الباب الثالث عشر

صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

الباب الثالث عشر

صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

أولاً : الكبريت :

لقد كان الكبريت أو Brime Stone (بمعني الحجر الذي يشتعل) من أول العناصر الكيميائية التى عرفها الإنسان فهو يوجد على حالته الحرة فى تلك المناطق ذات النشاط البركاني الكبير مثل جزيرة صقلية والمكسيك واليابان . فالكبريت يوجد باستمرار فى البراكين النشطة .

ومن المحتمل أن يكون تكوين الكبريت نتيجة التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين . توجد كبريتيدات الغازات فى رواسب طبيعية عديدة وهى تعتبر خامات ذات قيمة عالية الحصول على هذه الفلزات فمثل :

1. الجالينا PbS
2. السينابار HgS
3. الزنك بلند ZnS
4. مركبات النحاس مع الكبريت :

يوجد الكبريت أيضاً فى بعض الكبريتات غير الذائبة وأهمها:

1. كبريتات الكالسيوم (الجبس Gypsum) $CaSO_4.2H_2O$
2. كبريتات الباريوم (الباريتا Barite) $BaSO_4$.

كما يوجد الكبريت فى كثير من المواد التى تنتجها الكائنات الحية على وجه الخصوص فى بعض البروتينات مثل صفار البيض .

الحصول على الكبريت من المناجم Sulphur Mining :

1- لقد كانت الطرق المستخدمة لاستخلاص الكبريت من مناجمه من سنوات عديدة تمثل طرقاً غير اقتصادية لأن بعض الكبريت كان يحترق أثناء العملية . فى هذه الطريقة كانت تصهر الرواسب الكبريتية وذلك لفصلها عن بقية الصخور البركانية . ثم يتم تقطير الكبريت بعد ذلك ويجمع بخار الكبريت فى غرف مبطنة بالحجر . فعند تبريد هذه الأحجار تترسب دقائق الكبريت الصلب على حوائط هذه الغرف (Flowers) وعند رفع درجة الحرارة يتكثف بخار الكبريت على هيئة سائل الذي يمكن تحويله إلى أصابع إسطوانية صلبة تباع فى السوق على هذه الصورة .

2- أمكن الحصول على الكبريت من مناجمه حديثاً بطريقة عملية فقد أمكن الحصول على الكبريت من الرواسب التى توجد على عمق 200-400 متر من سطح الأرض وذلك عن طريق استخدام ثلاثة أنواع من الأنابيب المتداخلة فى بعضها.

يمرر البخار فوق المسخن (مسخن لدرجة 170° م) تحت ضغط عال خلال الأنبوبة الخارجية إلى أسفل ، يعطى هذا الماء الساخن كمية كبيرة من الحرارة تكفى لصهر الكبريت وحفظه على حالته السائلة . يدفع الكبريت السائل بقوة ضغط بخار الماء خلال الأنبوبة الوسطى وذلك عن طريق إمرار تيار من الهواء خلال الأنبوبة الداخلية تحت ضغط عالي .

بهذه الطريقة يمكن الحصول على مجرى من الكبريت السائل غير المخلوط بالماء الذي يخرج إلى سطح الأرض . يتم تجميع هذا

الكبريت السائل فى حجرات خشبية حتى تجمده . يحتاج الكبريت الذي يحضر بمثل هذه الطريقة إلى عمليات تنقية أخرى من الشوائب.

3- يمكن إنتاج الكبريت أيضاً من ثاني أكسيد الكبريت الذي تحتويه تلك الغازات متى تطرد من المصانع فى العمليات التعدينية المختلفة وذلك باختزال ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريت بواسطة الكربون على هيئة فحم الكوك .

$$SO_2 + C = CO_2 + S$$

وتتم عملية الاختزال بسرعة عند درجة 1100°م .

من الجدير بالذكر أن هذا التفاعل طارد للحرارة ولهذا فهو لا يحتاج إلى حرارة خارجية من أجل استمراره . فعندما تصل درجة حرارة التفاعل إلى الدرجة المطلوبة يستمر التفاعل السابق حتى النهاية .

<u>الأشكال التآصلية للكبريت :</u>

إن خاصية التآصل (Allotropy) تعتبر خاصية عامة تتميز بها كل عناصر عائلة الأكسجين . فقد أمكن التعرف على أشكال عديدة فى حالات بلورية مختلفة للكبريت . كما أمكن التمييز بين ثلاثة أشكال للكبريت فى الحالة السائلة . ومع ذلك فإننا سوف نناقش أهم شكلين تآصليين للكبريت فى حالته البللورية وشكلين تآصليين للكبريت فى حالته السائلة .

عند درجة الحرارة العادية يوجد الكبريت على حالة بلورات صفراء شفافة شكلها بلوري ينتمي إلى مجموعة البلورات المعينة Rhombic Crystals والتى توجد فيها الوحدات الجزيئية على هيئة الحلقات الثمانية S_8.

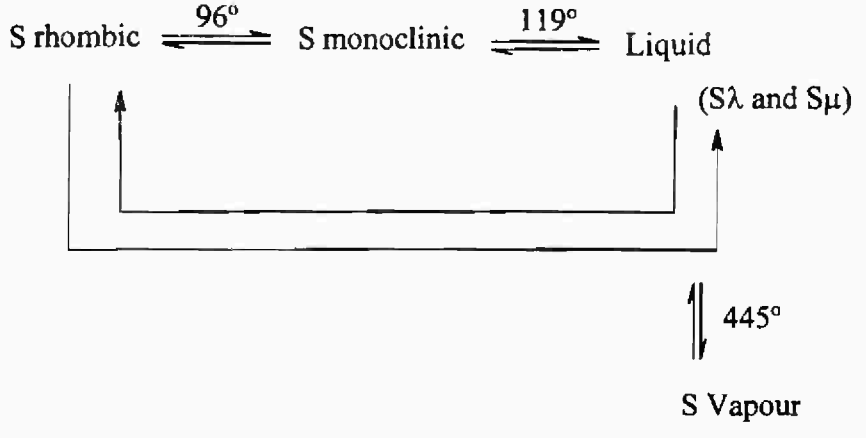
وإذا تم تسخين هذه البللورات المعينة عند درجة حرارة أعلى من 96°م فإنها تفقد شفافيتها . وينتج من تمددها انخفاض فى كثافتها ثم تتكون بعد ذلك عدد كبير من البللورات وحيدة الميل Monoclinic Crystals وذلك بعد أن تنظم الحلقات الثمانية S_8 نفسها للتتخذ مكانها فى الشكل البللوري الجديد . ويمثل الشكل البللوري وحيد الميل للكبريت الحالة الثانية له عند درجات الحرارة التى تتدرج من 96°م حتى درجة إنصهاره وهى 119°م ، حيث أنها تتحول فوق هذه الدرجة إلى سائل أصفر خفيف . يغلب فى تركيبه وجود هذه الوحدات الثمانية S_8 . فإذا استمر ارتفاع درجة الحرارة لهذا الكبريت السائل فإن لزوجته تزداد حتى يصل درجة الحرارة إلى 200°م . عند هذه الدرجة تكون لزوجة الكبريت السائل عالية جداً لدرجة أن السائل لا يمكن صبه . كما يتغير اللون فى نفس الوقت من لون بني إلى لون بني محمر (غامق) .

ولقد فسرت الزيادة فى لزوجة الكبريت السائل عند التسخين إلى أنه بعملية التسخين هذه يتم تكسير الوحدات الجزيئية S_8 التى توجد على هيئة حلقات . فتصبح هذه الوحدات على هيئة سلاسل من ذرات الكبريت المتصلة ببعضها.

فى العادة يطلق على الكبريت السائل الذي يحتوى على الحلقات الثمانية S_8 بالكبريت $S\lambda$ وعلى الكبريت السائل الذي يحتوى على سلاسل الكبريت بالكبريت $S\mu$.

يصبح الكبريت عند درجة حرارة أعلى من 250°م أقل لزوجة وتقل هذه اللزوجة بالتدريج مع ارتفاع درجة الحرارة حتى تصل درجة الحرارة إلى درجة غليان الكبريت 445°م . فعندها يمكن صب الكبريت السائل بسهولة ، ومن الجدير بالذكر أنه عند صب الكبريت المغلي فى وعاء به ماء فإننا نحصل على صورة أخرى من صور الكبريت تشبه المطاط الشفاف

يطلق عليها اسم Plastic Sulphur التى تحتوى على نفس النسبة من Sμ Sλ كما توجد فى الكبريت المغلي .



عند درجة الغليان يتكون بخار الكبريت من الجزيئات S_8 ولكن عند درجة حرارة أعلى فإن هذه الجزيئات تتفكك وتتحول إلى جزيئات أصغر S_2.

يمثل المخطط السابق حالات الانتقال المختلفة للأشكال التآصلية للكبريت.

الكبريت الغروي :

عند تحميص محلول من الثيوكبريتات ، يتكون راسب أبيض مصفر من لبن الكبريت Milk of Sulphur لا يمكن ترشيحه . يمكن ترسيب هذا الراسب من المحلول بإضافة كلوريد الصوديوم مع استخدام Centrifuging.

استخدامات الكبريت :

يستخدم الكبريت فى صناعة ثاني أكسيد الكبريت الذي يستخدم فى عمليات تبييض القش والصوف وغيرها . وفى صناعة الكبريتيتات التى

تستخدم فى تبييض ألياف الخشب وغيرها . كما يستخدم فى صناعة حامض الكبريتيك .

يستخدم الكبريت كذلك فى صناعة ثاني كبريتيد الكربون CS_2 كما يستخدم الكبريت النقي فى صناعة البارود gunpowder وفى صناعة الثقاب كما يستخدم فى ultramarine فى صناعة مادة المينـاء enamels وفى صناعة نوع من الأسمنت يسمي c metal-glass cements وهو عبارة عن $(S+Fe+NH_4Cl)$ كما يستخدم بودرة الكبريت كمبيد حشري ، كذلك يستخدم الكبريت فى الطب وفى تحضير كثير من المركبات العضوية ذات الأهمية الصناعية مثل الأصباغ .

مركبات الكبريت مع الهيدروجين :

كبريتيد الهيدروجين :

تحضيره :

عندما يمرر الهيدروجين فوق الكبريت المغلي فإن الغازات الناتجة تحتوى على كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين التى تحول ورقة مبللة بخلات الرصاص إلى اللون الأسود وذلك لترسيب كبريتيد الرصاص PbS . إذا سخن كبريتيد الهيدروجين فإنه يتفكك جزئياً مع ترسيب الكبريت كما يتضح من المعادلة الآتية :

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

يحضر كبريتيد الهيدروجين دائماً بواسطة التفاعل بين حامض الهيدروكلوريك المخفف وكبريتيد الحديدوز .

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

يتم هذا التفاعل فى جهاز كب Kipp's apparatus حتى يمكن إيقاف التفاعل من الاستمرار فى أى لحظة . كما يمكن غسل غاز كبريتيد الهيدروجين بالماء قبل الاستعمال . ولكن الغاز المحضر بهذه الطريقة يحتوى على بعض من غاز الهيدروجين كشوائب . ولذلك فإن الغاز النقي يمكن الحصول عليها بمعالجة كبريتيد الكالسيوم بحامض الهيدروكلوريك .

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S$$

خواصه :

كبريتيد الهيدروجين عبارة عن غاز عديم اللون ذو رائحة قوية مثل رائحة البيض الفاسد ، وهو سام .

ويمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة −61°م . ومحلول الغاز فى الماء ذو تأثير حامضي . كما يمكن طرد غاز كبريتيد الهيدروجين من الماء بالغليان ولكن عند التعرض للهواء فإن محلول الغاز فى الماء يتعكر وذلك لأن غاز كبريتيد الهيدروجين يتأكسد فى الهواء وفقاً للمعادلة الآتية :

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

ومن الجدير بالذكر أنه نظراً لسهولة أكسدة هذا الغاز فإنه يعتبر عامل مختزل قوي فى محاليله المائية أو فى محاليله الكحولية . يمكن تقـدير H_2S بعملية معايرة له مع محلول من اليود .

$$2\,H_2S + I_2 = 2\,HI + S$$

يتم ترسيب كثير من الفلزات على هيئة كبريتيدات وذلك بإمرار غـاز كبريتيد الهيدروجين فى محاليل أملاحها .

هذه الكبريتيدات يكون لها فى الغالب ألوان مميزة . وتختلف فى درجة ذوبانها فى حامض الهيدروكلوريك . كما يستخدم غاز كبريتيد الهيـدروجين H_2S ككاشف فى التحليل النوعي .

مركبات الكبريت مع الأكسجين :

المركبات الأكسجينية للكبريت :

يكون الكبريت الأكاسيد والأحماض الأكسجينية الآتية :

1- **أول أكسيد الكبريت SO** . يتكون هذا الغاز بتأثير التفريغ الكهربـي على خليط من ثاني أكسيد الكبريت وبخار الكبريـت عنـد ضـغط منخفض ، يكون هذا الغاز ثابتاً فقط عند درجة حرارة الغرفة ولكنه يتفكك عند 100°م وفقاً للمعادلة الآتية :

$$2\,SO = S + SO_2$$

2- **ثالث أكسيد ثنائي الكبريت S_2O_3** Sulphur Sesquioxide يكون هذا الأكسيد عند إذابته فى الماء حمض الهيبوكبريتوز $H_2S_2O_4$.

3- **ثاني أكسيد الكبريت SO_2** . وهو عبارة عن انهيدريد حمض الكبريتوز H_2SO_3 .

4- **ثالث أكسيد الكبريت SO_3** ، وهو أنهيدريد حمض الكبريتيك H_2SO_4.

5- **سابع أكسيد الكبريت S_2O_7** Sulphur heptoxide وهو أنهيدريد حمض الفوق ثنائي الكبريتيك $H_2S_2O_8$ Perdi-Sulphuric acid .

6- **رابع أكسيد الكبريت SO_4** . وهو إنهيدريد حمضي فوق أحادي كبريتيك permono-sulphuric acid H_2SO_5 (Caro's acid) .

ثاني أكسيد الكبريت :

عندما يستخن الكبريت فى الهواء فإن يحترق بلهب أزرق منتجاً ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ، وقليل من ثالث أكسيد الكبريت الصلب SO_3 الذي يحول شكل الغاز إلى سحابة بيضاء . ويحضر ثاني أكسيد الكبريت فى المعمل عن طريق إختزال حامض الكبريتيك فإذا سخن الحامض المركز مع النحاس أو الزئبق أو الفضة أو الكبريت أو الفحم يتكون ثاني أكسيد الكبريت .

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Ag + 2H_2SO_4 = AgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + 2H_2O$$

ويعتبر التفاعل بين حامض الهيدروكلوريك والكبريتيتات من أسهل الطرق للحصول على ثاني أكسيد الكبريت .

$$2HC + Na_2SO_3 = SO_2 + NaCl + 2H_2O$$

خواص ثاني أكسيد الكبريت :

ثاني أكسيد الكبريت غاز عديم اللون أثقل من الهواء له رائحة نفاذة وهو سام . يكون الغاز عند الضغوط المرتفعة سائل عديم اللون يغلى عند درجة -10°م . وعند تبخير هذا السائل بسرعة فإنه يتجمد ويتحول إلى صلب يشبه الثلج ينصهر عند درجة -73°م ومن الجدير بالذكر أن ثاني أكسيد الكبريت السائل له كثافة نوعية Specific Gravity تساوى 1.434 عند درجة الصفر المئوي .

تذوب كثير من المواد مثل اليود والكبريت والفسفور والبلمرات وبعض الأملاح فى ثاني أكسيد الكبريت السائل .

حامض الكبريتوز : Sulphurous Acid :

يذوب ثاني أكسيد الكبريت فى الماء بسهولة بنسبة 45 حجم إلى واحد حجم من الماء عند درجة حرارة 15°م مكوناً سائل له رائحة قوية لغاز ثاني أكسيد الكبريت وهذا السائل حمضي التأثير على عباد الشمس .

ومن المحتمل أن هذا المحلول يحتوى على الحامض الغير ثابت H_2SO_3 ومن الملاحظ أنه عند غلي هذا المحلول يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت ، ومن الجدير بالذكر أن محلول حامض الكبريتوز له أهمية كبيرة فى عمليات التبييض . فهو يستخدم فى عمليات تبييض المواد التى تتآكل باستخدام الكلور مثل الصوف المبلل والورق .

يعتبر حامض الكبريتوز والكبريتيتات من العوامل المختزلة القوية فهي تختزل يودات البوتاسيوم وينفصل اليود .

$$2KIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + 2KHSO_4 + 3H_2SO_4$$

وباستخدام عملية معايرة لليود الذي خرج من التفاعل السابق فإنه يمكننا تقدير كمية ثاني أكسيد الكبريت الذي دخل إلى التفاعل . يزيل ثاني أكسيد الكبريت لون محلول من برمنجانات البوتاسيوم .

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

كما تتحول ورقة مبللة بمحلول محمض لبيكرومات البوتاسيوم (الصفراء) إلى اللون الأخضر إذا تعرضت إلى غاز ثاني أكسيد الكبريت وذلك لتحولها إلى أملاح حامض الكروميك .

$$3SO_2 + 2CrO_3 = Cr_2(SO_4)_3$$

الكبريتيتات Sulphites :

حامض الكبريتوز من الأحماض ثنائية القاعدية Dibasic acid ولهذا فهو يكون سلسلة من الأملاح : $MHSO_3$ and M_2SO_3 .

كما يعطى محلول من كبريتيت الصوديوم $Na_2SO_3.7H_2O$ محلولاً قوي التأثير على عباد الشمس . يكون راسباً أبيض بإضافة كلوريد الباريوم إليه .

ومن الجدير بالذكر أنه عند إمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت فوق بللورات من كربونات الصوديوم $Na_2CO_3H_2O$ فإن يتكون نوع آخر من الأملاح $Na_2S_2O_3$ ميتابيكبريتيت الصوديوم Sodium metabisulphite الذي يستخدم فى التصوير الفوتوغرافي .

من الملاحظ أنه عند تسخين كبريتيت الصوديوم الجاف إنها تتحـــول إلى كبريتات وكبريتيدات كما هو ممثل بالمعادلة الآتية :

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2SO_4$$

كلوريد الثيونيل Thionyl Chloride :

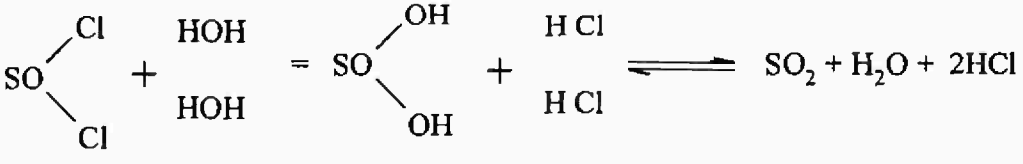
إذا أمرر ثاني أكسيد الكبريت فوق خامس كلوريد الفوســـفور PCl_3 ، فإنه يتكون سائل يعطى بعد التقطير التجزئي كلوريد الثيونيل (درجة غليانـــه 107°م) .

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

كما يمكن صناعة كلوريد الثيونيل بإضافة ثالث أكسيد الكبريت إلـــى كلوريد الكبريت S_2Cl_2 عند درجة حرارة 75-80°م ثم إمرار تيار من غاز الكلور خلال المخلوط من أجل تحويل الكبريت الذي ينفصـــل إلـــى كلوريـــد الكبريت ثانية.

$$SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$$

كلوريد الثيونيل عبارة عن سائل عديم اللون ينتج سحب بيضاء عنـــد تعرضه لبخار الماء وهو يتمياً وفقاً للمعادلة الآتية :



تركيب حامض الكبريتوز :

إن تكوين حامض الكبريتوز بتفاعل الماء مع كلوريد الثيونيل يجعلنـــا نقترح أن تركيبه يأخذ شـــكل صـــيغة كيماويـــة منتظمـــة Symmetrical formulate HO.SO.OH كذلك وجد أنه بتأثير كلوريـــد الثيونيـــل علـــى

الكحول الإيثيلي نحصل على ثنائي إيثيل الكبريت diethyl Sulphite EtO.SO.OEt منتظم التركيب .

ومن الجدير بالذكر أنه في عملية أكسدة الماركبتان EtSH mercaptan بواسطة حامض النيتريك المخفف فإننا نحصل على إيثيل حامض السلفونيك Ethyl Sulphonic acid $EtSO_3H$ الذي يعطى إستر $EtSO_3Et$. كذلك يمكن الحصول على الأخير بتفاعل كبريتيت الصوديوم مع يوديد الإيثيل Ethyl iodide .

ومن الملاحظ أنه في حامض السلفونيك توجد مجموعة الإيثيل على إتصال مباشر مع ذرة الكبريت كما هو الحال في الماركبتان . وعلى هذا الأساس فإن حامض الكبريتوز حينئذ يظهر على صورتين مختلفتين في التركيب ، أولهما الصورة المنتظمة التركيب HO.SO.OH وثانيهما صورة (حامض السلفونيك) $H.SO_2OH$.

<u>استخدامات ثاني أكسيد الكبريت :</u>

يستخدم ثاني أكسيد الكبريت في صناعة حامض الكبريتيك كذلك يستخدم كمادة مبردة في عمليات التبريد refrigeration كما يستخدم كمذيب في عمليات استخلاص الغراء والجلاتين وفي عملية حفظ اللحوم والخمور .

كذلك ثاني أكسيد الكبريت يمنع نمو كثير من الطحالب ويستطيع القضاء على بعض أنواع الجراثيم . ولهذا فقد كان يستخدم في عمليات التبخير وذلك لطبيعته السامة ، ولكن الآن يستخدم الفورمالدهيد بدلاً منه . تستخدم كمية كبيرة من ثاني أكسيد الكبريت في تحضير كبريتيت الكالسيوم الهيدروجينية الذي يستخدم في صناعة الورق من لب الخشب .

ثاني أكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك :

ثالث أكسيد الكبريت :

ينتج ثالث أكسيد الكبريت عندما يمرر خليط من ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين فوق عامل مساعد مثل الأسبستوس المغطى بطبقة من البلاتين أو أكاسيد الحديد أو النحاس أو الكروم أو خامس أكسيد الفاناديوم عند درجة 600°-700°م .

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

ومن الجدير بالذكر أن التفاعل السابق يوجد فى حالة إتزان وذلك لانه تفاعل عكسي . من أجل الحصول على كمية وفيرة من ثالث أكسيد الكبريت يجب أن يستخدم زيادة من الأكسجين .

يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت بتسخين حامض الكبريتيك مع خامس أكسيد الفوسفور .

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2HPO_3$$

كذلك يمكن الحصول على الغاز بكميات محدودة وذلك بتقطير حامض الكبريتيك المدخن fuming sulphuric acid فى أوعية خاصة ثم بعد ذلك يجمع الغاز فى مستقبلات باردة بواسطة freezing mixture .

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

وإذا سخنت كبريتات الصوديوم الهيدروجينية عند درجة 300°م فإنها تكون بيروكبريتات pyro-sulphate التى تطرد ثالث أكسيد الكبريت إذا استمر تسخينها حتى درجة الاحمرار .

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$
$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

خواص ثالث أكسيد الكبريت :

يوجد ثالث أكسيد الكبريت على أكثر من صورة ، فالسائل مثلاً الـذي يمكن الحصول عليه بإسالة الغاز يغلي عند 44.52°م . يتجمد هـذا السـائل بالتبريد ويتحول إلى بلورات شفافة تنصهر من 16.0°م وتسمى هذه الصورة من صور ثالث أكسيد الكبريت α-SO_3 ومن الجدير بالذكر أنه عند السـماح لـα-SO_3 بالبقاء لبعض الوقت فى جو يحتوى على آثار من بخار الماء فإنه يكون بلورات حريرية تشبه خيوط الأسبستوس تسمى BSO_3 . ولكـن عنـد درجة 50°م تتحول الصورة β ببطئ إلى الصورة .

لقد أمكن الوصول إلى الصيغة الكيميائية لثالث أكسيد الكبريـت SO_3 عن طريق تعيين كثافته البخارية .

عند إمرار ثالث أكسيد الكبريت خلال أنابيب مسخنة لدرجة الإحمرار فإنه يتفكك معطياً حجمين من ثاني أكسيد الكبريت SO_2 وحجم واحـد مـن الأكسجين ومن الملاحظ أن هذه الغازات لا تتحد ثانية مع بعضـها بالتبريـد وفى عدم وجود عامل مساعد .

يمتص ثالث أكسيد الكبريت الصلب بخار الماء الموجود فى الهواء معطياً سحباً بيضاء كثيفة تتكون من رذاذ من حامض الكبريتيك .

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$

يذوب ثالث أكسيد الكبريت فى الماء منتجاً صوتاً عالياً كما تتصاعد كمية كبيرة من الحرارة ولكنه يذوب بهدوء فى حامض الكبريتيك المركـز ، بعـد

ذلك يتم تجميد الحامض المدخن بالتبريد ليعطي بلورات عديمة اللـــون مـــن بيروحامض الكبريتيك $H_2S_2O_7$ Pyrosulphuric acid . ينصـــهر عنـــد درجة 35°م .

يتفاعل ثالث أكسيد الكبريت بشدة مع أكسيد الباريوم barayta لدرجة أن تصل كتلة أكسيد الباريوم حمراء متوهجة .

$$SO_3 + BaO = BaSO_4$$

صناعة حمض الكبريتيك :

(1) طريقة التلامس Contact process :

يتم الحصول على ثاني أكسيد الكبريت أساساً مـــن تســـخين كبريتيـــد الحديدوز Iron pyrites أو الكبريت الخام . كذلك يمكن الحصول على ثاني أكسيد الكبريت عن طريق تسخين كبريتات الكالسيوم والفحم تسخيناً شديداً كما تستخدم المواد المتبقية فى صناعة الأسمنت .

$$2\ CaSO_4 + C + (x\ SiO_2 + yAl_2O_3) = 2SO_2\text{-}CO_2 +$$

$$(2\ CaO + SiO_2 + yA)_2O_3)$$

فى هذه الطريقة يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع أكسجين الهواء الجوي فى وجود عامل مساعد فإذا استخدمنا البلاتين يجب تنقية الغازات المســـتعملة بمنتهي الحرص وإلا فإن البلاتين سوف يفقد نشاطه أو يتسمم (Posoned) . فى المصانع الحديثة تستخدم خامس أكسيد الفاناديوم المثبـــت فـــوق حبيبـــات السيليكا كعامل مساعد .

يمرر خليط من ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء فـــوق العامـــل المساعد الصلب عند درجة 400 إلى 500°م ثم بعد ذلك تمرر فى حجـــرات

خاصة لإزالة الأتربة من الغازات المتفاعلة . ثم بعد ذلك تغسل بالماء وتجفف عن طريق حمامات من حامض الكبريتيك المركز .

وحيث أن التفاعل يكون طارداً للحرارة فإن الحرارة الناتجة يجب التخلص منها من أجل حفظ درجة حرارة التفاعل عند درجة ثابتة .

كما تستخدم كمية من هذه الطاقة الحرارية فى تسخين الغازات الداخلة فى التفاعل ورفع درجة حرارتها إلى الدرجة المطلوبة .

بما أن التفاعل يكون عكسياً فيجب أن تبقى درجة الحرارة منخفضة كلما أمكن ذلك من أجل الحصول على تفاعل تام يتحول فيه كل ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت .

تمرر نواتج التفاعل المتكونة من ثالث أكسيد الكبريت والنيتروجين المتبقي من الهواء الجوي خلال حامض كبريتيك مركز بدرجة 98% ثم يضاف الماء بعد ذلك من أجل الحفاظ على هذا التركيز .

فإذا مرر ثالث أكسيد الكبريت خلال الماء فإن بخار الماء يتحد مع ثالث أكسيد الكبريت مكوناً سحباً بيضاء ، التى تمتص ببطئ .

ومن الجدير بالذكر أن حامض الكبريتك المدخن (Oleum) الذي يحتوى على زيادة من ثالث أكسيد الكبريت (Up to 65%) الذائبة فى حامض الكبريتيك المركز ، يمكن الحصول عليه عن طريق عملية التلامس . إن الحامض الذي ينتج بهذه الطريقة يكون نقياً ومركزاً ولا يحتاج إلى أى معالجة أخرى قبل الأستعمال .

1- طريقة الغرف الرصاصية :

فى هذه الطريقة يتم التفاعل فى الغرف الرصاصية بين ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء الجوي فى وجود بخار الماء الفوق مسخن وأكاسيد

النيتروجين (nitrous fumes) . وتبدأ الطريقة بحرق البيريت فـــى أفـــران حجرية تسمى (pyrite burners) .

تتم عملية إمداد هذه الأفران بالهواء بانتظام عن طريق فتح أبواب فوق وتحت طبقات البيريت . تمرر الغازات الناتجة بعد عملية الاحتراق هذه (7% SO_2 ، 10% O_2 ، 83% N_2) خلال حجرات خاصة للتخلص من الأتربة . ثم بعد ذلك تمرر خلال فرن حامض نيتريك التى يوجد بداخلها أوعية تحتوى على نتريت الصوديوم وحامض الكبريتيك . تمد هذه الأوعية التفاعـــل بمـــا يلزمه من أكاسيد النيتروجين .

فى المصانع الحديثة يتم إمداد التفاعل بأكاسيد النيتروجين وذلك عـــن طريق أكسدة غاز النشادر . تمر الغازات بعد ذلك عند درجة حـــرارة 300-400°م فى برج Glover وهو عبارة عن برج من الرصاص مغلف بطبقـــة من الأحجار التى تقاوم الأحماض . يمرر فى هذا البرج تيارين من الحامض أحدهما تركيزه (65- 70% H_2SO_4) يأتي من الغرف الرصاصية والثاني له تركيز أعلى (78% H_2SO_4) يحتوى على أكاسيد النيتروجين علـــى هيئـــة نيتروحامض الكبريتيك (Nitro Sulphuric Acid) الي يـــأتي مـــن بـــرج Gaylussac .

<u>وظيفة البرج</u>

إن وظيفة برج Glover تتركز فى ثلاث خطوات :

(1) تبريد الغازات الناتجة بعد عملية الاحتراق حتى تصل درجة حرارتها إلى 50-80°م وذلك قبل دخولها إلى الغرف .

(2) تتم إزالة أكاسيد النيتروجين من الحامض القادم من إبراج Gaylussac وذلك عن طريق تخفيفها بالحامض القادم من الغرف الرصاصية والتسخين .

(3) تتم عملية التركيز للحامض القادم من الغرف الرصاصية حتى تصل درجة تركيزه إلى 78% الذي يباع على هذه الصورة أو يمكن استخدامه فى أبراج Galyussac مرة أخرى .

تمرر بعد ذلك الغازات القادمة من برج Glover عن طريق أنابيب رصاصية حتى تصل إلى أول الغرف الرصاصية .

يستخدم الرصاص فى صناعة هذه الغرف وذلك لأن الرصاص يغطى بطبقة من كبريتات الرصاص الغير ذائبة عند تفاعله مع حامض الكبريتيك . يمرر الغاز أو بخاره على هيئة رذاذ خلال هذه الغرف الرصاصية من أجل تكوين حامض الكبريتيك بتفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء .

تحتوى الغازات الخارجة من آخر غرفة من الغرف الرصاصية على النيتروجين والأكسجين ومعظم أكاسيد النيتروجين التى يمكن تمريرها بعد ذلك خلال برج Gaylussac الذي يمر فيه 78% من حامض الكبريتيك المركز البارد من أجل تحويل أكاسيد النيتروجين إلى نيتروحامض الكبريتيك وبذلك فلا يكون هناك أى فقدان لأكاسيد النيتروجين .

يتم بعد ذلك ضخ حامض النيتروكبريتيك إلى برج Glover لإتمام عملية Denitration . وأخيراً يسمح للغازات الأخرى بأن تتصاعد خلال مدخنة للتخلص منها .

<u>ميكانيكية التفاعل فى الغرف الرصاصية :</u>

إن الميكانيكية الحقيقية لهذه الطريقة لا زالت غير واضحة ولكن يمكننا أن نلخص التفاعلات التى تحدث فى هذه العملية كالآتي :

فى الغرف الرصاصية :

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

$$NO + {}^1/_2\ O_2 = NO_2$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

فى برج Gaylussac يتكون (Nitrosyl Sulphuric Acid) :

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 = H_2O + 2(NO)HSO_4$$

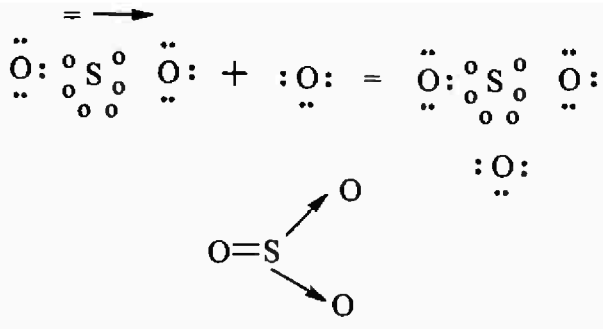
فى برج Glover يتم التفاعل العكسي للمعادلة السابقة وذلك عند إضافة الماء إليها وتكون النتيجة تصاعد أكسيد النيتروجين ثانية .

خواص حمض الكبريتيك :

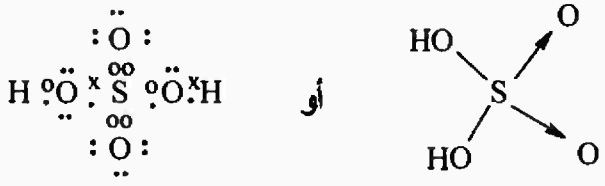
حامض الكبريتيك سائل عديم اللون يختلط بالماء بكل النسب ، كثافة الحامض تساوي تقريباً ضعف كثافة الماء (الكثافة النوعية 1.85) يتجمد عند درجة 10.4°م . عندما يسخن الحامض فإنه يبدأ فى التفكك عند درجة 200°م مكوناً ثالث أكسيد الكبريت SO_3 والماء .

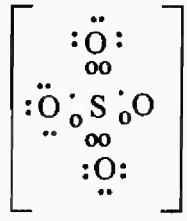
فإذا استمرت عملية التسخين فإننا نحصل على حامض مركز تصل درجة تركيزه إلى 98.5% H_2SO_4 يتميز بأنه له درجة غليان ثابتة تصل إلى 317°م .

من الجدير بالذكر أن التركيب الإلكتروني لثالث أكسيد الكبريت SO_3 يمكن كتابته إذا أخذنا فى الاعتبار أن ذرة الأكسجين تضيف نفسها إلى زوج الإلكترونات الحر الذي يوجد على ذرة الكبريت فى ثاني أكسيد الكبريت .



وعلى هذا الأساس فإنه يمكننا تمثيل حامض الكبريتيك وأيون الكبريتات كالآتي :





الخواص الكيميائية لحامض الكبريتيك :

1- الثبات :

حامض الكبريتيك يعتبر من المواد الثابتة جداً ولكنه يبدأ فى التفكك ليعطى ثالث أكسيد الكبريت والماء عند درجات حرارة تحت درجة غليانه .

2- قوة الحامض :

حامض الكبريتيك حامض قوى فالمرحلة الأولى لتأينه وثابت تأينه الأول يكون عالياً جداً وذلك يعني أنه يتأين تأيناً كاملاً فى محاليله المائية كما هو موضح بالمعادلة الآتية :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

كما أن ثابت تأينه الثاني يكون أكثر بكثير عن ثابت تأينه الأول وهذا يدل على أن الأيون HSO_4^- يتأين بسرعة .

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{--}$$

3- تأثيره فى إزالة الماء Dehydrating Action :

يعتبر حامض الكبريتيك المركز عاملاً قوياً فى إزالة الماء ولهذا فهو كثيراً ما يستخدم فى عمليات تجفيف الغازات المختلطة ببخار الماء وذلك إذا كانت هذه الغازات لا تتفاعل مع الحامض . إن الحرارة المتصاعدة عند خلط الماء بحامض الكبريتيك المركز تجعل من هذه العملية خطراً حقيقياً إذا لم تتم باحتراس .

يجب إضافة الحامض الكثيف بالتدريج إلى الماء الأقل كثافة كما يجب استمرار التقليب أثناء عملية الإضافة . ومن الخطر بمكان إضافة الماء إلى الحامض المركز .

وأكثر من هذا أنه لا يجب إضافة الحامض المركز الساخن إلى الماء إلا إذا كانت هناك كمية وفيرة من الماء لكى تنتشر فيها الحرارة المتصاعدة . وتقدر حرارة ذوبان الحامض فى الماء بحوالي 19 كيلو سعر/للجزيجرام .

ومن الجدير بالذكر أنه عند درجات الحرارة المنخفضة فإن الحامض يكون هيدرات مع الماء مثل $H_2SO_4.H_2O$ الذي ينصهر عند 8.6°م $H_2SO_4.2H_2O$ الذي ينصهر عند -34.5°م ، $H_2SO_4.4H_2O$ الذي ينصهر عند -28.4°م .

كذلك يمكن إزالة الماء من كثير من المركبات العضوية عن طريق حامض الكبريتيك المركز . فمثلاً يتفحم السكر Sucrose بسرعة بإضافة حامض الكبريتيك إليه .

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[H_2SO_4]{Conc.} 12C + 11H_2O$$

4- تأثير الحامض على أملاح الأحماض الأخرى :

يحل حامض الكبريتيك محل الأحماض الأخرى فى أملاحها ليس فقط محل الأحماض الضعيفة مثل حامض البوريك أو كبريتيد الهيدروجين ولكن أيضاً محل الأحماض القوية مثل كلوريد الهيدروجين وحامض النيتريك . فى الحالات الأخيرة يتم إحلال حامض الكبريتيك محل هذه الأحماض وذلك لأنها متطايرة بينما يكون حامض الكبريتيك غير متطايرة عند درجات الحرارة العادية .

$$H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$$

5- تأثيره فى عمليات الأكسدة :

يعتبر حامض الكبريتيك المركز عامل مؤكسد قوى عند درجات الحرارة المرتفعة ، ولكن عند درجات الحرارة العادية فهو عامل مؤكسد متوسط فقط .

فى هذه العمليات يختزل الحامض إلى ثاني أكسيد الكبريت أو إلى كبريتيد الهيدروجين معتمداً على قوة العامل المختزل . فمثلاً يختزل فلز النحاس حامض الكبريتيك الساخن إلى ثاني أكسيد الكبريت بينما يختزله الخارصين إلى كبريتيد الهيدروجين .

الكبريتات :

تذوب معظم كبريتات الفلزات فى الماء ما عدا كبريتات الكالسيوم ، والاسترنشيوم والباريوم والرصاص والزئبقوز والفضة ، تختزل الكبريتات بسهولة إلى الكبريتيدات إذا سخن الملح الصلب مع الكربون (فحم الكوك) .

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

بهذه الطريقة فإنه يمكن تحويل كبريتات الباريوم الغير الذائبة إلى أملاح ذائبة .

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$

يتفاعل كبريتيد الباريوم الناتج مع الأحماض القوية ليعطي كبريتيد الهيدروجين ومحلول ملح الباريوم مع هذا الحامض مثل كلوريد الباريوم ونترات الباريوم فإنها تحضر بهذه الطريقة .

توجد كبريتات الكالسيوم فى الطبيعة على هيئة الملح اللامائي $CaSO_4$ وعلى هيئة الجبس gypsum $CaSO_4 + 2H_2O$.

عند تسخين الجبس حتى يفقد $^3/_4$ كمية الماء الموجودة به فإننا نحصل على ملح يحتوى على نصف جزئ من الماء يسمى بلاستر باريس Plaster of paris .

$$CaSO_4.2H_2O + Heat = CaSO_4.o.5H_2O + 1.5H_2O$$

عندما يخلط بلاستر باريس مع الماء يحدث التفاعل العكسي وتتجمد المواد المتفاعلة وتتحول إلى كتلة صلبة (Plaster cast) عندما تتم عملية إزالة الماء من الجبس بالتسخين الشديد فإننا نحصل على الملح اللامائي

(dead burnt gypsum) من الجدير بالذكر أن هذا الناتج الأخير لا يمتص الماء بسهولة .

ولكن بالتسخين الهين للجبس تحت ضغط منخفض فإننا نحصل على كبريتات الكالسيوم اللامائية التى تحتوى على مسام عديدة ، تمتص الماء ولذا فهي تستخدم فى عمليات التجفيف .

أما كبريتات الصوديوم المائية . $Na_2SO_4.10H_2O$ والتى غالباً ما تسمى ملح جلوبر Glauber's Salt يتحول هذا الملح إلى الملح اللامائي بالتسخين .

كبريتات الماغنسيوم المائية $MgSO_4.7H_2O$ التى يمكن الحصول عليها بواسطة عملية بلورة للمحلول المائي لبعض مياه الينابيع .

يستخدم هذا الملح فى صناعة الأقمشة التى تقاوم الحرائق . كما يستخدم فى صناعة الورق كما أنه يستخدم أيضاً فى الطب كمسهل (Epsom Salt) .

تستخدم كبريتات الباريوم غالباً وفى بعض الأحيان مخلوط مع ثاني أكسيد التيتانيوم فى صناعة البوية البيضاء . كما تستخدم Lithophone وهو خليط كبريتات الباريوم وكبريتيد الزنك فى صناعة البويات الداخلية .

على وجه العموم فإن كبريتات الفلزات تتميز بثباتها الحراري ما عدا تلك الكبريتات لبعض الفلزات الثقيلة .

تفقد البيكبريتات لبعض الفلزات القلوية الماء وذلك عند تسخينها مكونة البيروكبريتات .

$$2NaHSO_4 + heat = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

هناك كثير من الكبريتات الثنائية شبيهة بالألمنيوم . (alum)

$$KAl(SO_4)_2.12H_2O$$

التى تحتوى على كاتيونات وحيدة التكافؤ التى يمكن إحلالهـا محـل أيون البوتاسيوم كذلك يمكن إحلال الألومنيوم بأى أيون ثلاثي التكافؤ .

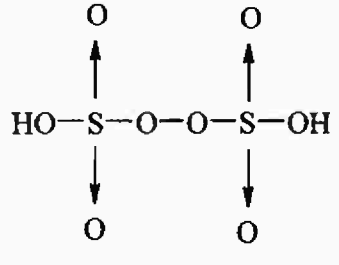
أحماض فوق الكبريتيك :

حامض البيركبريتيك Persulphuric acid :

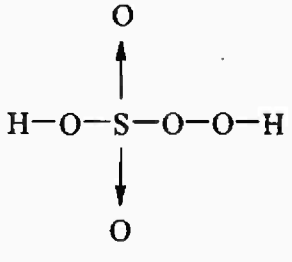
عندما يحلل محلول يحتوى على أيونـات بيكبريتـات HSO_4^- مثـل محلول لبيكبريتات البوتاسيوم أو الألومنيوم تحليلاً كهربياً بين قطبـين مـن البلاتين فإن ينتج محلول له صفات أكسدة قوية . وقد فسرت قوة الأكسدة لهذا المحلول على وجود الأيون $S_2O_8^{2-}$. وعند التخفيف بالماء فإننا نحصل على الأيون SO_5^{-2} . تسمى هذه الأيونـات بأيونـات البيركبريتـات ، ويسـمي $H_2S_2O_8$ حمض فوق ثنائي الكبريتيك ، ويسـمي H_2SO_5 وحمـض فـوق أحادي الكبريتيك كما يعرف الأخير باسم حامض كارو Caro's acid .

يتضمن تركيب هذه المركبات وجود مجموعة البيروكسـي Peroxy التى تتكون من ذرتين من الأكسيجين متصلين ببعضهما برابطة تعاونية واحدة ولهذا فإن هذه المركبات تعتبر عوامل مؤكسدة قوية .

حامض فوق ثنائي الكبريتيك



حامض فوق أحادي الكبريتيك



ومن أمثلة تفاعل الأكسدة التى تقوم بها الفوق كبريتات أنها تطرد اليود من اليودات ، كذلك فهي تؤكسد أملاح الحديدوز إلى أملاح الحديديك .

$$K_2S_2O_8 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

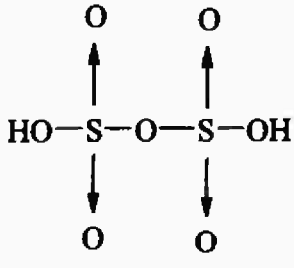
حامض البيروكبريتيك $H_2S_2O_7$ Pyro Sulphuric acid :

يسمى هذا الحامض بالحامض المدخن (Oleum) وقد ذكرناه قبل ذلك فى طريقة التلامس لتحضير حامض الكبريتيك .

يتكون هذا الحامض من تفاعل كميات متكافئة من ثالث أكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك المركز . ينصهر الحامض عند درجة 35°م إذا كان نقياً $H_2S_2O_7$. يعطى ثالث أكسيد الكبريت فى وجود آثار من بخار الماء .

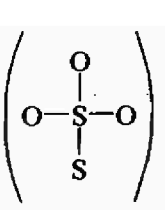
$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

بالنسبة لتركيب حامض البيروكبريتيك فيمكن تمثيله كالآتي :



حامض الثيوكبريتيك $H_2S_2O_3$ Thio Sulphuric acid :

حامض الثيوكبريتيك نفسه يكون غير ثابت ولكن يمكن تحضير أملاحه بإضافة الكبريت إلى الكبريتيتات . يعتبر تركيب الثيوكبريتات مثل تركيب الكبريتات نفسها ولكن تحل ذرة كبريت محل ذرة من ذرات الأكسجين.



الثيوكبريتات

إن قدرة ذرة الكبريت على الإحلال محل ذرة الأكسجين ترجع إلى التشابه فى التركيب الإلكتروني للذرتين . وتعتبر ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ من أهم أملاح حامض الثيوكبريتيك وذلك لأنها تستخدم فى عمليات تحميض الأفلام الفوتوغرافية . يمكن تحضير هذا الملح كما هو مبين بالمعادلة الآتية :

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

يتبلور الملح الأخير حاملاً معه خمس جزئيات من الماء مكوناً $Na_2S_2O_3.5H_2O$ ومن الملاحظ أنه عند إضافة حامض قوي إلى الثيوكبريتات سواء كانت فى الحالة الصلبة أو فى محلول مائي فإن ثاني أكسيد الكبريت يتصاعد ويترسب الكبريت . من الواضح أن النواتج الأخيرة تنشأ من تفكك حامض الثيوكبريتات الغير ثابت .

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

<u>فوائد حامض الكبريتيك</u>

يستخدم حامض الكبريتيك بكميات كبيرة فى الصناعة :

1- يتفاعل حامض الكبريتيك مع الأمونيا المتصاعدة من مصانع الكوك من أجل تكوين كبريتات الأمونيوم التى تستخدم كسماد . كما يتفاعل الحامض مع فوسفات الكالسيوم الغير ذائبة ليكون فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية التى تذوب فى الماء ويمكن استخدامها كسماد . ويستخدم حوالي 30% من حامض الكبريتيك فى صناعة الأسمدة .

2- كان يستخدم حامض الكبريتيك المركز سابقاً فى عملية تنقية الجازولين من الشوائب التى كان يحتويها ولكن حديثاً اقتصر استخدام هذه الطريقة على الجازولين الذي ينتج من عمليات التكسير .

كما يستخدم حامض الكبريتيك فى صناعة حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك بتفاعله مع أملاح الصوديوم لهذه الأحماض .

كذلك تحضر كل الكبريتات بتفاعل الفلزات المختلفة مع حامض الكبريتيك .

3- يستخدم حامض الكبريتيك فى صناعة الأصباغ والأدوية المختلفة وذلك لقابليته لامتصاص الماء .

4- فى صناعة الحديد والصلب وقبل عملية تغطية الحديد بالخارصين والقصدير والميناء (Galvanizing) يغمس الحديد فى حامض الكبريتيك المركز وذلك من أجل تنظيفها من الصدأ والشوائب المختلفة .

5- يستخدم حامض الكبريتيك فى عمليات التعدين المختلفة "Metallurgy" وفى عمليات تخزين البطاريات . كما تحضر بعض المعادن مثل النحاس والزنك عن طريق عمليات التحليل الكهربي لكبريتات هذه الفلزات . ومن الجدير بالذكر أن المحلول الإلكتروليتي الذي تحتويه البطاريات العادية المحتوية على الرصاص يتكون من 20% من حامض الكبريتيك .

6- يستعمل حامض الكبريتيك فى تحضير الأصباغ والبويات المختلفة كما يستخدم فى صناعة المفرقعات فى تحضير الديناميت . وفى تحضير ثلاثي النيتروسليلوز T.N.T كما يستخدم فى مصانع الحرير الصناعي فى حمامات ترسيب الريون .

الأسئلة

1- وضح مع الشرح كيف يمكن الحصول على الكبريت من المناجم ؟

2- بين الأشكال التآصلية للكبريت ؟ ثم بين استخداماته ؟

3- تكلم عن كبريتيد الهيدروجين وخواصه ؟

4- اشرح المركبات الأكسجينية للكبريت ؟

5- بين كيف يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت ثم أشـــرح خواصـــه بالمعادلات ؟

6- أشرح طرق صناعة حمض الكبريتيك ؟

7- بين الخواص الكيميائية لحمض الكبريتيك ؟

8- تكلم عن أحماض فوق الكبريتيك ؟

9- أذكر فوائد حمض الكبريتيك ؟