

Demonstrationsforsøg: Aluminium

Aluminiums reaktion med syrer og baser kan, ligesom hexaaqua-ionens surhed, illustreres ved et par simple demonstrationsforsøg.

Af Kemiker cand.scient., ph.d. Torben Birk

Aluminiums samfundsmæssige betydning kan næppe overvurderes. Jordskorpens tredje hyppigst forekommende grundstof har en lang række egenskaber, der gør det anvendeligt i alt fra cykler over højspændingskabler til flyvemaskiner. Metallet er hårdt, samtidigt let, elektrisk ledende og modstandsdygtigt over for ydre oxidation fra luft og vand.

Aluminiums kemiske forbindelser anvendes bl.a. som koagulant ved vandrensning, katalysatorer ved organisk syntese, i lægemidler mod syrerelaterede sygdomme i mave-tarmsystemet og i antipersperanter.

Lidt kemi

Kemisk er aluminium reaktivt. Det oxideres til den Pearson-klassificerede hårde aluminium(III)ion, der danner stabile forbindelser med hårde ligatorer som fluor og oxygen. Disse typer forbindelser genfindes i de naturligt forekommende mineraler af aluminium, f.eks. kryolit, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, kryolithionit $\text{Na}_3\text{Li}_3[\text{AlF}_6]_2$, zharchikhit, $\text{AlF}(\text{OH})_2$, korund, Al_2O_3 og det kommercielt vigtige bauxit $\text{AlO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ ($0 < n < 1$). Binære forbindelser som Al_4C_3 , AlN , AlP og Al_2S_3 fremstilles ved direkte reaktion mellem grundstofferne, da alle hydrolyseres fuldstændigt i vand til $\text{Al}(\text{OH})_3$ og den formelle anions stamhydrid CH_4 , NH_3 , PH_3 og H_2S .

■ Aluminium – lidt historie

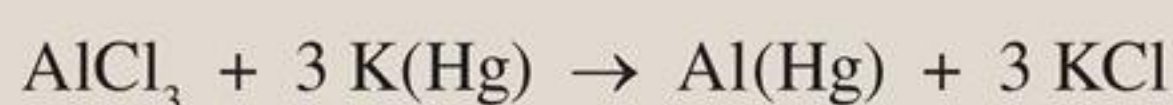
Sir Humphry Davy (1778-1829) begynder sin beskrivelse af aluminium i bogen *"Elements of Chemical Philosophy"* fra 1812 således:

"When a solution of ammonia or of potassa, not in excess, is thrown into a solution of alum, a substance falls down, which when well washed, and dried at a red heat, is alumina. This substance appears to contain a peculiar metal, but yet aluminium has not been obtained in a perfectly free state though alloys of it with other metalline substances have been procured sufficiently distinct to indicate the probable nature of alumina." [4].

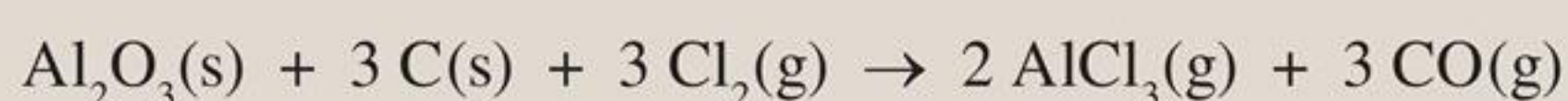
Allerede i 1808 havde H. Davy, uden held, forsøgt at isolere det ukendte grundstof ved elektrolyse; en fremgangsmåde han med stort held havde anvendt til fremstilling af flere alkali og jordalkalimetaller.

Hans Christian Ørsted (1777-1851) kunne den 8. april 1825 i det Kgl. Videnskabernes Selskab fremvise den første urene metalliske prøve af grundstoffet aluminium. Fremstillingen, ud fra AlCl_3 beskriver han således:

"Opvarmet hurtigt med Kaliumamalgan, lider det en Adskillelse, hvorved Chlokalier og Leeræramalgan dannes. Dette Amalgan adskiller sig med en stor Hurtighed i Berøring med Luften, og giver ved Destillation, uden Berøring med Luften, Metalklump, som i Farve og Glands noget nærmer Tinnet." [5]



AlCl_3 (Chlorlerrær i Ørsteds nomenklatur) blev indledningsvist fremstillet ved at lede dichlor over en blanding af Al_2O_3 og carbon.



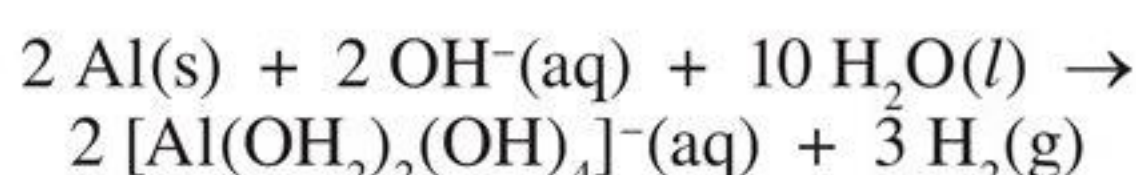
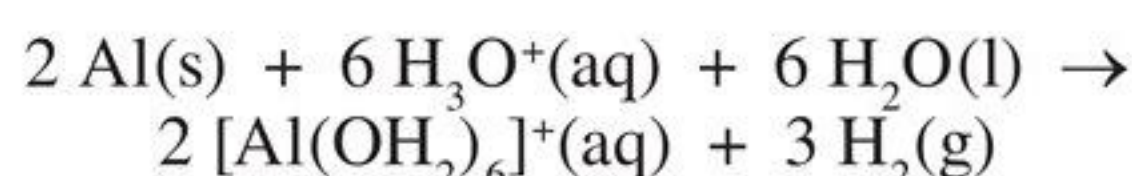
Som tilfældet med andre af H.C. Ørsteds betydningsfulde opdagelser forfulgte han ikke arbejdet med aluminium yderligere, men overlod resultaterne til den tyske kemiker Friedrich Wöhler (1800-1882).

Aluminium lader sig kun vanskeligt reducere ud af sine kemiske forbindelser. Den vanskelige fremstilling gjorde aluminium til et yderst kostbart materiale i tiden efter dets isolering. I ca. 1859 udførte hofguldsmed Jørgen Balthasar Dalhoff (1800-1890) således en generalhjem i aluminium til kong Frederik VII, ligesom Washington-monumentets obelisk fra 1884 blev afsluttet med et apex af metallet. Ca. 30 år efter de første genstande af aluminium var blevet fremvist på verdensudstillingen i Paris 1855 (fremstillet efter metode af Henri Étienne Sainte-Claire Deville) udlignes forholdet mellem aluminiums naturlige forekomst og tilgængelighed, da den amerikanske kemiker Charles Martin Hall (1863-1914) og franskmændene Paul Héroult (1863-1914) i 1886, uafhængigt af hinanden, introducerede den endnu benyttede elektrokemiske reduktion af Al_2O_3 opløst i smeltet $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

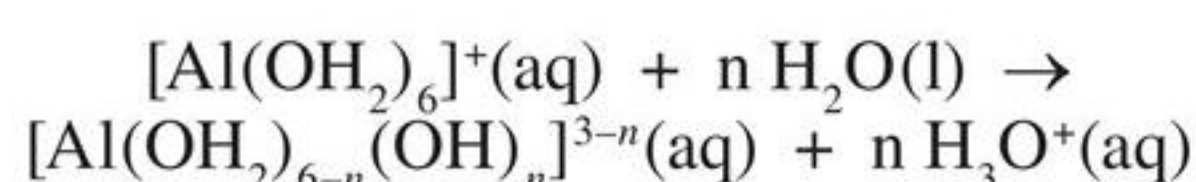


Kryolit, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ fra Ivittuut i Grønland på medalje fra "Den 32. Internationale Kemi-olympiade" afholdt i København år 2000.

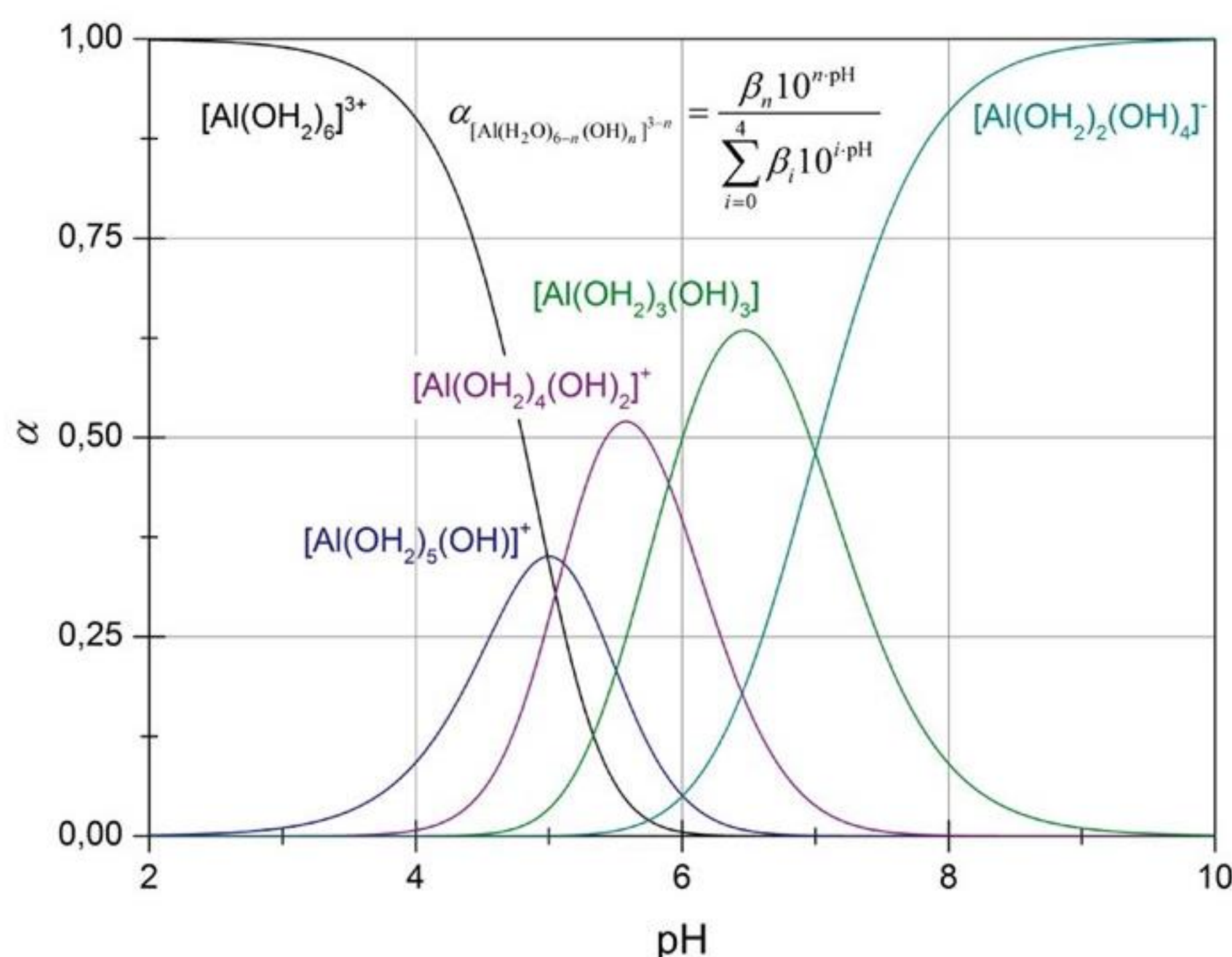
Aluminium opløses i fortyndede syrer og alkalimetallhydroxi-der under hydrogenudvikling og dannelse af hhv. $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ og $[\text{Al}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4]^-$.



Vandige opløsninger af aluminium(III) reagerer surt pga. den farveløse oktaedriske hexaaquaions protolyse. Syrestyrken af $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ($K_{a1} = 10^{-4,95}$ M) er sammenlignelig med eddikesyres ($K_a = 10^{-4,76}$ M), og der udvikles carbondioxid ved tilsætning af $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Hexaaquaionens protolyseprodukter afhænger af opløsningens aluminium(III) koncentration og pH-værdi.

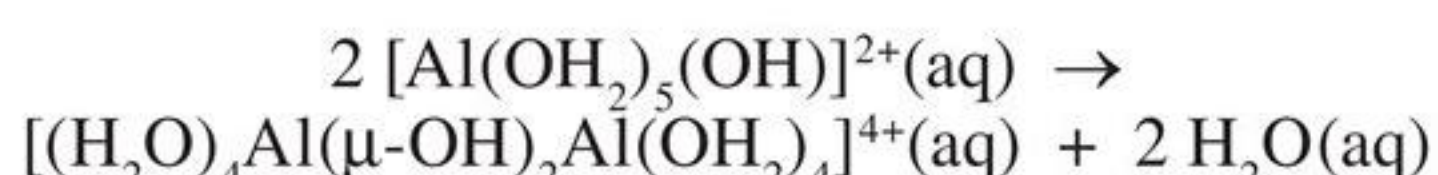


I sur opløsning (pH<4) er $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ dominerende, mens $[\text{Al}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4]^-$ dominerer i basisk opløsning (pH>7). I pH-vinduet mellem disse yderpunkter eksisterer dels en række mononukleare hydroxido-komplekser, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-n}$ ($n=0-4$), hvis beregnede fordelingsdiagram (dannelsesgraden, α som funktion af pH) er vist som figur 1.



Figur 1. Fordelingsdiagram over hydrolyseprodukterne af $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Diagrammet er beregnet på grundlag af de kumulative dannelseskonstanter $\beta_0 \equiv 1 \text{ M}^0$, $\beta_1 = 10^{-4,99} \text{ M}^1$, $\beta_2 = 10^{-10,10} \text{ M}^2$, $\beta_3 = 10^{-16,00} \text{ M}^3$, $\beta_4 = 10^{-23,00} \text{ M}^4$. [1] Diagrammet viser en forsimplet beskrivelse af opløsningens faktiske sammensætning ved ikke at medtage f.eks. polymerisering. pH-værdierne, hvor hydrolyseprodukterne $[\text{Al}(\text{OH}_2)_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-n}$ ($n=1,2,3$) optræder med maksimal koncentration kan bestemmes af differentialligningen $d\alpha_n/d\text{pH} \big|_{\text{pH}_{\text{max}}} = 0$. Løsningerne ($\text{pH}_{n,\text{max}}$; $\alpha_{n,\text{max}}$) til de tre resulterende fjerdegradsligninger er (5,00; 0,351), (5,58; 0,520) og (6,47; 0,634).

Ved højere koncentrationer af aluminium(III) indtræder tillige kondensations-polymerisering gennem μ -hydroxidobroer. Et blandt flere eksempler er den dinukleare kompleksation $[\{\text{Al}(\text{OH}_2)_4\}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$.



Ved pH ≈ 7 dominerer det neutrale amfotere $[\text{Al}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_3]$. Det fældes som et hvidligt geletinøst bundfald, ikke kun ved tilsætning af $\text{OH}^-(\text{aq})$ til $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}(\text{aq})$, men også af en række svage syres korresponderende baser som CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} og CN^- hvis protolyse i vandig opløsning sikrer en passende høj hydroxidionkoncentration. Hydroxidets (og oxidets) amfotere egenskaber er i overensstemmelse med aluminiums placering i det periodiske systems grænseområde mellem metaller og ikke-metaller.

Hydrolysen af aluminium(III) er et blandt flere eksempler på metalkomplekseres protolyseaktivitet i vandig opløsning f.eks. $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ og $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Syrestyrken afhænger i nogen grad af kationens overordnede ladning og ionradius, således at høj ladning og lille radius øger syrestyrken.

Demonstrationsforsøg

Aluminiums reaktion med syrer/baser og hexaaquaionens protolyse kan i undervisningen illustreres med et par simple visuelle demonstrationsforsøg. Inspiration til andre demonstrationsforsøg over aluminium og dets forbindelsers kemi kan findes i bogform [2] og på en lange række hjemmesider eventuelt ledsaget af filmklip af selve forsøgene. Kvaliteten af internetfilmene er meget varierende, fra det pædagogiske seriøse til det direkte livsfarlige, men passende udvalgt vil flere kunne inddrages i en undervisningssituation.

Forsøg 1: Aluminiums reaktion med syre og base

Ved forsøget benyttes alufolie, der sikrer en hurtig og kraftig reaktion med syrer og baser. Folien kan formes, og relativt store emner kan let opløses. Som alternativ til alufolie kan man ►



Anton Paar

PNR 12 Versatile Consistency Testing

The PNR 12 penetrometer is the right choice for consistency and plasticity determination.

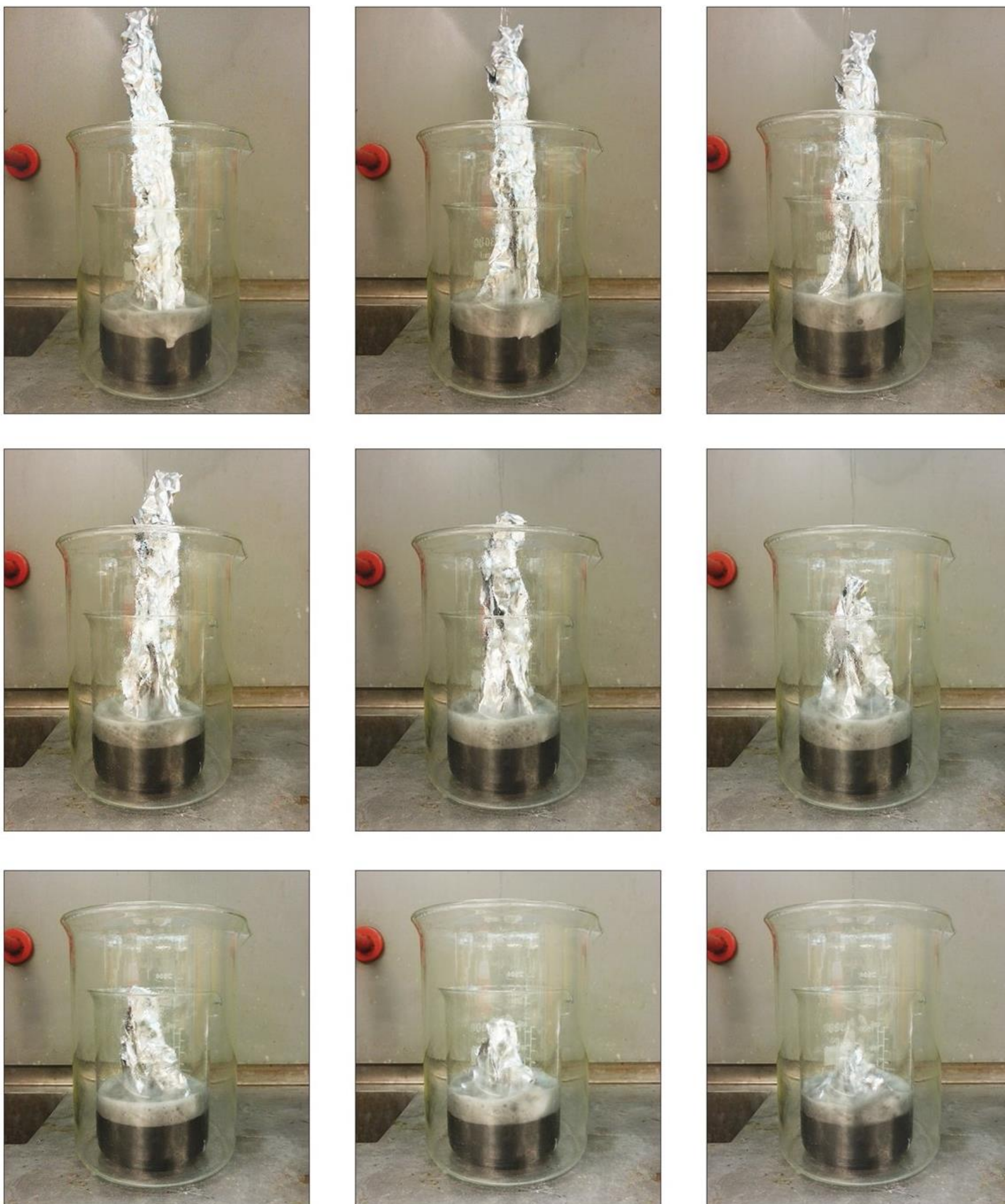
Discover the versatility of penetration – from cone to needle, from paste to bitumen.



info.dk@anton-paar.com | www.anton-paar.com

benytte andre tynde genstande af aluminium, f.eks. sodavandsdåser. Dog bør man inden forsøget sikre, at dåsen faktisk er af aluminium, ligesom dåsens overfladelag af plastfolie effektivt skal fjernes f.eks. ved slibning med finkornet sandpapir. Forsøget kan kombineres med syntese af $[K(OH)_2][Al(OH)_2](SO_4)_2$ (alun) som elevforsøg.

i *stinkske*. 50-75 cm alufolie krammes løst på den lange led. Alufolien sættes med den ene ende i natriumhydroxid-opløsningen. En kraftig exoterm reaktion indtræder under udvikling af dihydrogen og vanddamp. I løbet af et par minutter vil alufolien frivilligt synke ned i opløsningen og opløses fuldstændigt. Passende beskyttet med (varmeresistente) handsker, kan alufolien



Alufolie opløses i NaOH(aq) under dihydrogenudvikling.

Ved demonstrationsforsøget anvendes en koncentreret og delvist kogende opløsning af natriumhydroxid, der må opfordres til sikkerhedsmæssig agtpågivenhed, ikke mindst hvis forsøgets sidste del udføres.

Natriumhydroxid (85 g; 2,1 mol) og en omrørmagnet placeres i et 1000 mL bægerglas på en magnetomrører. Der tilsættes 150 mL vand under effektiv omrøring og efter fuldstændig opløsning yderligere 250 mL vand. Bægerglasset med den varme natriumhydroxid-opløsning placeres i et 3 L bægerglas

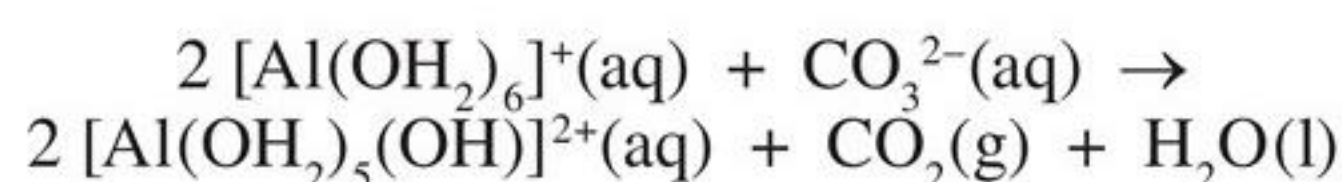
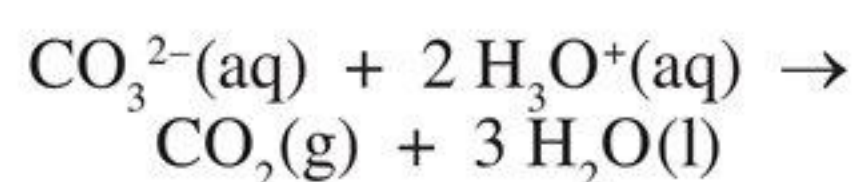
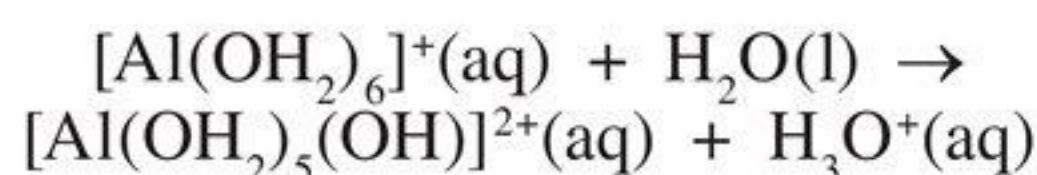
med et moderat tryk ”presses” ned i opløsningen, således at opløsningsprocessen og dihydrogen-udviklingen intensiveres yderligere.

På tilsvarende måde opløses alufolie i koncentreret saltsyre (f.eks. 100 mL ophældt i et i 400 mL bægerglas).

Forsøg 2: Hexaaquaaluminium (iii)ionens syreegenskaber

Aluminium(III)ionens syreegenskaber kan vises ved en simpel pH-måling. Alternativt kan syreegenskaben vises ved at lade et

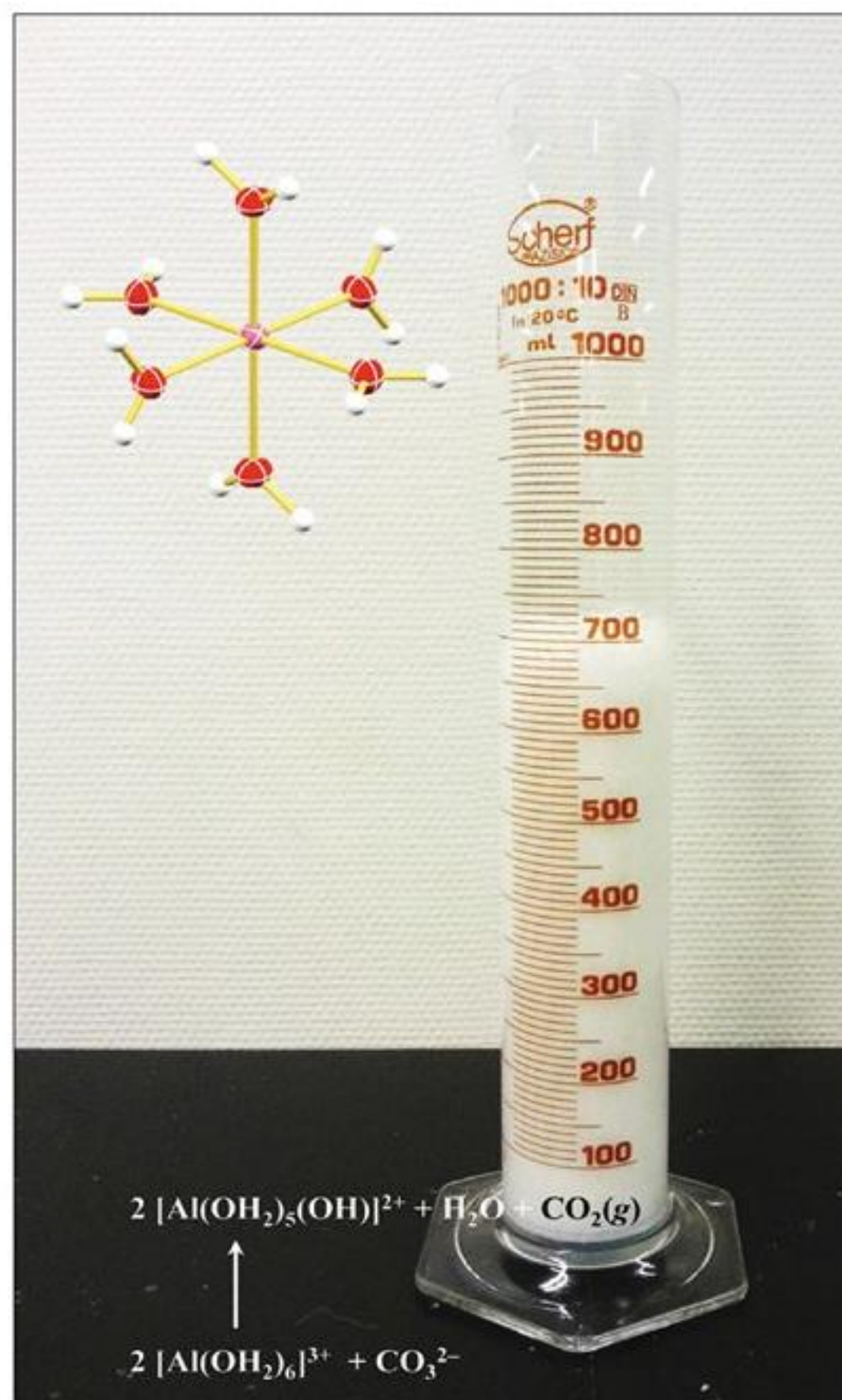
aluminium(III)salt reagere med $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ og fange det dannede carbondioxid i sæbeskum. Reaktionen og fremgangsmåden er analog til den klassiske køkkenbords-skumreaktion mellem eddikesyre og natron (NaHCO_3)/soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).



En vandig opløsning af natriumcarbonat: (0,5 M; 50 mL – 7,15 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ opløses af 50,0 mL vand) blandes med flydende sæbe (10 mL) og hældes i et 1000 mL måleglas.

Til en portion tilsættes hurtigt en vandig opløsning af aluminium(III)sulfat: (0,5 M; 50 mL – 16,66 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ opløses af 50,0 mL vand).

Efter sammenblanding af de to opløsninger begynder en *rolig* skumdannelse. (Sammenblandingen skal ske i den nævnte rækkefølge, da mulig dannelse af aluminiumsæber vil give en mindre effektiv reaktion).



$[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}(\text{aq})$ reagerer med $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Det udviklede carbondioxid fanges i sæbeskum. Hexaaquaionen krystalliserer i en række salte, ikke mindst alun, $[\text{K}(\text{OH}_2)_6][\text{Al}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)_2$ hvor et udsnit af én-krystalstrukturen er vist til venstre (Al-O: 1,8740 Å, O-Al-O: 89,35° og 90,65°) [3].

Tak

En stor tak til Espergærde Gymnasium & HF, og ikke mindst Hanna Kjær, Henrik Scheel Krüger, Torben Ryhding og Bodil Blem Bidstrup for behagelige omgivelser i forbindelse med arbejde med demonstrationsforsøgene.

Litteratur

1. Benjamin, Mark M. (2001) *Water Chemistry 1. ed.* USA: McGraw-Hill.
2. Harnung, Sven E. (2000) *Kemiske forelæsningsforsøg – Det 20. århundredes forelæsningsforsøg over kemi ved Københavns Universitet.* København: Teknisk Forlag.
3. Nyburg, S. C.; Steed, J. W.; Aleksovskaja, S.; Petrushevski, V. M. (2000) *Acta Cryst.* B56, 204-209.
4. Davy, Humphry (1812) *Elements of Chemical Philosophy: Part I. Vol. I.* Philadelphia: Bradford and Inskeep. Denne læsværdige bog er frit tilgængelig på internettet.
5. Veibel, Stig (1939) *Kemien i Danmark I – Kemiens Historie i Danmark.* København: Nyt Nordisk Forlag Arnold Busch.

E-mail:

Torben Birk: chemistry@torbenbirk.dk

GERSTEL



Agilent Technologies

MARKES
international

ionSense®



Vi stiller med stærke spillere på holdet.

Går du med GC-ideer eller har problemer?

Kom og få en snak med os på CPH LabMed - stand nr 005

Jens Glastrup og Tore Vulpius, MSCI

