.

از ترکیبات مهمّ سرب، دی اکسید آن $PbO_۲$ (قهوه ای رنگ) است که در ساختن صفحه های باتری اتومبیل (انبارهٔ سربی) مصرف می شود. همچنین $Pb_۳O_۴$ (قرمز رنگ) ترکیب دیگری از سرب است که به عنوان ضد زنگ، سطح تیرآهنها را با آن می پوشانند.

کرومات سرب $PbCrO_۴$ نیز به عنوان رنگدانه[۱] زرد، در رنگسازی مصرف می شود.

۱- Pigment

پرسش و تمرین

۱ـ توضیح دهید که چرا فلزّات، غالباً به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارند؟

۲ـ جدولی با دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون آن، نام و علامت شیمیایی فلزّاتی که در این فصل بررسی شده‌اند و در ستون دیگر، کانه‌های این فلزّات را بنویسید.

۳ـ جدولی با دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون آن، نام و علامت شیمیایی فلزّاتی که در این فصل بررسی شده‌اند و در ستون دیگر، کاربردهای مهمّ این فلزات را بنویسید.

۴ـ نام فلزّاتی را که تنها از راه الکترولیز تهیّه می شوند، بنویسید.

۵ـ سطح کدام فلزّات، در هوای مرطوب از لایهٔ محافظی پوشانده می‌شود؟ ماهیّت این پوشش را معیّن کنید.

۶ـ برای تهیّه کدام فلزّات، اکسید آنها را به‌وسیلهٔ آلومینیم یا منیزیم می‌کاهند؟ در هر مورد، یک مثال بیاورید و معادله واکنشها را بنویسید.

۷ـ کدام فلزات، در مقابل خوردگی، مقاوم و کدام، در هوای مرطوب اکسید و خورده می شوند؟

۸ـ یک ترکیب مهمّ هر یک از فلزّاتی را که در این فصل بررسی شده‌اند، نام ببرید. فرمول شیمیایی هر یک را بنویسید، خواص و کاربردهای مهمّ هر یک را بیان کنید.

۹ـ آب دادن فولاد را تعریف کنید و علّت سخت‌تر شدن فولاد را در این عمل بیان کنید.

۱۰ـ سود و پتاس بر کدام فلزّات اثر می کنند؟

۱۱ـ هر یک از مفهومهای زیر را تعریف کنید.

الف) مات مس ب) سرباره ج) کمک ذوب د) ملغمه

۱۲ـ جدولی با دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون آن، نام و نشانه شیمیایی فلزّاتی را که در این فصل بررسی شده‌اند و در ستون دیگر، روش تهیّه این فلزات را به اختصار بنویسید.

۱۳ـ جدولی شامل دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون، نام و نشانهٔ شیمیایی فلزّاتی را که در این فصل بررسی شده اند و در ستون دیگر، خواصّ شیمیایی این فلزّات را به اختصار بنویسید.

۱۴ـ با استفاده از داده‌های متن این فصل، چگالی فلزّات بررسی شده در این فصل را با هم مقایسه کرده، سبکترین و سنگین‌ترین آنها را مشخص کنید.

۱۵ـ با استفاده از داده‌های متن این فصل، دماهای ذوب فلزّاتی را که بررسی شده‌اند، با هم مقایسه کرده، زودگدازترین و دیرگدازترین آنها را مشخص کنید.

منابع

1 - A - Level Chemistry , Wilkinson 1983.

2 - A moderne approach to chemistry , stove and philleis , 1984.

3 - Chemistg , the central science , Brown , 1987.

4 - Chemistg For science and engenering , Breck , 1986.

5 - Chemistg For 1× and × class textbook , Rahman , 1984.

6 - Conciese O - level chems try , Dvuison , 1984.

7 - Modern concepts in Chemistry , S.S. Bavia 1983.

8 - Modern inorganic Chemistry , Jolly, 1987.

9 - O - grade Chemistry , essential Facts and theory , 1976.

10- O - level Chemistry , C.W. Lafham , 1983.

11 - Pinciples of Chemistry , Torrsence . J. switt, 1986.