

الباب الثامن

عناصر المجموعة السادسة

الباب الثامن

" عناصر المجموعة السادسة "

الصفات العامة للمجموعة :

تظهر عناصر المجموعة السادسة التي تشتمل على الأوكسجين (O) والكبريت (S) والسليسيوم (Se) والتلوريوم (Te) والبولونيوم (Po) والترتيب الإلكتروني الخارجي ns^2np^4 لحالة الاستقرار كما في الجدول التالي حيث يكون اثنان من إلكترونات p لاربعة مزدوجين ويشبع الغلاف الخارجي بثمانية الكترونات وفقاً لقاعدة الثمانية ويأخذ الأوكسجين ترتيب الغلاف المغلق أو الغاز النبيل بالطرق الآتية :

- 1- اكتساب الكترونان لتكوين أيون الأوكسيد O^{2-}
- 2- تكوين رابطتين تساهميتين منفردتين (مثل $R - O - R$) روابط ثنائية (مثل $O = C = O$).
- 3- اكتساب الكترون واحد إضافة إلى تكوين رابطة تساهمية منفردة .
- 4- تكوين ثلاث أو اربع روابط تساهمية (مثل R_2OH^+).

أما بقية العناصر فأنها تأخذ ترتيب الغاز النبيل بتكوين :

- أ- أيونات الجالجنيد S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} علماً بأن هذه الأيونات توجد فقط في أملاح أعلى العناصر الكهروموجبية .
- ب- رابطتان تساهميتان ، كما في SCl_2 , H_2S , $(CH_3)_2S$
- ج- فصائل أيونية ذات رابطة تساهمية واحدة وشحنة سالبة واحدة ، مثل RS^-
- د- فصائل ذات ثلاث روابط تساهمية وشحنة موجبة واحدة ، مثل R_3S^+ .

بعض خواص عناصر المجموعة السادسة

Po	Te	Se	S	O	الخاصية
(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	(Ne)3s ² 3p ⁴	(He)2s ² 2p ⁴	ترتيب حالة الاستقرار
8.41	9.03		10.36	13.2 I (ev)	جهد التأين
-	18.43		23.41	35.15 II	
1.76	2.01	2.48	2.44	3.5	الكهروسلبية
2.30	2.22	2.02	1.90	1.45	انصاف الأقطار الأيونية
-	1.37	1.17	1.03	0.74	انصاف الأقطار التساهمية
254	450	2.17	119'	218.4-	درجة الانصهار (م)°
962	990	685	449.6	183-	درجة الغليان (م)°

بالإضافة إلى حالة التكافؤ الثنائي ، لهذه العناصر (باستثناء الأوكسجين) القدرة على تكوين مركبات في حالات الأكسدة الرباعية والعداسية ، مثل $SeCl_4$. SeF_6 كما يعطى التلوريوم أيونات ذات عدد تناسقي ثماني ، مثل TeF_8^{2-} ويبين الجدول التالي بعض الامثلة واشكال مركبات عناصر هذه المجموعة .

بعض مركبات عناصر المجموعة السادسة وأشكال مركباتها

$(S)_n, H_2Te, Me_2S$	زاوي (منحني)	2	II
Me_3S^+	هرمي	3	
$Te Se(NH_2)_2Cl_2$	مربع مستوي	4	
SC_2	زاوي (منحني)	2	IV
SO_3^{2-}, OSF_2, SF_3^+	هرمي	3	
$(SeO_2)_n$	مثلث مستوي		
RSF_3, SF_4	ثلاثي الهرم المثلثي	4	
Me_3SO^+	رباعي السطوح		
$TeF_5, SF_5, SeOCl_2PY_2$	ثلاثي السطوح (هرم رباعي)	5	
$TeBr_6^{2-}, PoI_6^{2-}, SeBr_6^{2-}$	ثمانى السطوح	6	
Me_3SO^+	مثلث مستوي	3	VI
$SeO_2Cl_2, SO_{3(g)}, SeO_4^{2-}$	رباعي السطوح	4	
SOF_4	ثلاثي الهرم المثلثي	5	
$Te(OH)_6, SeF_6, RSF_5$	ثمانى السطوح	6	
TeF_8^{2-}	؟	8	

تدرج الخواص فى المجموعة :-

بالرغم من أن الأوكسجين والكبريت من اللافلزات ، إلا أن هناك اختلافات كبيرة بين كيمياء هذين العنصرين ، كما يتدرج التغيرات خلال تسلسل الكبريت إلى تبولونيوم ، وتعزى الاختلافات عن الأوكسجين هذه إلى النقاط الآتية :

أولاً: يؤدي انخفاض كهروسلبية العناصر S إلى Po لتقليل الخواص الأيونية في مركباتها المشابهة للأوكسجين ، كما تغير الاستقرار النسبي للروابط المختلفة وتقلل بدرجة كبيرة من دور الرابطة الهيدروجينية مع التأكيد على وجود رابطة هيدروجينية ضعيفة من النوع H – S ... S .

ثانياً: لا يتحدد العدد التناسقي الأقصى بأربعة ولا التكافؤ باثنين كما في الأوكسجين وذلك لا مكانية استخدام مدارات d في الترابط لتكوين روابط إضافية ، هكذا يكون الكبريت عدداً من المركبات ذات العدد التناسقي ستة ، مثل سداسي فلوريد الكبريت (SF₆) ، ويعد هذا العدد التناسقي من مميزات اللورיום .

ثالثاً: للكبريت قابلية كبيرة على تكوين حلقات وسلاسل ، ولذلك فهو يكون مركبات ليس نظير بين عناصر الأوكسجين والسلينيوم والتلوريوم ، مثل أيونات متعددة الكبريتيد S_n²⁻ واملاحها وأحماض الكبريتيك المتعددة HO₃S_nSO₃H .

مع أن للسلينيوم والتلوريوم قابلية ضعيفة لتكوين الحلقات والسلاسل الطويلة عندما يكونان في حالتها العنصرية بومن أمثلة التغيرات التدريجية في الخواص من الكبريت إلى البولونيوم الناتجة عن زيادة الحجم وانخفاض الكهروسلبية ما يأتي :

1- انخفاض الثبات الحراري لمركبات H₂X للحد الذي تكون فيه H₂Te عملية ماصة للحرارة .

2- تزداد الخواص الفيزية للعناصر .

3- يزداد الميل لتكوين المركبات الأيونية المعقدة ، مثل Pol₆²⁻ , SeB₆²⁻ , TeBr₆²⁻ .

4- انخفاض ثبات المركبات المحتوية على العنصر في حالات التأكسد العالية .

5- يظهر في كل من الثوريوم والبولونيوم خواص الأيونات الموجبة ، إذ يكونان مركبات ، مثل TeO_2 , PoO_2 تمتلك شبكات أيونية ، وتتفاعل مع الأحماض الهالوجينية لتعطى Te^{4+} , Po^{4+} ويكون أوكسيد البولونيوم الهيدروكسيد Po(OH)_4 يكون الثوريوم والبولونيوم الأملاح ، مثل $\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$, $\text{Po(SO}_4)_2$ وغيرها .

ويضاف إلى قدرة عناصر الكبريت إلى البولونيوم الاستفادة من مدارات **d** في عملية التهجين مع مدارات **s** , **p** لتكوين أكثر من اربع روابط من نوع سجما (σ) مع الذرات الأخرى ، فإن هناك من الأدلة ما يوحي بأن الكبريت ، خاصة وكذلك السيلينيوم يستعملان مدارات **d** لتكوين روابط متعددة ففي أيون الكبريتات مثلاً لا يمكن تفسير انكماش طول الرابطة **S - O** إلا على أساس أن مدارات **d** الفارغة تتقبل الإلكترونات من مدارات **P** المتلئة والعائدة لذرة الأوكسجين ، وبذلك يصبح للرابطة **S - O** بعض خواص الرابطة الثانية وتمتلك جميع هذه المجموعة أشكالاً .
كما يبين الجدول التالي :

الخواص الفيزيائية للصور المختلفة لعناصر المجموعة السادسة

العنصر	الصورة	الخواص الفيزيائية	البنية
الأكسجين	O ₂	درجة الانصهار -218 م ودرجة الذوبان -183 م سائل أزرق شاحب وصلب .	خطية d = 1.21 انجستروم
	O ₃	درجة الانصهار -249.6 ودرجة الذوبان -112.3 م سائل أزرق-نولي غليظ وصلب	منحنية d = 1.278 انجستروم لـ (OOO) = 116.8 م
	O ₄	_____	_____
الكبريت	معيني	مستقر تحت درجة 95.6 م	حلقة مجمدة من (S-S) = 2.037 انجستروم لـ (SSS) = 197.8 زاوية ثنائية السطح = 99.3
	احادي الميل معين متعامد اللانكلي S (λ) سائل S (μ) سائل	مستقر بين درجة 95.6 م و م _____	قيم الوزن الجزيئي تشير الي _____
السلينيوم	(Se) زجاجي	مظهر خارجي	جزينة S ₈ سلسلة من ذات اطوال متغيرة
	(Se) الفلزي	رصاصي	متجاورتان اقرب علي مسافة 2.3 انجستروم . سلامل لولبية غير محدودة d = 2.36 انجستروم .
	α - Se	احادي الميل احمر	حلقة مجمدة من Sc ₈ d = 2.34 انجستروم مشابه لبنية α-Se
	β - Se غير متبلور غير متبلور	احادي الميل احمر احمر اسود	_____
التلوريوم	فلزي	رصاصي	سلامل لولبية غير محدودة
	غير متبلور	_____	Te - Te = 2.82 انجستروم Te Te Te > 102
البولونيوم	مكعي (α)	_____	_____
	معين متعامد (β)	_____	_____

وجود العناصر في الطبيعة :

يوجد الكبريت على هيئة ثنائي أكسيد الكبريت وكبريتيدات الفلزات وكبريتاتها التي من أهمها $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 غير المتميأة وعلى صورة العنصر في أماكن متعددة . أما السليسيوم والتوربيوم فأنهما يوجدان بصفة شوائب خامات الكبريت على هيئة سلينيدات وتلوريدات الفلزات. ويوجد البولونيوم بكميات ضئيلة جداً تصل إلى 0.1 ملجم في الطن من الخام . غير أن بالإمكان تحضيره بكميات معقولة بتثعيع اليزموت في المفاعلات النووية ، ويفصل عنه بالنسامي وطرق كيميائية كما يلي :



الأوكسجين :-

فقد استطاع شيل تحضير الأوكسجين من تسخين اوكسيد الزئبق الأحمر وحامض الكبريتيك وثنائي اوكسيد المنجنيز ، أما بريستلي فقد حضر الأوكسجين نفسه من تركيز أشعة الشمس بواسطة عدسات حارقة على مواد مختلفة من مركبات الزئبق .

وجود الأوكسجين ، خواص اشكاله المختلفة واستعمالاتها :-

يتكون ربع وزن الهواء الجوي تقريباً من الأوكسجين الحر ، إضافة إلى أنه واحد من مكونات العديد من المركبات ، يحتوى الماء على 89% تقريباً من الأوكسجين المتحد ، كما أنه المكونات الأساسية للصخور لأن كاربونات الكالسيوم ، حجر الكلس والمرمر وغيرها تحتوى على 48% وزناً منه ، وتحتوي السيليكات بأنواعها على أكثر من 53 % وزناً من الأوكسجين .

ويتكون الأوكسجين الطبيعي من ثلاثة نظائر : ^{16}O (نسبة وجوده = 99.759%) , ^{17}O (نسبة وجوده = 0.0374%) , ^{18}O (نسبة وجوده = 0.2039%) تركيز النظائر النادرة عادة وخاصة ^{18}O بواسطة التقطير التجزيئي للماء،

ويستعمل ^{18}O بدرجة واسعة ككشاف اقتفاء في دراسة ميكانيكيات تفاعل مركبات الأوكسجين ومن الاستخدامات المهمة للنظير ^{17}O استعماله في دراسات الصيغ الرنينية للتمييز بين H_2O في المركب المعقد مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ المذيب.

ويوجد عنصر الأوكسجين على صورتين الأولى O_2 التي تمثل الشكل المستقر ، والثانية هي الأوزون O_3 ولجزينة الأوكسجين O_2 خواص بارامغناطيسية في حالاتها الغازية والسائلة والصلبة (وذلك لاحتواء الترتيب الإلكتروني على إلكترونين بصورة منفردة) .

كما تمتلك طاقة تفكك عالية (118.5 كيلو سعر / مول) وتفسر البنية الإلكترونية $\text{O} = \text{O}$ التي تفترضها نظرية الروابط التكافؤية ، قوة الرابطة ، غير أنها فشلت في تفسير الخواص المغناطيسية ، ولكن نظرية المدارات الجزيئية تفسر هذه الخواص بوضوح . حيث ترمز إلى تركيب الجزينة على إحدى الصورتين $(\sigma_1^*)^2 (\sigma_2^*)^2 (\pi)^4 (\sigma_3)^2$ و $(\sigma_1^*)^2 (\sigma_2^*)^2 (\pi)^4 (\sigma_3)^2 (\pi_2^*)^2$ التي تكون فيها رتبة الرابطة ثنائية وفي الوقت نفسه هناك إلكترونان منفردان في $((\pi_2^*))$ مما يفسر الخواص البارامغناطيسية للجزينة .

ومن ثم لون الأوكسجين الأزرق الباهت في الحالتين السائلة والصلبة والأوكسجين في الظروف العادية غاز عديم اللون والطعم والرائحة إلا أنه ذو لون أزرق فاتح في الحالتين السائلة والصلبة وهو أكثر كثافة قليلاً من الهواء ويستعمل الأوكسجين للأغراض الطبية وفي بعض حالات التنفس الصناعي .

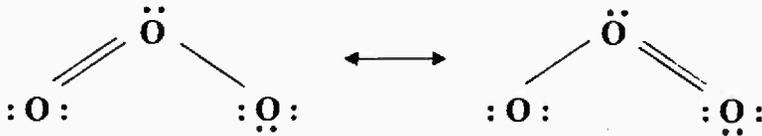
ويستعمل الأوكسجين مع الهيدروجين في اللهب الأوكسي - هيدروجيني وكذلك مع الاستيلين في اللهب الأوكسي - استيلين في لحام المعادن . كما أن له عديدة أخرى ، وبما أنه رخيص الثمن ومتوفر فهو يستعمل بدرجة واسعة جداً كعامل مؤكسد في الصناعات المختلفة .

ويحضر الاوزون وهو غاز أزرق دايا مغناطيسى ، بفعل التفريغ الكهربائى الصامت.على الأوكسجين ، حيث يمكن تحضير تراكيز تصل إلى 10% منه كذلك يمكن الحصول على الاوزون النقى بواسطة الاسالة الجزئية لمزيج من الأوكسجين والاوزون ، وهناك طوران لنظام السائل ، يتمثل الأول بتركيز 25% اوزون الذى يعد الطور المستقر ، إلا أن الطور الثانى ذو لون بنفسجى غامق يوجد عادة بتركيز 70% اوزون ، وهو متفجر . وتتكون كميات قليلة من الاوزون فى عملية التحليل لمحلول مخفف من حامض الكبريتيك .

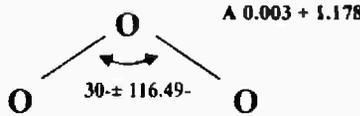
كما يتكون أيضاً فى بعض التفاعلات الكيمائية المستخدمة لتحضير الأوكسجين ، وكذلك بفعل الأشعة فوق البنفسجية على الأوكسجين . يوجد الاوزون بكميات قليلة جداً فى الطبقة العليا من الجو حيث يوجد أعلى تركيز له على ارتفاع 25 كيلو متر تقريباً ، إذ تعتبر أهميته حيوية فى حماية سطح الأرض من التعرض المستمر للأشعة فوق البنفسجية .

والأوزون ماص جداً للحرارة كالأورى / مول
 $O_3 = \frac{3}{2} O_2, \Delta H = 33.94$ ولكنه يتفكك ببطء عند اتمام وجود العوامل المساعدة والضوء فوق البنفسجى .

ويبين الشكل التالى بنية الاوزون وبما أن أطوال رابطة O - O هى 1.49 انجستروماً ، كما فى HOOH (رابطة احادية) و1.21 انجستروماً فى جزئية الأوكسجين (رابطة ثنائية تقريباً) ، لذلك فمن الواضح أن روابط O - O فى الاوزون تحمل الكثير من خواص الروابط الثنائية ، وتكون لجزئية الاوزون وفقاً لمفهوم الرنين التراكيب المشاركة الآتية :



ويستعمل الازون في تنقية الماء في بعض الحالات وذلك من خلال اكسدته للمواد العضوية وكذلك في تنقية الهواء حيث يستعمل في قنوات سكك الحديد كما أنه يستعمل كعامل قاصر للشمع وبعض المواد الأخرى .



طرق تحضير الأوكسجين :-

يتم الحصول على الأوكسجين أما في من الهواء الجوى أو بوساطة تفكك المركبات التى تحتوى عليه مثل الأكاسيد وأملاح الأحماض ، الأوكسجينية ، كما أنه يتكون مع الهيدروجين نتيجة لعملية التحلل الكهربائى للماء . وبعد الهواء الجوى المصدر الوحيد للحصول على الأوكسجين بكميات كبيرة . أما الطرق الأخرى فهى تستعمل لتحضيره فى المعمل وتشتمل عادة على تفكك الاكاسيد بوساطة الحرارة كما فى المعادلات الآتية :



كما تفقد الأكاسيد العالية لبعض الفلزات الأوكسجين بالتسخين وتتحول إلى الأكاسيد المنخفضة ومن الأمثلة على ذلك ، ثاني أوكسيد المنجنيز ، ثنائي أوكسيد الرصاص الحمر وثاني أوكسيد الباريوم كما يلي.



يحضر الأوكسجين أيضاً من معاملة بيروكسيدات الفلزات القلوية مع الماء البارد كما في المعادلة الآتية :



كذلك يحضر من تفكك أملاح الأحماض الأوكسجينية مثل الكلورات والبرمنيات والنترات بواسطة الحرارة ومن انسب هذه الأملاح هو كلورات البوتاسيوم KClO_3 حيث يمثل التفكك بالمعادلات الآتية :

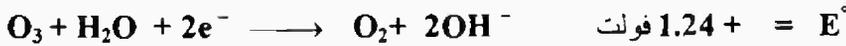
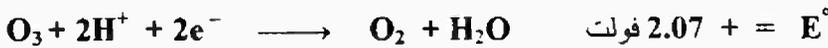
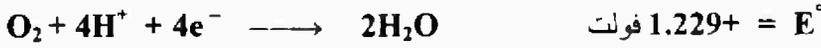


ويستعمل في هذه العملية ثاني لوأكسيد المنجنيز كحفاز لخفض درجة الحرارة التفكك وتهيأة السطح الكافي لتساعد غاز الأوكسجين . وقد تستخدم أيضاً حفازات أخرى من الحديدك (Fe_2O_3) والسيليكا ومسحوق الزجاج وغيرها .

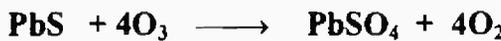
الخواص الكيميائية للأوكسجين والاوزون :-

من المعروف أن الأوكسجين يكون مركبات مع جميع العناصر باستثناء الهليوم والنيون والارجون وفي بعض الحالات يكون الاتحاد المباشر مع الأوكسجين الجزيئي صعب جداً حتى عند درجات الحرارة العالية ولكن من الممكن تحضير مركبات عديدة تحتوى على الأوكسجين بطرق غير مباشرة فالأوكسجين مثلاً يتفاعل مع جميع الفلزات فى درجات الحرارة العالية ويكون الأكاسيد .

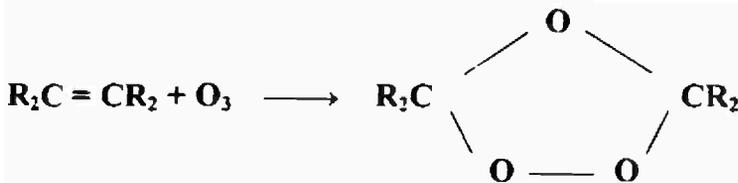
كما أنه يتفاعل مع عدد كبير من اللافلزات بالطريقة نفسها وبعد الاوزون عاملاً مؤكسداً أقوى من الأوكسجين حيث يتفاعل تحت ظروف معتدلة وترجع فعالية الاوزون المرتفعة بالمقارنة مع الأوكسجين إلى ارتفاع قيمة الجهد القياسى المصاحبة المصاحبة لتفاعلاته كعامل مؤكسد وفيما يلي مقارنة بينه وبين الأوكسجين فى هذا المجال :



ويختزل الاوزون فى معظم تفاعلاته إلى الأوكسجين الجزيئى أى أنه يمكن أن يصور بشكل ناقل للأوكسجين النرى كمايلى :



ويتفاعل الؤزون مع الاوليفينات ليعطى مركبات الإضافة كما يلى :



ويمكن أن تتحلل هذه المركبات مائياً إلى مشتقات الكربونيل، إذ يستفاد من هذه التفاعلات في معرفة وتحديد الروابط المتعددة في الهيدروكربونات . ويعد الأوزون من العوامل المؤكسدة القوية في المحاليل الحامضية . وتخفض سرعة تفككه بشدة في المحاليل القاعدية . ففترة عمر النصف لتحلله في NaOH تقرب من دقيقتين وتزداد إلى 40 دقيقة في محلول 5N والى 83 ساعة في محلول تركيزه 20N ويلاحظ أن أيون الأوزونيد يكون أكثر في المحلول القاعدي .

ويمكن ملاحظة أن الماء المتعادل المشبع بالأوكسجين هو عامل مؤكسد جيد ففي الوقت الذي لا يأكسد فيه أيون الكروم الثنائي الموجب ويكون مستقراً في الماء النقي . فإنه يتأكسد بسهولة إلى الأيون الثلاثي الموجب في الماء المشبع بالهواء ، كذلك يتأكسد إلى الأيون الثلاثي الموجب في الماء المشبع بالهواء . كذلك يتأكسد أيون الحديدوز إلى أيون الحديديك بوجود الهواء .

علماً بأن الحديدوز يكون مستقراً في الماء الخالي من الهواء ومنه يتضح أن قابلية بعض المواد إلى التأكسد التلقائي في المحاليل المائية يعود سببه إلى الأوكسجين المذاب في الماء . وتعزى بطء عمليات الأكسدة بواسطة الأوكسجين في المحلول الحامضي إلى الاختزال الأولي إلى H_2O ، HO_2^- بشكل مركبات وسطية في حالة وجود عوامل مختزلة ذى الكترولون واحد كما يلي :



ويمكن زيادة معدل التأكسد التلقائي لمواد حيوية مختلفة باستعمال عوامل مساعدة مثل أيونات العناصر الانتقالية ، وخاصة أيون النحاس الثنائي الموجب الذى يؤكسد حامض الاسكوربيك ويختزل هو إلى عنصر النحاس الذى يتأكسد تلقائياً بواسطة الأوكسجين المذاب إلى Cu^{2+} وهكذا .

وقد تتكون مركبات الإضافة للأوكسجين مع بعض معقدات الفلزات الانتقالية ، وتوصف هذه المعقدات بأنها تحتوى على أيونات O_2 حيث ترتبط إلى ذرة الفلز من خلال تكوين حلقات ثلاثية أو تعمل بشكل جسر لترابط ذرتين أو أكثر من ذرات الفلز ويعد الأوكسجين الجزيئى المرتبط أكثر فعالية من الجزيئة الحرة وهكذا فالمواد المختلفة التى لا تتأكسد مباشرة تحت ظروف معتدلة يمكن أن تتأكسد بسهولة فى وجود مثل هذه المعقدات .

الأكاسيد :-

تسمى مركبات الأوكسجين الثنائية مع العناصر بالأكاسيد وهى مواد مهمة يمكن تصنيفها إلى عدة مجاميع تبعاً لاختلافها وفقاً لطبيعة الرابطة التى تربط الأوكسجين بالعنصر الآخر ومنها :

- 1- الأكاسيد المتعادلة .
- 2- الأكاسيد الحامضية.
- 3- الأكاسيد القاعدية.
- 4- الأكاسيد الامفوتيرية.
- 5- الأكاسيد الأخرى

1- الأكاسيد المتعادلة :-

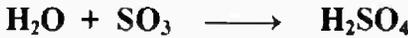
وهى الأكاسيد التى لا تظهر أى قابلية على تكوين الأملاح مع الأحماض أو القواعد وبعض منها حامل نسبياً ومن الأمثلة على ذلك اوكسيد النتروز (N_2O) أول اوكسيد الكاربون وغيرها .

2- الأكاسيد الحامضية :-

تتفاعل هذه الأكاسيد مع القواعد وتكون الأملاح . ومن الأمثلة على هذه الأكاسيد ثنائي أكسيد الكربون الذي يتفاعل مع المحلول هيدروكسيد الصوديوم ليعطى كربونات الصوديوم كما يلي :



وتذوب هذه الأكاسيد في الماء لتعطي الأحماض ويعتبر ثلاثي أكسيد الكبريت مثالا جيدا لذلك حيث يتحد بسهولة مع الماء مكوناً حامض الكبريتيك . وتستخدم هذه الطريقة في تحضير هذه الحامض صناعياً كما يلي :



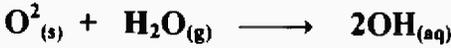
وتسمى الأكاسيد مثل أكسيد الكبريت . وخماسي أكسيد الفسفور بالأكاسيد اللامائية أو الأحماض اللامائية أما أكاسيد الفلزات الأقل كهروموجبية التي لا تذوب في الماء لها القابلية للذوبان في القواعد كما يلي :



ويمكن اعتبار الأكاسيد اللامائية بأنها الناتج المتبقى من نزع الماء عن الحامض الأوكسجيني وهكذا فإذا أزيل الماء من حامض الكبريتيك يعطى ثلاثي أكسيد الكبريت . ومن حامض الكبريتوز يتكون ثنائي أكسيد الكبريت . ومن الأكاسيد الحامضية والحوامض اللامائية الأخرى المهمة السيليكا . ثنائي أكسيد الكربون ثلاثي وخماسي أكسيد النتروجين والأكاسيد الهالوجينية ويتضح مما تقدم بأن أكاسيد اللافلزات هي أكاسيد حامضية عادة .

3- الأكاسيد القاعدية :-

لقد وجد بأن أكاسيد عديدة تتفاعل مع الأحماض وتكون الأملاح ، ولهذا سميت مثل هذه الأكاسيد بالأكاسيد القاعدية ولا توجد هذه الأكاسيد (O^{2-}) فى الماء بأى تركيز ملموس وذلك تحللها المائى :



فعند ذوبان اوكسيد الصوديوم فى الماء يتكون هيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلة الآتية :



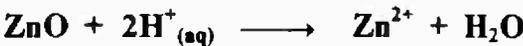
لذلك فإن الأكاسيد الأيونية عبارة عن قواعد لا مائية أما الأكاسيد غير القابلة للذوبان فى الماء فإنها تنوب فى الأحماض المخففة كما فى المثال لآتى :



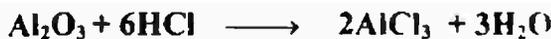
ومن الأمثلة المهمة الأخرى للأكاسيد القاعدية أكاسيد الكالسيوم والحديد . وهكذا يتضح مما تقدم بأن أكاسيد الفلزات تكون دائماً أكاسيد قاعدية .

4- الأكاسيد الامفونيرية :-

إن هذه الأكاسيد تتبع سلوكاً حامضياً مع القواعد القوية وتكون على شكل قواعد مع الأحماض القوية ، مثال ذلك :



كذلك يتفاعل اوكسيد الألمنيوم مع حامض الهيدروكلوريك مكوناً محلول من كلوريد الألمنيوم . أى أنه يعمل بشكل اوكسيد قاعدى فى المحاليل الحامضية :



كما أنه يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم المركز ليعطى الومنيات الصوديوم أى انه يكون بشكل اوكسيد حامضى فى المحاليل القاعدية :



ومن أمثلة الأخرى للأكاسيد الامفوتيرية أكاسيد الزرنيخ والانتيمونى والقصدير
يروز وأول اوكسيد الرصاص .

5- الأكاسيد الأخرى :-

توجد بعض الأكاسيد التى تظهر بأنها مركبات لأوكسيدين ومن الأمثلة المألوفة
الرصاص الأحمر Pb_3O_4 الذى يظهر بأنه مركب يتكون من PbO , PbO_2 وذلك
من معامنته مع حامض النتريك حيث تتكون نترات الرصاص وثنائى أوكسيد الرصاص
كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



ومن الأمثلة الأخرى على هذه الأكاسيد Fe_3O_4 والأوكسيد المشابه للمنجنيز
 Mn_3O ، كما تعتبر الأكاسيد من أهم العناصر ، كما أن خواصها ذات أهمية كبيرة
بالنسبة لتصنيف هذه العناصر وهكذا ، فالبورن ، الكربون ، النتروجين ، الفسفور ،
الكبريت ، السيلينيوم ، التلوريوم ، الكلور ، البروم واليود تكون أكاسيد حامضية بينما
يكون كل من الصونيوم ، البوتاسيوم ، الكالسيوم ، السترونتيوم ، الباريوم ، النحاس ،
الفضة ، الكاديوم ، الزئبق ، الكوبلت ، النيكل والبلاتين أكاسيد قاعدية .

أما الزنك ، الألمنيوم ، القصدير ، الرصاص والذهب فإنها تعطى أكاسيد
أمفوتيرية ويمكن ملاحظة أن العنصر المعين الذى يكون عدة أنواع من
الأكاسيد ، يعتبر الاوكسيد الذى تأخذ فيه ذرة العنصر أعلى حالاتها اكسدتها أكثر
حامضية فالكروم مثلاً يعطى ثلاثة أنواع من الأكاسيد هى CrO الذى يكون
قاعدياً Cr_2O_3 الذى يعد أمفوتيرياً و CrO_3 وهو أوكسيد حامضى .

أيون الهيدروكسيد :-

يوجد أيون الهيدروكسيد لمنفرد OH^- فى هيدروكسيدات العناصر ذات الكهروموجبية العالية كالفلزات القلوية وقلزات الاتربة القلوية . وعند تحلل مثل هذه المركبات فى الماء ينتج أيونات الفلز المائى وأيونات الهيدروكسيد المائى كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



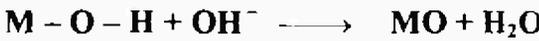
: تعتبر المادة قاعدية قوية وفى حالة كون رابطة فلز - اوكسجين تساهمية فإن التفكك يحدث بدرجات متغيرة كالتى:



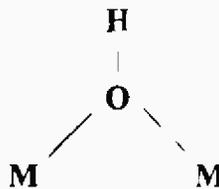
إذ يجب فى هذه الحالة اعتدز المادة حامضية اما الهيدروكسيدات لامفوتيرية فهى تلك المواد التى يمكنها أن تعطى النوعين من التفكك حيث يفضل الأول بوجود حامض قوى :



ويفضل الثانى بوجود قاعدة قوية :



ولأيون الهيدروكسيد القابلية على تكوين جسور بين أيونات الفلز وهكذا عند كبير من المركبات للفلزات الانتقالية وغيرها تحتوى على جسور من OH بين ازواج من ذرات الفلز مثال ذلك



ويتشابه أيون الهيدروكسيد مع أيونات الالكوكسيد OR التي تعد قواعد أقوى إذ تتحلل في الحال عند معاملتها مع الماء كما يلي :



وهناك عدد لا بأس به من الكوكسيدات الفلزات تشابه مع هيدروكسيدات الفلزات مثل $\text{Ti}(\text{OH})_3, \text{Ti}(\text{OR})_4$ وهي مركبات فعالة جداً وكلما كانت المجموعة R كبيرة تصبح الخواص الكيميائية لها ذات طبيعة عضوية .

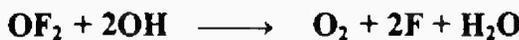
مركبات الأوكسجين :-

كما ذكرنا سابقاً يدخل الأوكسجين في تكوين عدد كبيراً من المركبات مع جميع العناصر تقريباً وسنذكر هنا بعض الأنواع من المركبات التي يكونها .

1- ثنائى فلوريد الأوكسجين

يحضر ثنائى فلوريد الأوكسجين (OF_2) بعدة طرق منها : امرار غاز الفلور بسرعة على محلول 2% هيدروكسيد الصوديوم . أو من التحليل الكهربائى لمحلول مائى من KF و HF أو من فعل الفلور على فلوريد البوتاسيوم الرطب . وهو غاز سام ذو لون أصفر شاحب يغلى عند درجة 145 °م وغير فعال نسبياً حيث يمكن أن يمزج مع الهيدروجين والميثان أو مع أول اوكسيد الكاربون بدون حدوث أى تفاعل .

إلا أن تفاعلا شديداً متفجراً يحدث عند امرار شرارة كهربائية خلال المزيج كما أنه يتفجر فى درجات الحرارة الاعتيادية عندما يمزج من الهالوجينات . ويتحلل بسهولة بواسطة القواعد كما فى المعادنة الآتية :



ويحرر بقية الهالوجينات من أحماضها أو أملاحها .



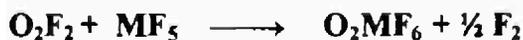
كما يعمل على أكسدة أو فلورة الفلزات اللافلزات ، ويتفاعل مع اترينون (Xe) يعطى مزيجاً من الفلوريد والاكسى فلوريد .

2- ثنائى فلوريدثنائى أوكسجين :-

يمثل O_2F_2 مادة صلبة صفراء - برتقالية اللون (درجة انصهارها تساوى 109.7 كلفن) . يتم الحصول عليه بالتفريغ الكهربائى ذى الفولت العالى فى مزيج من الأوكسجين والفلور عند ضغط 10 - 20 ودرجة حرارة 77 - 90 كلفن . وهو يتفكك فى الحالة الغازية إلى الأوكسجين والفلور عند درجة 50 م° . ويعتبر من عوامل الفلورة والأكسدة القوية جداً . وقد استعمل O_2F_2 لأكسدة الأمينات الاليفاتية الأولية للحصول على مركبات النتروزو وهناك فلوريدات أوكسجنية أخرى مثل O_3F_2 , O_4F_2 , $(\text{OOF})_n$ إلا أنه لم يتم الحصول عليها بصورة نقية ومقنعة تماماً .

3- أيون ثنائى اوكسجينيل الموجب :-

توجد مركبات معروفة تحتوى على أيونات O_2^+ فمثلاً يتفاعل سداسى فلوريد البلاتين مع الأوكسجين ليعطى مادة صلبة برتقالية اللون من O_2PtF_6 تتشابه مع K_2PtF_6 ويمكن تحضير المركبات ذات الصيغة العامة O_2MF_6 (حيث إن $\text{Sb} , \text{As} , \text{P} = \text{M}$) بعدة طرق مختلفة منها :



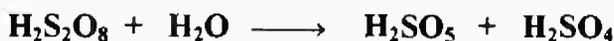
وقد وجد أن أيون O_2^4 بارا مغناطيسي كما هو متوقع ، وحسب ما أظهرت الدراسات الطيفية فإن مسافة O - O في O_2^+ تساوي 1.12 انجستروم

4- بيروكسيد الهيدروجين :-

يحضر بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) من التحلل الكهربائي لمحاليل حامض الكبريتيك أو محاليل الحامض مع كبريتات الأمونيوم باستخدام أقطاب من البلاتين وكثافة تيار مرتفعة ومن المعتقد إن التفاعل يتم كالأتي حيث يتكون حامض براكسو ثنائي كبريتيك .



وتتم عملية التحلل الكهربائي عند درجة حرارة منخفضة جداً لمنع التحلل المائي للحامض الناتج بمجرد تكونه كمايلي :

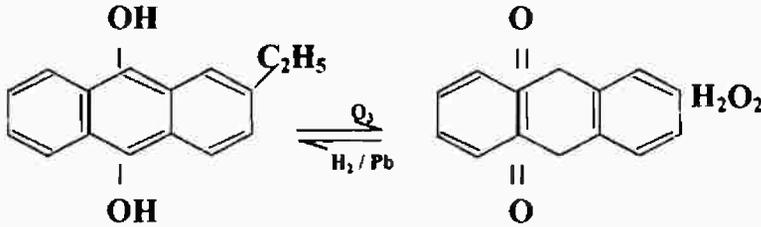


وبمجرد أن يصل تركيز $H_2S_2O_8$ في خلية التحليل الكهربائي إلى حد معين يوقف امرار التيار الكهربائي وترفع درجة الحرارة حيث يتحلل الحامض معطياً H_2SO_4 الذي يتحلل بدوره كالاتي :



ثم يقطر بيروكسيد الهيدروجين تحت ضغط منخفض . ويمكن تركيز المحلول تحت ضغط مخلخل للحصول على محاليل مركزة 90 - 99 % . ويعاد التقطير تحت ضغط مخلخل بوجود بيروفسفات الصوديوم التي تمنع التأثير المساعد لأيونات الفلزات والتي تسبب تحلل بيروكسيد الهيدروجين .

وهناك طرق أخرى للحصول على بيروكسيد الهيدروجين ، مثل الأكسدة الذاتية للانثراكوينول (مثل 2- اثيل انثراكوينول) وذلك في دورة مستمرة حيث يستخدم الهيدروجين في احتزال الكيتون الناتج بوجود البلانيوم كعامل مساعد ثم يستخلص الحامض من السائل العضوي بطريقة التيار المعاكس . وتعتبر الطريقة رخصية لأنها لا تتطلب إلا الهيدروجين والهواء والماء كمواد اولية :

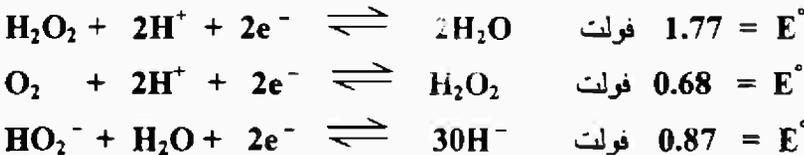


وكذلك يحضر من معادلة بعض بيروكسيدات الفلزات مع الأحماض مثل استعمال بيروكسيد الباريوم لهذا الغرض.

ووجد أن بيروكسيد الهيدروجين النقى عبارة عن سائل أزرق شاحب يغلى عند درجة 152.1 م° ويتجمد عند درجة - 0.89 م° وهو يشابه الماء في خواصه الفيزيائية من عدة نواح وفي المحلول المائي المخفف يعتبر أكثر حامضية من الماء كما يلي :



ويمكن تلخيص كيمياء الأكسدة والاختزال لمحلول بيروكسيد الهيدروجين المائي بالمعادلات الآتية :



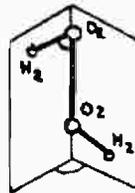
ويلاحظ من هذه المعادلات أن بيروكسيد الهيدروجين عامل مؤكسد قوى في المحاليل الحامضية أو القاعدية . ويستك كعامل مختزل فقط مع العوامل المؤكسدة القوية جداً مثل أيون البرمنجنات MnO_4^- والكلور وغير ذلك . كما هو مبين في المعادلة الآتية .



وقد وجدت هذه التفاعلات باستخدام H_2O_2 بأن الأوكسجين المتحرر ينتج من بيروكسيد الهيدروجين وليس من الماء مما يدعو للقول بأن العوامل المؤكسدة المذكور لا تحطم روابط $O - O$ بل تزيل الألكترونات فقط .

وتستعمل محاليل بيروكسيد الهيدروجين المخففة (30%) بدرجة واسعة بشكل عوامل مؤكسدة وتكون عملية الأكسدة في المحلول الحامضى بطيئة إلا أنها تحدث بسرعة في المحلول القاعدي لذلك يمكن التخلص من الزيادة من H_2O_2 بواسطة التسخين في المحلول القاعدي .

وتمثل بنية H_2O_2 بشكل $HOOH$ حيث لا تكون الذرات الأربعة في مستوى واحد وفي الحالة البلورية تكون الزاوية ثنائية السطوح أعلى قليلاً من 90 درجة وترتبط كل ذرة أوكسجين بثلاثة روابط هيدروجينية إلى ثلاثة جزيئات أخرى . أما في حالة البخار فإن الزاوية تتغير إلى 111.5 درجة في حين تكون بقية الحدود الأخرى غير حساسة جداً . فمسافة $O = O$ مثلاً تكون أقل قليلاً في الحالة البلورية مما هي عليه في البخار كما بالشكل التالي :



5- البيروكسيدات :-

إن البيروكسيدات التي تحتوي على أيونات O_2^{2-} معروفة للفلزات القلوية . الكروم السترونتيوم والباريوم . يحضر بيروكسيد الصوديوم تجارياً من أكسدة الصوديوم بواسطة الهواء أولاً إلى Na_2O إلى Na_2O_2 وهو مسحوق أصفر شديد التميع وثابت حرارياً إلى درجة 500 م° ويحضر بيروكسيد الباريوم (الذي كان يستعمل لتحضير بيروكسيد الهيدروجين المدعم من معامته مع حامض الكبريتيك) من تسخين اوكسيد الباريوم في الهواء عند درجة حرار تقل عن 600 م° لأنه يتفكك عند درجة حرارة أعلى من ذلك .

وهناك عدة أنواع من البيروكسيدات أهمها البيروكسيدات الأيونية التي تتفاعل مع الماء الأحماض المخففة لتعطي بيروكسيد هيدروجين . وهي جميعاً عوامل مؤكسدة قوية تعمل على تحويل جميع المركبات العضوية إلى الكربونات حتى عند درجات حرارة المعتدلة . كذلك تعمل البيروكسيدات بشكل عوامل مختزلة عند تفاعلها مع العوامل المؤكسدة القوية مثل النرمنجات ويكون عدد من الفلزات الكهروموجية . مثل المغنيسيوم واللاتنتات وأيون اليورانيل . البيروكسيدات وهي متوسطة في خواصها بين البيروكسيدات الأيونية والبيروكسيدات التساهمية التي تكونها الفلزات مثل الزنك والكاميوم والزنق .

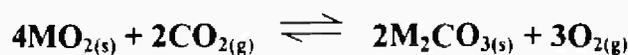
6- فوق الاكاسيد :-

إن تفاعل الأوكسجين تحت الضغط الجوي العادي تقريباً مع البوتاسيوم والريديوم والسيزيوم يعطي مواد صلبة متبلورة ذات لون أصفر إلى برتقالي لها الصيغة العامة MO_2 ويمكن الحصول على NaO_2 فقط من تفاعل بيروكسيد الصوديوم مع الأوكسجين تحت 300 ضغط جوى ودرجة 500 م° .

توجد فوق الأكاسيد لفلزات التربة القلوية والزنك والكاميوم بتركيز قليلة فقط بشكل محاليل صلبة في البيروكسيدات . وتعتبر فوق الأكاسيد من العوامل المؤكسدة القوية جداً حيث تتفاعل بشدة مع الماء . كما هو مبين في المعادلة الآتية .



ويستعمل تفاعل فوق الأكاسيد الذي يشتمل على تكون المركب الوسطى بيروكسوكاربونات لإزالة ثنائي أوكسيد الكربون وإعادة تكوين الأوكسجين في الأنظمة المغلقة ويمثل التفاعل الكلى بالمعادلة الآتية :



وتعد هذه الأكاسيد مواد بارامغناطيسية مما يتفق ووجود الأيون ، كما أن طول الرابطة أكبر مما عليه في جزيئة الأوكسجين إذ يتفق ذلك مع وجود الإلكترون الإضافي في أوربتال π_g^* مقارنة جزيئة الأوكسجين .

7- الأوزونيدات :-

عند معاملة هيدروكسيدات البوتاسيوم والريديوم والسيزيوم الصلبة مع الأوزون تتكون مواد تختلف عن البيروكسيدات وفوق الأكاسيد تسمى الأوزونيدات :



ويكون أوزونيد البوتاسيوم بلورات ذات لون برتقالي - احمر تتفكك ببطء إلى فوق أوكسيد البوتاسيوم والأوكسجين . ويعتبر أيون الأوزونيد بارامغناطيسياً حيث يحتوي على إلكترون غير مزدوج واحد . وهناك براهين تؤكد أن أيون الأوزونيد يتكون عند تفكك بيروكسيد الهيدروجين في المحلول القاعدي .

المركبات التساهمية والكيمياء الفراغية للأوكسجين :-

1- العدد التناسقي الثنائي :-

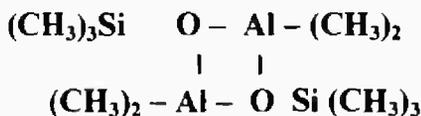
تحتوى معظم مركبات الأوكسجين على ذرة الأوكسجين ذات التناسق الثنائي ، حيث تكون هذه الذرة رابطتان أحاديتان مع الذرات الأخرى كما انها تحتوى على زوجين غير مشتركين من الإلكترونات فى الغلاف التكافؤى . وتشمل مثل هذه المركبات الماء. الكحولات الايثرات والاكاسيدى التساهمية المختلفة . وفى حالات التناسق الثنائى البسيط عندما تتصل ذرة أوكسجين برابطتين تساهميتين احاديتين تكون المجموعة $X - O - X$ منحنية دائماً وتتراوح الزوايا بين 104.5 درجة فى الماء إلى 111 درجة فى $(CH_3)_2 O$ ثنائى مثيل الايثر .

وفى معظم الحالات عندما تحوى ذرة أو مجموعة X فيها على مدارات d عادة لها القدرة على التداخل مع مدارات ازواج الإلكترونات منفردة العائدة لذرة الأوكسجين فإن روابط $X - O$ تتغلب عليها عندئذ صفات روابط π وينتج عن هذا التداخل قصر روابط $X - O$ وارتفاع قيمة زاوية $X - O - X$ ومن امثلتها الزيادة فى الايثر $(C_6H_5)_2O$ 124 درجة وزاوية $Si - O - Si$ فى الكوارتز التى تساهى 142 درجة ، وتكون الزاوية فى حالة $H_3Si - O - SiH_3$ أكبر من 150 درجة .

2- العدد التناسقى الثالث :-

إذا تم اتصال الأوكسجين بغيرها من الذرات أو المجموعات بثلاث روابط تساهمية فإن مركبات الأوكسجين فى هذه الحالة غالباً ما تأخذ الشكل الهرمى أو الشكل المستوى فى بعض الاحيان ويتمثل النوع الهرمى بأيونات الاوكزنيوم H_3O , R_2OH^+ , ROH_2^+ , R_3O والمركبات المعقدة مثل $(C_2H_5)_2OBF_3$ وتكوين أيونات الاوكيزونيوم يشابة تكوين أيونات الامونيموم مثل $NH_4^+ . RNH_3^+ \dots R_4N^+$ ولما كان الأوكسجين أقل قاعدية من النتروجين لذلك كون أيونات الاوكوزيوم أقل استقرار .

ويعتبر وجود التناسق المستوى نادراً وقد يعزى بصورة عامة إلى تداخل زوج الإلكترونات غير المشترك للأوكسجين مع مدارات π المناسبة مثال ذلك المركب الآتى :



وفيه نرى الوابط الثلاثة لارتباط الأوكسجين واقعة في مستوى واحد أو تقريباً من ذلك تحتوى الاستيئات القاعدية لبعض الفلزات ثلاثية التكافؤ على الأيون الموجب مثل المنجيز ، الكروم الروثنيوم أو الحديد) بحيث يحيط مثلث ذرات الفلز بذرة الأوكسجين المركزية كذلك يوجد الشكل المستوي لمجموعة Hg_3O في أيون $[(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{O}]^+$.

3- العدد التناسقى الرابع :-

بالرغم من أن اتصال الأوكسجين بأربع روابط تساهمية غير شائع إلا أن هناك عدد من المركبات المعروفة من هذا النوع . فبعض الأكاسيد الأيونية أو الأيونية جزيئياً مثل PbO تأخذ مثل هذا العدد التناسقى وفى بعض الحالات تشكل مركز للمركبات المعقدة متعددة المراكز التسي من أمثلتها $4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Mg_4OBr_6 . $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Ph}_3\text{PO})_4$ وكذلك مركبات مثل $\text{M}_4\text{O}(\text{OOCR})_6$ (M = بريليوم أو زنك) .

4- التناسق الإحدى والأوكسجين ذو الترابط المضعف :-

إضافة لمركبات الأوكسجين التى سبق ذكرها والتي تتصل ذرة الأوكسجين فيها بغيرها من الذرات أو المجموعات برابطة أحادية من نوع سجما هناك عدد لا حصر له من المركبات تحتوى مجموعة XO حيث تتغير فيها رتبة رابطة مجموعة XO من

واحد كما في أكاسيد الامين $\text{N}:\ddot{\text{O}}:$ وخلال درجات مختلفة من ترابط π يصل إلى رتبة رابطة كلية تساوى 2 أو اكثر قليلاً

ويحدث ترابط π البسيط في الكيتونات حيث تتكون رابطة من سجما ورابطة من نوع π عمودية على مستوى الجزيئية وهناك في معظم المركبات اللاعضوية مثل R_3AsO , R_3PO وأيونات رباعية السطوح مثل PO_4^{3-} , ClO_4^- , MnO_4^- أو بعض المجاميع مثل $\text{O}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ فرصة لحدوث اثنين من تداخلات π بين O . X الجزيئية أو الأيون ذا شكل معين بحيث يجب أن تنتج عنه تداخلات من نوع π متساوية الدرجة .

5- تكوين السلاسل :-

كما في حالة النتروجين يحدث تكوين السلاسل بدرجة محدودة جداً ففى البيروكسيدات وفوق الأكاسيد هناك ذرتان متتاليتان من الأوكسجين وتوجد سلاسل مكونة من ثلاثة ذرات أوكسجين فى الاوزون وأيون الاوزونيد وجزيئات أخرى قليلة فقط ولا تتوفر معلومات لوجود سلاسل أطول من ذلك

الكبريت :-

عرف الكبريت منذ زمن بعيد جداً واعتبر بكونه الأساس فى حدوث اللهب . وقد استعمل بخار الكبريت المحترق لقصر الملابس وكذلك فى الطب . كما استعمل أيضاً بشكل مسحوق البارود حيث ادخل إلى أوروبا فى بداية القرن الرابع عشر ويعتقد بأن الغرب قد حصل على معلومات عن استعماله فى الأسلحة من مصادر عربية .

وجوده وطرق تحضيره :-

ينتشر الكبريت بدرجة واسعة فى مناطق عديدة من العالم كعنصر حر وبشكل غازات كبريتيد الهيدروجين وثنائى اوكسيد الكبريت كما يوجد فى عدد كبير جداً من

خامات الفلزات الكبريتيدية وأشكال متعددة من الكبريتات مثل الجبسوم وكبريتات المغنيسيوم وغيرها .

وتعتبر طريقة (فراش) من أهم طرق استخراج الكبريت من باطن الأرض وهي تتضمن ضغط الماء فوق الساخن على تجمعات الكبريت بما يؤدي إلى انصهارها ومرورها من خلال أنابيب إلى السطح بشكل رغوة تنتج من مرور تيار من الهواء .

ويكون الكبريت الناتج من هذه الطريقة ذا نقاوة عالية جداً ولا يحتاج إلى أى تنقية إضافية في معظم الأغراض التي يستخدم فيها . غير أنه من الممكن تنقيته باستخدام عملية التقطير المكرر بوجود تيار من ثاني اوكسيد الكربون .

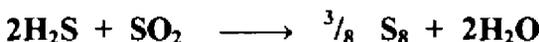
ويحضر الكبريت في الوقت الحاضر من اختزال ثنائي اوكسيد الكبريت بواسطة الكربون الآتية :



إذ تتم هذه العملية عند درجة 1100 °م . والتفاعل طارد للحرارة لذلك فإنه لا يحتاج إلى أى حرارة خارجية لاستمراره .

ويتم الحصول على الكبريت أيضاً من غاز كبريتيد الهيدروجين الموجود في الغازات الطبيعية وذلك لأنه من الضروري إزالة غاز H_2O قبل استعمال هذه الغازات في الصناعة وغيرها فإذا كانت كميات H_2S قليلة فإنها تزال بالطريقة الممماة عملية الترطيب . في حين تستخدم عملية الاكسدة المحفزة بواسطة الأوكسجين للتركيز العالية منه .

ويكون تفاعل الأكسدة والاختزال هذا معتمداً بدرجة كبيرة على الحرارة . فعند درجة أقل من 350 °م لا يحدث التفاعل بسرعة كافية . لذلك تستخدم محفزات مسامية (مثل تفاعل أكسيد الالمنيوم واكسيد الحديدك) وتشمل عملية كلارس على تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع الأوكسجين بنسب متساوية فى غرف احتراق خاصة لذلك ينتج عنها 70% من الكبريت . أما الكميات المتبقية SO₂ , H₂S من التفاعل الأول فإنها تمرر خلال أفران تحتوى على المحفزات . وهكذا ينتج الكبريت من العملية بنسبة 92 – 94 %



بنيات عنصر الكبريت:-

يعرف الكبريت بعدد كبير من الصور التركيبية (Allotropes) والعلاقة بينها معقدة نوعا ما وغير أكيدة فى بعض الحالات ومن أهم الصور المعروفة للكبريت هي :

أولاً : الكبريت الصلب Solid Sulphur :-

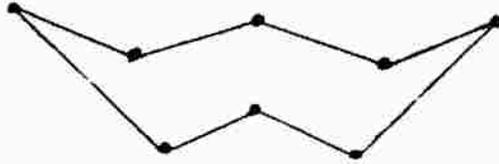
يحتوى جميع الكبريت المتبلور أما : (أ) حلقات من الكبريت قد تتكون من ستة ، ثمانية ، عشرة أو اثنا عشر ذرة كبريت وعندها تسمى بكبريت حلقى سداسى ، حلقى ثمانى ألخ أو (ب) سلاسل من ذرات الكبريت تسمى بالكبريت السلسلى (Catenasulphur) أو S_n

(أ) الكبريت الحلقى الثمانى (Cyclooctasulphur) :-

يعد هذا الشكل من أكثر الأنواع شيوعاً للكبريت وله ثلاثة صور بلورية تأصلية :

1- الكبريت المعينى (S_8) :

وهو الصورة الأكثر استقرار حرارياً ديناميكياً ويوجد بشكل بلورات صفراء كبيرة فى المناطق البركانية ويأخذ البنية لمعينة فى الشكل التالى . إذ تتكون جزيئات S_8 من حلقات ثمانية متعرجة (Staggered) مع معدل طول رابطة S - S مسار 2.037 أنجستروم ومعدل زاوية S - S - S مساو إلى 107.48° و زاوية ثنائى السطوح المساوية 99.16° . ويمكن الحصول على الكبريت المعينى من المحاليل (تحتوى البلورات فى هذه الحالة على جزيئات من المذيب) أو من الأشكال للكبريت . وهو الشكل الوحيد الذى يكون ثابتاً درجة الحرارة الاعتيادية .



2- الكبريت احادى الميل (S_8) :-

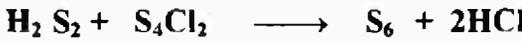
يتكون هذا النوع من تبلور منصهر الكبريت أو من تحول الكبريت المعينى عند درجة 95.4° م وتكون عملية التحول بطيئة جداً إلا أنه يمكن تعجيلها بالتسخين السريع من صهر الكبريت عند درجة انصهار S_8 (112.8) وينصهر S_8 عند درجة 119° م كما يحدث له أيضاً تحول إلى S_8 إلا أنه من الممكن الحفاظ على ثمانية الذرة كما فى حالة S_8 غيران ترتيبها يختلف عما هو عليه فى S_7 .

3- الكبريت المنشورى احادى الميل (S_7)

تتكون بلورات منشورية احادية الميل (Monoclinic) من S_8 بالتبريد البطئ لمنصهر الكبريت المسخن إلى درجة 150° م أو من التبريد الفجائى لمحاليل الكبريت الساخنة مع الكحولات أو الهيدروكربونات أو ثنائى كبريتيد الكاربون ينصهر كبريت S_8 عند درجة 106.8° م ويتحول ببطء إلى S_8 و/أو S_8 .

(ب) الكبريت الحلقى السداسى S_6 (Cyclohexasulphur) :-

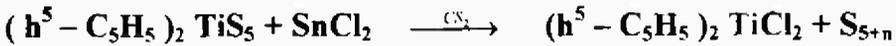
وهو الكبريت الموشورى السداسى المنتظم (S_6) يتم الحصول عليه من إضافة حامض الهيدوركلوريك المركز إلى محاليل الثايوكبرينات ($S_2O_3^{2-}$) عند درجة 10 °م حيث تتكون أولاً سلاسل مفتوحة من متعدد الثايونات (Polythionate chains) ثم تتحول إلى حلقات من الكبريت السداسى (S_6) يستخلص بعدها الراسب بواسطة البنزين أو الطولوين ويتبلر ليعطى بلورات ذات لون برتقالى ويمكن تحضير S_6 أيضاً من تفاعل السلفانات (Sulphanes) مع كلوروسلفان (Chlorosulphane) حسب المعادلة الآتية .



وهو يتفكك بسرعة كما أنه أكثر فعالية من الكبريت الحلقى الثمانى (S_8) نظراً للتوتر الشديد الواقع على الحلقة .

(ج) الصور الأخرى للكبريت الحلقى :-

من تفاعلات كلوريدات الكبريت مع السلفان أو مع مركبات مثل $(h^5 - C_5H_5)_2 TiS_5$ التى تحتوى على سلسلة من خمسة ذرات كبريت ويمكن الحصول على صور تركيبية للكبريت غير مستقرة ثرمودايناميكياً تحتوى على حلقات مكونة من سبعة ، تسعة ، عشرة ، وأثنا عشر ذرة كبريت مثال ذلك :



ولهذه الأنواع من الكبريت الخواص الآتية :

- S_7 ذو لون شديد الصفرة درجة انصهاره تساوى 39°م ويتبلر إلى سائل لزج عند درجة 45 °م تقريباً .
- S_9 ذو لون شديد الصفرة أكثر استقراراً من الكبريت الحلقى السداسى S_{10} ذو لون شديد الصفرة يتبلر إلى سائل لزج عند درجة حرارة اعلى من 60 °م

• S_{12} نولون اصفر شاحب ينصهر عند درجة 145 م°

ولجدول التالي يبين الصور التركيبية للكبريت :

بعض القياسات الأخرى	عدد الذرات التي تحتويها الخلية	ابعاد الخلية انجستروم	الصورة	
$A^{\circ} 0.018 \pm 2.057 = d$ $\Gamma^{\circ} 6 \pm 10.2 = B$ $\Gamma^{\circ} 5 \pm 74.5 = \gamma$	18	10.82 = a 4.28 = c	منشور سداسي منتظم	حلقة S_6
$9^{\circ} 0 = \gamma = \beta = \alpha$	122	21.77 = a 20.97 = b 6.09 = c	معيني	حلقة S_7
$A^{\circ} 0.002 \pm 2.060 = d$ $0^{\circ} .5 \ 108.0 = \beta$ $0^{\circ} .5 \pm 98.7 = \gamma$	8	12.87 = b 24.49 = c	معيني S_8	
$A^{\circ} 2.063 = d$ $9^{\circ} 6.7 = \beta$	48	11.04 = a 10.98 = b 10.92 = c	احادي الميل S_8	حلقة S_8
$9^{\circ} 1.7 \beta$	64	13.88 = a 14.12 = b 9.26 = c	احادي الميل S_8	حلقة S_9
-	-	12.7 = a 7 ~ = b 10 ~ = c	احادي الميل	حلقة S_{10}
$A \ 2.005 = d$ $1 \ 106.5 = \beta$ $8 \ 7.5 = \alpha$	24	4.73 = a 9.10 = b 14.57 = c	معيني	حلقة S_{12}

(د) الكبريت السلسى :-

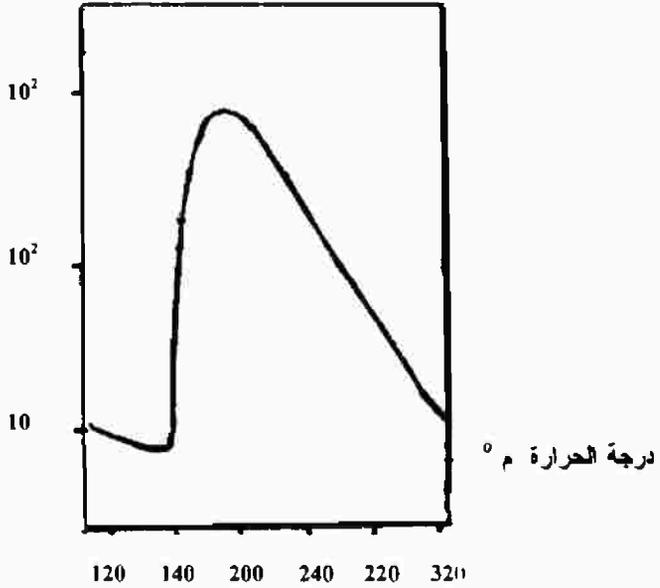
يمكن الحصول على الكبريت المطاط (Plastic sulphur) عند سكب منصهر الكبريت فى ماء منثلج ، كما يمكن أن يحضر بشكل ألياف طويلة من تسخين الكبريت المهيئ S_8 فى النتروجين عند درجة 300°م ولمدة خمس دقائق فقط إذ تحتوى هذه الألياف على سلاسل لولبية من ذرات الكبريت وبعكس بقية صور الكبريت الكربون ، وهو يحتوى على وحدات من الكبريت الحلقى الثمانى كما إنه يتحول ببطء إلى الكبريت المعينى .

ثانياً : الكبريت السائل (Liquid sulphur) :-

عند انصهار الكبريت الحلقى الثمانى (S_8) فإنه يعطى سائل اصفر شفاف غير لزج حيث يصبح بنى اللونه ويزداد لزوجة عند درجة حرارة اعلى من 166°م وتصل اللزوجة إلى غايتها حوالى 300°م تقريباً ثم تقل بعد ذلك إلى أن يغلى بدرجة 444.6°م ويصبح الكبريت مرة ثانية سائل غير لزج ذو لون احمر غامق وتبقى حلقات S_8 إلى درجة حرارة 193°م ويعزى التغير فى اللزوجة إلى تكسر الحلقات بالتسخين وتكوين سلاسل من ذرات الكبريت .

وقد أظهرت دراسة يزونانس البرم الالكترونى (ESR) وجود نهايات من الجذور (Radicals) فى هذه السلاسل من الكبريت المنصهر عند درجة حرارة اعلى من 160°م يصل تركيزها إلى 6×10^{-3} مول لكل لتر عند درجة 300°م إذ تعمل هذا الجذور على مهاجمة الحلقات والسلاسل الأخرى لتعطى سلاسل أطول وقد افترض أن اكبر معدل طولى يصل إلى 5 - 8 ذرة عند درجة حرارة 200°م تقريباً حيث تكون اللزوجة اعلى ما يمكن كما هو مبين فى الشكل التالى :

النزوجة



اعتماد النزوجة على درجة الحرارة لسائل الكبريت

الكبريت غير المتبلور والكبريت الغروي أو كبريت S :-

يعرف الشكل غير المتبلور للكبريت باسم الكبريت الأبيض وهو ينتج بعد عملية استخلاص الكبريت بواسطة ثنائي كبريتيد الكربون كما يمكن الحصول عليه تعريض محلول من الكبريت في ثنائي كبريتيد الكربون للضوء وكذلك من فعل الماء على الكلوريد الكبريت لا يذوب هذا النوع في ثنائي كبريتيد الكربون .

أما الكبريت الغروي أو كبريت S فيمكن الحصول عليه بعدة طرق . منها امرار كبريتيد الهيدروجين على محلول مائي منبغ من ثنائي اوكسيد الكبريت عند درجة صفر منوى أو من سكب محلول كحولى للكبريت فى الماء أو من مزيج محلول مسن ثايو كبريتات الصوديوم مع ضعف حجمه من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم تبريد المزيج إلى درجة 10 م° والكبريت الغروي عبارة عن محلول اصفر شفاف يحتوى على دقائق من جسيمات الكبريت فى المحلول الغروي .

ومن ناحية أخرى عند تجميع محلول خماسى كبريتيد الصوديوم يترسب الكبريت بشكل قابل للنوبان فى ثنائى كبريتيد الكاربون إذ يسمى بحليب الكبريت (Milk of sulphur) وهو أبيض اللون تقريباً يتحول إلى الكبريت المعينى عند تركه فى درجات الحرارة الاعتيادية إلا أن هذه العملية تحتاج إلى عدة سنوات حتى تتم .

ثالثاً : بخار الكبريت (Sulphur vapour) :-

إضافة إلى الكبريت الحلقى الثمانى (S_8) يحتوى بخار الكبريت على مجموعات من S_n فى حالة اتزان تعتمد على درجة الحرارة وتشمل درجات الحرارة العالية على وجود جزيئات S_2 أما عند درجات حرارة اعلى من 2200° م تقريباً ونحت ضغط 10 سم فإن الكبريت يوجد بشكل نرات مفردة ويمكن معاملة جزيئات S_2 مع سائل النتروجين لتعطى مادة صلبة ملونة غير مستقرة فوق درجة 80° م تحتوى على جزيئات S_2 . وتحتوى هذه المواد الصلبة على زوج من إلكترونات المفردة (تشابه O_2) إذ يفسر طيف الامتصاص الالكترونى لها فى المنطقة المرئية اللون الأزرق الغامق لبخار الكبريت الساخن .

خواص واستعمالات الكبريت :-

الكبريت عبارة عن مادة صلبة صفراء اللون عديم الطعم والرائحة وبخاره سام بالنسبة الفطريات وغيرها . وهوردى التوصيل للحرارة وغير قابل لتوصل الكهربائية ولا ينوب فى الماء كما أنه ذو قابلية نوبان قليلة جداً فى الكحولات والايثرات إلا أنه ينوب بسهولة فى ثنائى كبريتيد الكاربون .

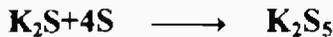
ويحترق الكبريت فى الهواء معطياً لهباً أزرقاً يتكون من مزيج من ثنائى اوكسيد الكبريت وكميات قليلة من ثلاثى اوكسيد الكبريت . وقد يتكون مزيج متفجر من خلط الكبريت بالمواد الغنية بأوكسجين . ويتحد الكبريت بصورة مباشرة مع الكاربون

والفسفور والزرنيخ ومع معظم الفلزات حيث تتكون الكبريتيدات عند تسخين هذه العناصر معه .

وكذلك تتفاعل الهالوجينات مع الكبريت مكونه مركبات مختلفة من هاليدات الكبريت ولا يتفاعل الكبريت مع الماء البارد إلا أنه عند أمرار تير من بخار الماء على الكبريت في درجة غليانه تتكون كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين وثنائي اوكسيد الكبريت كما هو مبين في المعادلة الآتية :



كما أنه لا يتفاعل مع الأحماض حيث لا يمكنها أكسدته ولكنه يتأكسد بسهولة بواسطة حامض الكبريتيك المركز أو حامض النتريك المركز ليعطى ثنائي اوكسيد الكبريت ويذوب في محاليل القواعد القوية إذ يتفاعل معها مكوناً انكبريتيدات والثايوكبريتات مثال ذلك :



ويستخدم الكبريت بدرجة واسعة في تخضير حامض الكبريتيك (حيث يستعمل اكثر 80% من إنتاج الكبريت في صناعة الحامض) كما يستعمل لتحضير ثنائي اوكسيد الكبريت المستخدم في عمليات قصر الأقمشة الصوفية ولتحضير الكبريتيدات التي تستخدم لعمليات قصر الياف الخشب وإزالة اللجنين (lignin) في صناعة عجينة الخشب لعمل الورق وكذلك لتحضير ثنائي كبريتيد الكاربون وغيره من الكبريتيدات ويستعمل الكبريت النقي في صناعات أخرى عديدة مثل الأصباغ الزرقاء وطلاء الميناء Enamel وكمبيد للحشرات كما له استعمالات واسعة في صناعات الكيمياء العضوية والعقاقير الطبية .

مركبات الكبريت :-

تسمى عناصر المجموعة السادسة (باستثناء الأوكسجين) الشالكوجينات (Chalcogens) إذ أنها أقل كهروسلبية من الأوكسجين إلا أنها تكون مركبات مع معظم العناصر التي يتفاعل معها الأوكسجين تقريباً ويمكن تصنيف مثل هذه المركبات بالطريقة العامة نفسها لتصنيف الأكاسيد أى أنها تكون شبكات أيونية مع الفلزات الكهروموجبة وتعطى جزيئات كبيرة جداً من الفلزات الأكثر سلبية .

وبما أن هذه العناصر أقل كهروسلبية من الأوكسجين لذلك تكون الخاصية الأيونية للروابط التي تكونها أقل مما هي عليه فى حالة الأكاسيد وتعطى اللافلزات مجموعات جزيئية مكونة من جزيئة واحدة $(M_2 = M)$ الكبريت ، السليينيوم ، أو الثلوريوم) أو مجاميع متبلورة مثل P_4S_{10} ولا تظهر عناصر الشالكوجينات صيغ مشابهة للأكاسيد فعلى سبيل المثال يكون الحديد ثلاثة أنواع من الأكاسيد ، Fe_3O_4 ، FeO ، Fe_2O_3 ونوعان من الكبريتيدات FeS ، FeS_2 حيث يلاحظ أن صيغة واحدة فقط تشابه صيغة الأوكسيد .

(1) الكبريتيدات :-

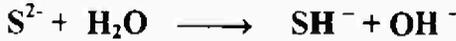
يوجد نوعان رئيسان من الكبريتيدات وهما الكبريتيدات الأيونية وكبريتيدات للعناصر الفلزية الأخرى .

أولاً : الكبريتيدات الأيونية (Ionic sulphides) :-

تكون الفلزات القلوية وفلزات الأتربة القلوية فقط كبريتيدات أيونية هى الكبريتيدات الوحيدة التى تنوب فى الماء ولبلوراتها شبكة بلورية بسيطة فمثلاً تكون كبريتيدات الفلزات القلوية شبكة معاكسة لشبكة الفلوريت (Antifluorite Lattice) وتتبلور كبريتيدات فلزات الأتربة القلوية و بشكل شبكة

الملح الصخري (Rock Salt lattice) ويعود سبب وجود أيونات SH^- أساساً في محاليلها المائية لانخفاض ثابت التفكك الثانى لكبريتيد الهيدروجين .

أما أيونات الكبريتيد S^{2-} فإنها توجد في المحاليل القاعدية المركزة ولا يمكن لكشف عن وجودها في محاليل ذات تراكيز أقل من 8 مولارى هيدروكسيد الصوديوم وذلك بسبب تكون أيون SH^- حسب المعادلة الآتية :



ويمكن الحصول على أيونات متعددة الكبريتيد (Polysulphide) من إذابة الكبريت في محاليل مائية لكبريتيدات الفلزات القلوية أو فلزات الأتربة أو بالتفاعل المباشر للعناصر أو من تفاعل محاليل الامونيا الفلزية مع الكبريت .

ثانياً : الكبريتيدات الفلزية (Metallic sulphidse) :-

بما أن الكبريت يتفاعل مع معظم الفلزات بنسب متفاوتة ، لذلك وجدت مركبات مختلفة في الطبيعة وقد حضرت أيضاً في المعامل ومن أجد الاختلافات بين كبريتيدات فلزات العناصر الرئيسية وكبريتيدات الفلزات الانتقالية هو انعدام ثبات المركبات الأخيرة بالنسبة لتحلل المائى . وقد اتضح أنه مع زيادة الشحنة الموجبة للأيونات الموجبة ذات ترتيب S^2p^6 في كبريتيدات الفلزات الرئيسية .

وتتناقص قابلية الذوبان ويمكن أن يعزى ذلك إلى استقطاب أيون الكبريتيد وبالتالي ازدياد الصفات التساهمية للمركب . تمتلك كبريتيدات الأيونات الموجبة ذات ترتيب d^{10} ناتج ذوبان أقل من فلزات S^2p^6 ويوضح هذا بفرضية المنح الالكترونى العكسى من مدارات d للأيون الموجب إلى مدارات d الفارغة فى الكبريت ومن وجهة نظر البنية الهندسية ، تفضل الأيونات الموجبة الكبيرة ذات الشحنة الكهربائية الصغيرة تداخلات $(d \rightarrow d)$ إذ يتضح ذلك من الالفة الكبيرة بين أيونات Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} وأيون الكبريتيد بصورة عامة .

وتتناقص قابلية ذوبان الكبريتيدات التي يمتلك أيونها الموجبة ترتيب d^2, n مع زيادة عدد الكترونات d وزيادة عدد الالاساس لغللاف d . ويتم الحصول على هذه الكبريتيدات من المحاليل المائية بشكل غير متبلور ، وتتحول بالتسخين إلى الاشكال البلورية الاكثر استقراراً وتأخذ هذه الكبريتيدات عادة ترتيب ثمانى السطوح لأيون d_x ويعتمد عدد التناسق المفضل للأيون الموجب على حجم والشحنة .

ويلاحظ ترتيب المربع المستوى فى كبريتيدات أيونى البلاتين والبلانيوم فى الحالة الثائبة الموجبة ، فى حين يظهر أيون الحديد الثلاثى الممتائل كروياً ذو ترتيب d^5 على البرم بنية رباعى السطوح ، وبأخذ أيون النيكل الثائى الموجب فى NiS بنية الهرم المربع أما كبريتيدات الأيونات الموجبة لعناصر $4d$. $5d$ التى تمتلك الكترون واحد أو الكترونان فإنها تأخذ بنية المنشور بدلاً من بنية ثمانى السطوح (مثل NbS_2 , WS_2 , MoS_2) .

ويوجد فى بعض المركبات ثنائىة الكبريتيد (MS_2) بنىات طبقية يمكن بواسطتها تفسير الاستقطاب العالى لأيون الكبريتيد وتمتلك المركبات ثنائىة الكبريت للمجموعة الثامنة بنىات يرتبط فيها جزء من الكبريت إلى مجاميع S_2 ويتضح فى بنية البايريت (**Pyrite structure**) كما فى NiS_2 , CoS_2 , OsS_2 , RuS_2 , FeS_2 , MnS_2 .

وفى الكبريتيدات التى تحضر عند درجة حرارة عالية جداً ، CdS_2 , ZnS_2 , CuS_2 , IrS_2 حيث تأخذ ذرات الكبريت ترتيب رباعى السطوح تقريباً مع ذرة كبريت واحدة وثلاثة ذرات فلزية بشكل مجاورات . ويمكن تقسيم كبريتيدات الفلزات الانتقالية حسب خواصها إلى ثلاثة مجاميع :

أ- شبه موصلات ذات مغناطيسية أيونية أو داياً مغناطيسية .

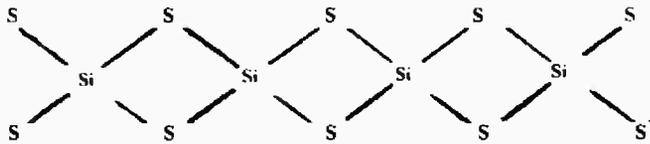
ب-موصلات فلزية ذات مغناطيسية أيونية .

ج- موصلات فلزية ذات بارامغناطيسية معتمدة على درجة الحرارة أو ديامغناطيسية .

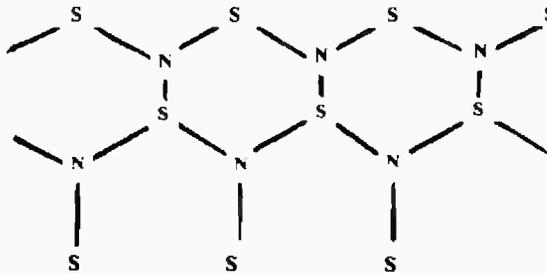
وإذا امتلك الفلز ترتيب d^0 , d^6 (في بنية ثمانى السطوح) أو d^8 فإن المركب يكون دايا مغناطيسي أو بارامغناطيسي ضعيف معتمد على درجة الحرارة وتفضل فلزات البلاتين الترتيب الدايا مغناطيسي .

ثالثا : الكبريتيدات الفلزية الأخرى :-

تكون معظم عناصر اللافلزات كبريتيدات ، وإن لم تكن جزيئية فإنها تكون بشكل تركيبية متبلورة تشتمل على جسور من أيون الكبريتيد . وهكذا يتكون ثنائي كبريتيد السليكون من سلاسل غير محدودة من SiS_4 كالاتي :



بينما يكون Sb_2S_3 , BiS_3 متشابهان ويكونان حزم غير محدودة ترتبط بشرائط متوازية في البلورة بواسطة روابط إضافية كالاتي :



(2) مركبات الكبريت النتروجينية :-

توجد دراسات واسعة لكيمياء مركبات الكبريت النتروجينية التي تشمل على مجموعات من نوع SN^+ , S_2N_2 , $S_3N_3^+$, S_4N_4 , $S_5N_5^+$, S_6N_6 ... $(SN)_x$ ومشتقاتها فالمجموعات الأيونية الموجبة تسمى أيونات الثيازييل (Thazylion) مثل خماسي ثيازييل $S_5N_5^+$ وثايوثلاثي ثيازييل $S_4N_3^+$ وغيرها ولعل من أهم هذه المركبات التي درست بصورة واسعة هو S_4N_4 ومشتقاته.

رباعي الكبريت رباعي النتريد tetrasulphur tetranitide :-

يتم الحصول على هذا المركب بعدة طرق مختلفة أكثرها مناسبة باستعمال محلول من S_2Cl_2 في رباعي كلوريد الكاربون مشبع بالكور والامونيا او من تسخين كلوريد الامونيوم مع S_2Cl_2 عند درجة 160 م° ليكون S_4N_4 بنسبة 26 % حسب المعادلة الآتية :



ويتكون S_4N_4 من حلقة ثمانية يعتقد أنها تتكون خلال تفاعلات تحضيره من توسع الحلقات الخماسية أو السباعية لانظمة $S_2N_2Cl_2$, S_4N_3Cl التي تنتج بشكل فصائل وسطية كما في الجدولين الآتية :-

المسافات الفاصلة بين الذرات وزوايا الرابطة في S_4N_4

القياسات البلورية	قيم الحيود الالكتروني	
1.62	1.62	d (S - N) (انجستروم)
113	112	زاوية N - S - N (درجة)
105	106	زاوية S - N - S (درجة)
2.58	—	d (S - S) (انجستروم)

بعض الخواص الفيزيائية لنتريبات الكبريت

المركب	درجة الانصهار (م) °	الكثافة (جم / سم)	درجة التفكك التقريبية (م) °
S_4N_4	178.2	2.24	206
S_2N_2	—	—	30
$(SN)_x$	130	2.19	130
S_4N_2	23	1.71	100
S_4N_2	155-150	—	> 150
$S_{15}N_2$	137	—	—
$S_{16}N_2$	122	—	—

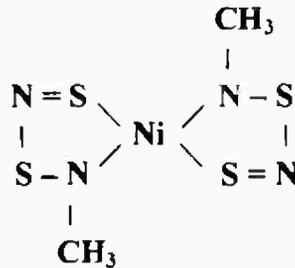
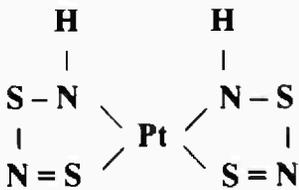
ويكون S_4N_4 اصفر إلى برتقالي اللون عند درجة حرارة الغرفة لكنه يصبح داكناً عند درجات الحرارة العالية وهو يتفكك إلى النتروجين والكبريت بالتسخين السريع وقد وجد بان S_4N_4 يأخذ بنية مشابهة للقفص (Cage-like) تتساوى فيها جميع مسافات S - N فى الحلقة (S - N = 1.5 انجستروم) وتكون مسافة S - S المساوية 2.58 انجستروم اقصر من مجموع انصاف اقطار فاندرفالر (3.7 انجستروم) .

إذ يفترض ذلك بأن النمام الكلى يحتوى على الكترونات π غير متمركزة تكون مسنولة عن الدايا مغناطيسية العالية للمركب . ويعطى اختزال S_4N_4 بواسطة كلوريد القصديروز أو ثنائى الثايونيت المركب $(SN - H)_4$ كما أنه يتفلور بواسطة ثنائى فلوريد الفضة فى CCl_4 ليعطى $(SN - F)_4$ ولكن معاملته مع الكلور تحت ظروف معتدلة تعطى $(SN - Cl)_3$ فى حين تعطى هاليدات الهيدروجين المائية مركبات من نوع S_4N_3X ولكنه يتفكك كلياً عند تفاعله مع يوديدو الهيدروجين :



وتتكون الامونيا بالإضافة إلى مركبات الكبريت المختلفة نتيجة لتحلل المائي الذي يحفز بايون الفلور في المحلول المتعادل وعند تفاعل S_4N_4 مع الامونيا يتكون مركب احمر من $S_4N_4 \cdot 2NH_3$ ويتم الحصول على هذا المركب أيضاً من تفاعل $SOCl_2$ مع سائل الامونيا ويتحول $S_4N_4 \cdot 2NH_3$ إلى نوعية أيونية (S_4N_5O) بأكسده في الهواء .

ويتفكك ويختزل النظام الحلقى لرباعي الكبريت رباعي النتريد عند تفاعله مع ثنائي كلوريد النيكل أو الكوبلت أو البلاتيوم ويتم الحصول على معقدات من نوع $M (HN_2S_2)_2$ ذات الالوان الداكنة ، فمثلاً يتكون مع $NiCl_2$ المركب $Ni (HN_2S_2)_2$ إضافة إلى NiS_6N_2 و NiS_5N_3H ويتفاعل مع كاربونات الكوبلت في المنيات الكحولية بالطريقة نفسها ويأخذ البلاتين البنية المستوية حيث تشغل ذرتي الهيدروجين المواقع المتجاورة (مواقع سز) في حين نأخذ مشتقة ثنائي المثيل للنيكل ترتيب ترانز كما يلي :



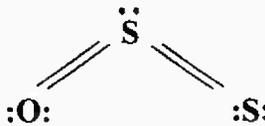
ويدخل S_4N_4 في نوعين رئيسيين من التفاعلات :

(3) مشتقات الكبريت الأوكسجينية :-

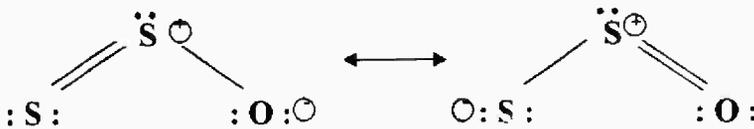
يتفاعل الأوكسجين بسهولة مع بقية عناصر هذه المجموعة معطياً أوكسجينين أساسين MO_2 و MO_3 وكما هو متوقع فإن حامضية هذه الاكاسيد تتناقص مع زيادة العدد النرى لعناصر المجموعة (اي الزيادة فى الحجم لعناصر المجموعة) ولهذا تكون اكاسيد الكبريت أكثر حامضية وبالإضافة إلى الاكاسيد الاساسية . يكون الكبريت اكاسيد أخرى هي : SO و S_2O و SO_4 .

ويحضر كل من اوكسيد الكبريت وثنائى كبريت احادى الاوكسيد (S_2O) بفعل التفريغ الكهربائى لمزيج من SO_2 والكبريت ويحضر (S_2O) أيضاً من التفريغ الكهربائى لغاز SO_2 فقط تحت ضغط تحت ضغط منخفض . وهذا الاوكسيد ثابت بدرجة معقولة فى الحالة الغازية غير أن جميع المحاولات لتكثفه أظهرت تكون مواد غبلمرة ويتفاعل مع الفلزات ليعطى الكبريتيدات ومع الهالوجينات الثايونيل ($Br, Cl = X, X_2SO$) ومع الماء ليعنى حامض الكبريتوز وكبريتيد الهيدروجين .

ولقد أظهرت الدراسات الطيفية إن جزيئة S_2O تكون منحنية كما أن اطوال الرابطة قريبة جداً مما هو متوقع الروابط $S-S$ 1.88 انجستروم و $S-O$ (1.49 انجستروم) المزدوجة وهكذا يمكن تمثيل الجزيئة بالشكل الآتى الذى تكون فيه مدارات d مشتركة فى الترابط .

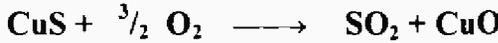
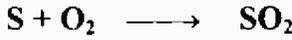


ويمكن وصف الجزيئة بصورة أنق باستعمال صيغ الريزونانس الآتية :

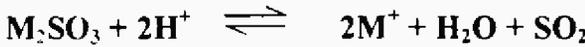


ثنائي اوكسيد الكبريت : (Sulphur dioxide) :-

يحضر ثنائي اوكسيد الكبريت من تفاعلات الاكسدة والاختزال لمركبات الكبريت كما يمكن تحضيره بطرق عديدة أخرى أكثرها شيوعاً تشمل على حرق الكبريت أو كبريتيدات الفلزات فى الهواء كما يلى :



وكذلك من فعل الأحماض على كبريتات الفلزات كما هو مبين فى التفاعل الآتى :



أو من تفاعل حامض الكبريتيك مع الفلزات التى تحت الهيدروجين فى جدول الاحلال (Electromotive series) كما يلى :



ويسلك ثنائي اوكسيد الكبريت فى معظم تفاعلاته كعامل مختزل ضعيف فى الوسط الحامضى وهكذا فإن البرمنجات وثنائى الكرومات واليوديدات والهالوجينات وأيونات الحديد الثلاثى والزنك الثنائى تؤكسد ثنائى اوكسيد الكبريت إلى أيون الكبريتات فى المحاليل الحامضية المخففة والمتعادلة كما يلى :

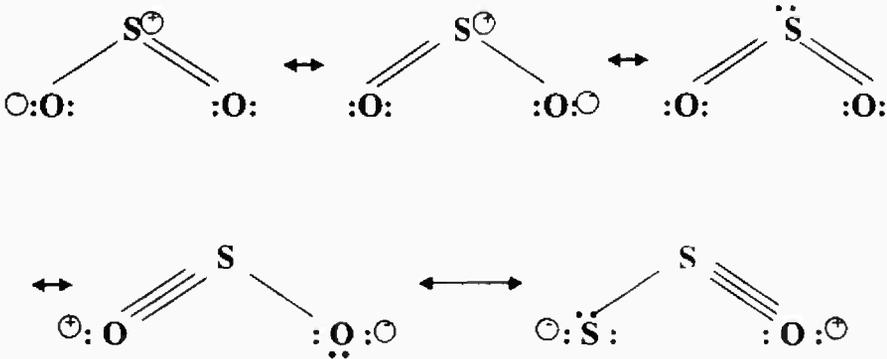


وتزداد قوته كعامل مختزل فى الوسط القاعدى حيث يتكون أيون الكبريتيت SO_3^{2-} ويسلك ثنائي اوكسيد الكبريت فى بعض الحالات كعامل مؤكسد لذلك تحترق فيه بعض الفلزات مثل القصدير والحديد والمغنيسيوم لتعطى مزيجاً من

الكبريتيدات والاكاسيد ويعمل SO_2 في المحاليل الحامضية القوية على أكسدة أيونات Hg_2^{2+} , Cu^+ , Sn^{2+} , Fe^{2+} ويتكون الكبريت أو الكبريتيد كما يلي :



ونقد نم استنتاج بنية SO_2 من دراسات جزيئة SO_2 في الحالة البلورية والحالة البخارية التي أظهرت بأنها جزيئة منحنية ذات زاوية مقارنة لما عرف في S_2O غير أن رابطة $\text{S} - \text{O}$ اقصر مما هو متوقع الرابطة الاحادية (1.43 انجستروم) إذ تنحصر هذه القيمة بين الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية وهو ما يؤيد وجود الصيغ الرنينية الآتية :



وبما أن الكبريت يحتوى على مدارات متوفرة من نوع $3d$ لذلك فمن الممكن أن يوجد اسهام إضافي في الترابط المضاعف من نوع $d\pi - p\pi$ وقد تكون هذه الإمكانية صحيحة لأن مسافة $\text{S} - \text{O}$ في SO_2 اقصر مما هي عليه في S_2O .

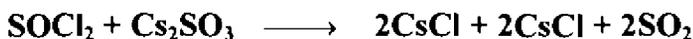
وقد درس ثنائي اوكسيد الكبريت كسائل مذيب في بعض التفاعلات غير أن ثابت عرنة المنخفض اكد بأنه لا يمكن أن يكون مذبياً جيداً للمواد الأيونية ذات الطاقات الشبكية العالية لكن قياسات عزه ثنائي القطب (1.62 ديباي) والاستقطاب

العالي (4.33×10^{24} سم³) تشير إلى أنه مذيب جيد للجزيئات التساهمية المستقطبة التي تحتوى على مجاميع فعالة يسهل استقطابها .

ومع أنه مذيب ردي لمعظم المركبات الأيونية باستثناء اليوديدات والبروميديات إلا أن لمركبات تساهمية عديدة مثل C_6C_6 , $(CH_3)_2O$, CS_2 , $TiCl_4$, $SnCl_2$, $SiCl_4$, CCl_4 الايسترات ، الكيتونات ، والادهيدات القابلة على الذوبان فيه ويعد سائل SO_2 موصل ردي جداً للكهربائية وبهذا فهو مشابه للماء من هذه الناحية ويعزى التوصيل إلى التأين الذاتي للمذيب :



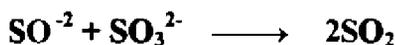
وتؤدي أيونات دور المجاميع الحامضية والقاعدية على التوالي (كما في حالة التأين الذاتي للماء الذي يعطى H^+ , $(OH)^-$) والمواد التي ترفع من تركيز SO^{2+} هي أحماض بينما ترفع الكبريتات الغلزوية (M_2SO_3) التي تعتبر قواعد من تركيز SO_3^{+2} ويفسر التفاعل الآتي بين $SOCl_2$ و Cs_2SO_3 ذلك كالآتي :-



حيث افترض أن التفاعل يتم أولاً بتأين $SOCl_2$ ليعطى :



ثم تتفاعل المجموعة الحامضية المتكونة في هذه العملية مع المجموعة القاعدية بواسطة انتقال أيون الاوكسيد

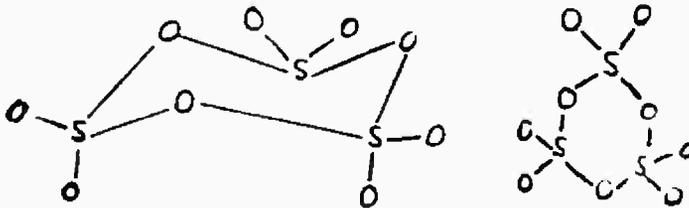


ويكون ثنائي أو أكسيد الكبريت عدد كبير من المركبات
الذائبة حيث تفاعل كحامض لويس مع بعض الامنيات
مكتسباً زوجاً الكترونياً كما فى R_3NSO_2 وهى مادة بلورية مستقرة كما
يتفاعل كقاعدة لويس لوجود زوج منفرد من الالكترونات وكون مركبات مثل :
 $Al_2Cl_6 \cdot SO_2$, $2SnBr_4 \cdot SO_2$, $2TiCl_4 \cdot SO_2$, $Sb_5 \cdot SO_2$, $BF_3 \cdot SO_2$

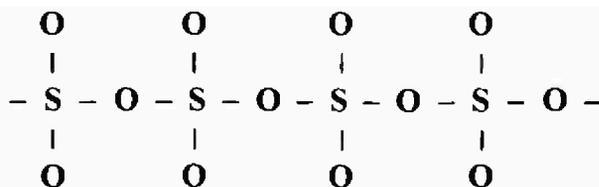
ثلاثى أكسيد الكبريت (SO_3) :-

يحضر ثلاثى اوكسيد الكبريت بطرق مختلفة من أحدثها الاكسدة المباشرة
للكبريت أو ثنائى اوكسيد الكبريت مع الأوكسجين ويحدث تفاعل SO_3 مع الأوكسجين
الذرى لتكوين بسرعة كبيرة جداً غير أن التفاعل مع الأوكسجين الجزيئى بطئ ويحتاج
إلى عوامل مساعدة مثل $NO \cdot V_2O_5$ لزيادة سرعته .

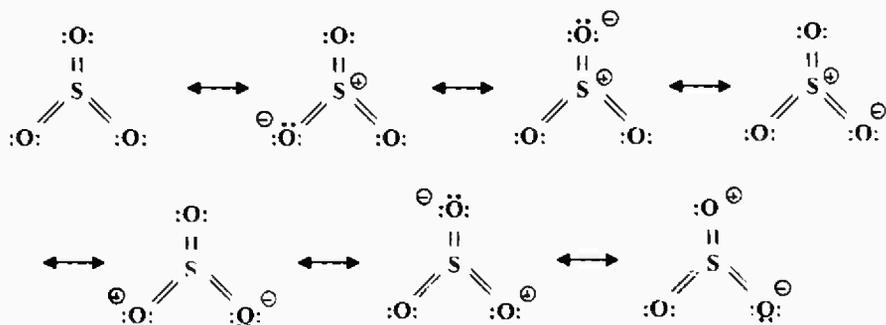
وفى الحالة الصلبة هناك ثلاثة صور معروفة لثلاثى اوكسيد الكبريت فالنوع
الأول أو شبيه الجليد (درجة أنصهاره = 16.8°م) يتكون بتكثيف أبخرته تحت درجة
-80 م ، وهو يشتمل على حلقات ثلاثية التبلر لها البنية الآتية :



التي تتألف من جزيئات S_3O_9 ذات اشكال SO_4 رباعية السطوح تشترك بذرة
أوكسجين والنوع الثانى β (درجة انصهاره = 32.5°م) أو شبيه الاميستوز الذى
يتكون من سلاسل غير محدودة من أشكال SO_4 رباعية السطوح تشترك أيضاً بذرات
الأوكسجين كما فى الشكل الآتى :



بحيث تكون كل ذرة كبريت محاطة بأربع ذرات أوكسجين وللصورة الثالثة من SO_3 (α) (درجة أنصهاره = 62.6°م) المظهر الغروي ويكون ثلاثى أوكسيد الكبريت فى الحالة الغازية أحادى الجزيئة وتفترض المعلومات المتوفرة عنه وجود بنيات الريزوناس الآتية :



ويؤكد قصر الرابطة $\text{S} - \text{O}$ لاسهام اضافى فى الترابط المضاعف من نوع $d\pi - p\pi$ كما فى حالة ثنائى اوكسيد الكبريت ولمعظم الأغراض العملية تشابه تفاعلات SO_3 بأشكاله المتعددة وفى بعض الحالات القليلة يكون تفاعل أحد الاشكال أكثر سهولة من الآخر مثال ذلك يتميه شكل γ بسهولة يعطى حامض الكبريتيك أكثر من شكل β . وثلاثى اوكسيد الكبريت عامل مؤكسد قوي يتفاعل عند درجة حرارة اعلى من 100°م مع الكبريت الفسفور ، الحديد ، والزنك كما أنه يملك كحامض لويس قوى مكوناً 1 : 1 مركبات مضافة مع الامنيات المختلفة .

رباعى اوكسيد الكبريت (SO₄): -

يحضر رباعى اوكسيد الكبريت بفعل التفريغ الكهربائى لمزيج تحت ضغط منخفض من الأوكسجين وثانى اوكسيد الكبريت ينصهر الناتج عند درجة 3 م° مع تصاعد الأوكسجين تاركاً سائلاً نو تركيب S₂O₇ وينوب رباعى اوكسيد الكبريت فى حامض الكبريتيك المركز حيث يظهر فيه تطابق وزنه الجزيئى مع SO₄ ويعتبر المحلول المائى من SO₄ عامل مؤكسد قوى .

حامض الكبريتوز (Sulphurous acid): -

كما تؤدى معادلة المحلول المائى لثنائى اوكسيد الكبريت إلى تكون نوعين من الأملاح : الأملاح العادية (M₂SO₃) والأملاح الحامضية (MHSO₃) التى تحتوى على أيون البيكبريتيت وتحضر الكبريتيتات العادية على مرحلتين فى المرحلة الأولى يتكون الملح الحامض من تفاعل ثنائى اوكسيد الكبريت مع هيدروكسيد الفلز وفى المرحلة الثانية يتفاعل محلول هذا الملح مع كربونات الفلز ليعطى الملح الاعتيادى .



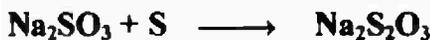
ويمكن اكسدة الكبريتيتات بواسطة عوامل مؤكسدة مختلفة لتعطى الكبريتات كالتى :



وعند تسخين الكبريتيتات اللامائية يحدث لها التأكسد والاختزال الذاتى حسب المعادلة الآتية :



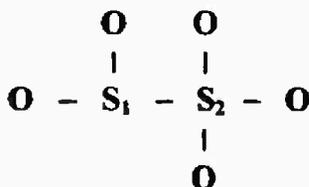
وتتفاعل الكبريتيتات مع عوامل عديدة لتعطي أيونات سالبة تحتوي على روابط كبريت - كبريت غير ان أحماض هذه الأيونات غير معروفة :



ويأخذ أيون الكبريتيت الشكل الهرمي بطول رابطة S - O تساوي 1.39 انجستروم وهي أقصر مما أى من الاكاسيد وكما فى حالة الاكاسيد فإن قصر الرابطة S - O يشير إلى توقع اشتراك إضافي فى الترابط المضاعف ناتج من تداخل $d\pi - p\pi$.

حامض ثنائى كبريتوز (dithionous acid , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$) :-

ينتج حامض كبريتوز مثل حامض الكبريتوز من التفاعل بين الماء وثنائى اوكسيد الكبريت وكما فى حالة حامض الكبريتوز لا يعرف هذا الحامض فى الحالة الحرة أو فى المحلول وبعكس حامض ثنائى الكبريتيك لا يحتوى أيون $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ رابطة S - O - S وإنما وهناك رابطة مباشرة بين نرتى الكبريت ، ولهذا فهو غير متماثل وقد أظهرت الدراسات اختلاف مسافات S - O فى هذه الأيون كما هو مبين :



$\text{S}_2 - \text{S}_1$ - 2.205 انجستروم

$\text{O} - \text{S}_1$ - 1.499 انجستروم

$\text{O} - \text{S}_2$ - 1.431 . 1.472 انجستروم

حامض ثنائي ثايونور :

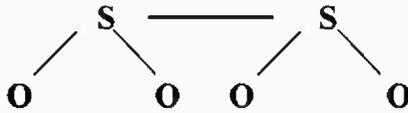
يأخذ الكبريت في هذا الحامض أقل حالة أكسدة موجبة (+3) ممكنة له في الأحماض الأوكسجينية ، ولا يعرف هذا الحامض في الحالة الحرة وغير مستقر في المحلول المائي ، إذ تتفكك محاليله (المحضرة من تفاعل حامض الكبريتوز مع ملح الزنك) حسب المعادلة الآتية :



وتعرف إملاح هذا الحامض بأنها ثابتة في الحالة اللامائية ولكنها تتفكك بسببها في المحاليل المائية . ويستعمل ثنائي ثايونات الصوديوم بدرجة واسعة بشكل عامل مختزل في الصناعة ويحضر من كبريتات الصوديوم بطرق مختلفة ، أكثرها شيوعاً استخدام ملح الزنك أو ملح الصوديوم كما يلي :



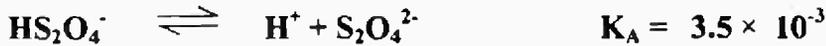
ويتم إزالة الزيادة من الكبريتيت بواسطة ماء الكلس ويترسب ثنائي الثايونين المائي بواسطة كلوريد الصوديوم (ينبغي أن تجرى جميع مراحل التفاعل بعيداً عن الأوكسجين لمنع عملية الأكسدة المعاكسة) وقد تم إثبات بنية ثنائي الثايونات اعتماداً على دراسات الأشعة السينية للملح $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ حيث يمتلك الملح بنية أحادي الميز ويأخذ الأيون الشكل الآتي :



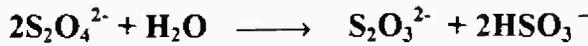
انجستروم 2.389 - S - S

1.515 , 1.1496 - S - O

ويكون المستويات متوازيان تقريباً مع زاوية مقدارها 100 درجة بين مستوى SO_2 ورابطة $\text{S} - \text{S}$ وقد افترض أن سبب طول الرابطة $\text{S} - \text{S}$ الكبير يعود إلى تكوين مدارات Pd الهجينية التي يستخدم أحدها لتكوين الرابطة مع ذرة أخرى كما يعد حامض ثنائي ثايونور حامض قوى ويتأين عند درجة 25 م° حسب الاتزان الآتي :



ويتحلل ايون ثنائي ثايونين في المحاليل الحامضية والقاعدية . ففي المحلول الخامضى يحدث التحلل كالاتى :



وفى المحلول القاعدى :



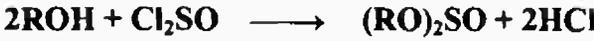
كما أنه يتفكك ذاتياً فى انعدام وجود الهواء ، حسب المعادلة الآتية :



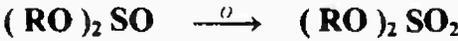
وتعمل ثنائى الثايونات قسى تفاعلاتها للعادية بشكل عوامل مختزلة قوية إذ يعود ذلك إلى عدم تشبعها بالنسبة للأوكسجين ، وهكذا ، فهى تختزل H_2O_2 ، MnO_4^- ، I_2 ، IO_3^- والأكسجين الجزيئى ، كما أنها تختزل أيونات فلزية عديدة مثل Cu^+ ، Ag^+ ، Pb^{2+} ، Bi^{3+} لتعطى الفلزات .

مشتقات حامض الكبريتوز :

تعتبر جزيئات حامض الكبريتوز بأنها مصادر لمشتقات عديدة تستبدل فيها إحدى مجموعتي الهيدروكسيل [SO (OH)₂] أو كلاهما بمجموعات أخرى .
وهكذا يمكن تحضير ايسترات الكبريتيت (RO)₂SO من معامل هاليدات الثايونيل (Hionyl halides) مع الكحول المناسب كما يلي :



وتعتبر هذه مواد اولية مفيدة لتحضير كبريتات الايسترات ويتم التحول باستعمال عوامل مؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم كما يلي :



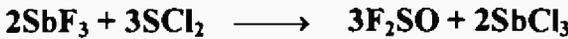
وقد تم تحضير جميع هاليدات الثايونيل (X₂SO) باستثناء اليوديد . فلوريد الثايونيل غاز عديم اللون (درجة الانصهار = - 110 م° ودرجة الغليان = - 44.8 م°) ، بينما تكون بقية الهاليدات سوائل ذات درجات انصهار منخفضة (ينصهر Cl₂SO عند درجة - 99.5 م° ويغلي عند درجة 77 م° ، وينصهر Br₂SO عند درجة - 49.5 م° ويغلي عند درجة 138 م°) وتحضر جميع هاليدات الثايونيل من Cl₂SO الذي يتم الحصول عليه بسهولة من تفاعل خماسي كلوريد الفسفور مع ثنائي أوكسيد الكبريت :



او من تفاعل SO₃ مع S₂Cl₂ بوجود الكلور :



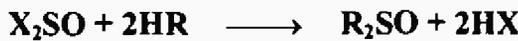
ويحضر فلوريد الثايونيل من فعل SbF₃ على Cl₂SO :



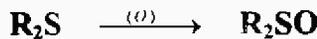
ومن تفاعل HBr مع Cl_2SO ينتج بروميد الثايونيل



وتعتبر هاليدات الثايونيل ، بصورة عامة ، حساسة للرطوبة لأنها تتفاعل بسهولة مع المجموعات التي تحتوى على ذرات هيدروجين حامضية لتعطي هاليدات الهيدروجين ومشتقات حامض الكبريتوز :



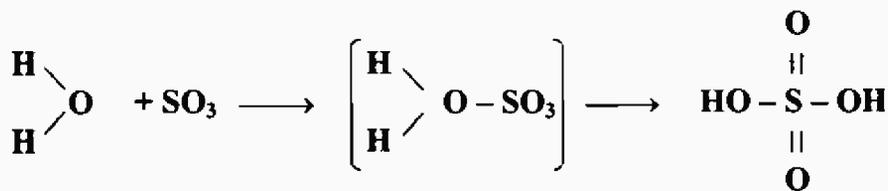
وتحضر السلفوكسيدات (Sulphexides) من الأكسدة المعتدلة للكبريتيدات :



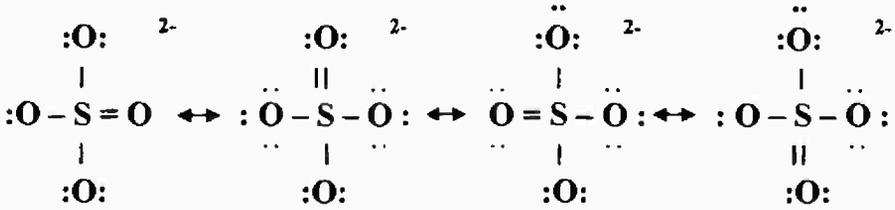
وتستعمل لهذا الغرض عوامل مؤكسدة مثل البروم ، حامض النتريك ، بيروكسيد الهيدروجين أو NO_4 .

حامض الكبريتيك : (Sulphuric acid) :-

يعد حامض الكبريتيك من مركبات الكبريت ، ومن أهم الأحماض المعدنية على الإطلاق وينتج من ارتباط جزئية ماء مع ثلاثى أوكسيد الكبريت حيث يستقر هذا المعقد بانتقال أحد البروتونات ، كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



ويدخل حامض الكبريتيك في صناعة مواد عديدة علماً بأنه نادراً ما يكون جزءاً من المواد الناتجة . يكون حامض الكبريتيك النقي 100 % سائل زينى عديم اللون ، تكون فيه ذرة الكبريت محاطة بصورة متماثلة بأربعة ذرات اوكسجين ، ويمكن تمثيل أيون الكبريتات SO_4 بصيغ الريزونانس الأربعة الآتية :



ويأخذ أيون الكبريتات في أملاح الكبريتات الأيونية شكل رباعي منتظم يساوى فيه طول الرابطة S - O إلى 51 انجستروم وهي أقصر مما هو متوقع لأطوال الرابطة الثنائية مما يدل على وجود أسهام اضافى من نوع $d\pi P\pi$ فى الرابطة . ويبين الجدول التالى بعض الثوابت الفيزيائية لحامض الكبريتيك :

بعض الثوابت الفيزيائية لحامض الكبريتيك

10371	درجة التجمد
2796	درجة الغليان
2454	اللزوجة
18269	الكثافة
100	ثابت العزل
10439×10^{22}	التوصيل النوعى (أوم ⁻¹ سم)
0.3373	المعة الحرارية (سعر / درجة جم)
2560	حرارة الانحماج (سعر / مول)

ويزتج حامض الكبريتيك بسهولة مع الماء وتكون حرارة التمية عالية جداً (210 كيلو سعر لكل مول عند التخفيف اللانهائي) ، وهكذا قد تكون إضافة الماء إلى الحامض المركز خطيرة لأن ذلك يؤدي إلى ما يشابه التفجر (ينبغي إضافة الحامض إلى الماء ومع التحريك) . يكون حامض الكبريتيك مائيات متعددة (درجة الانصهار وحرارة الاندماج مبينة بين الأقواس أهمها $H_2O \cdot H_2SO_4 + 8.5$ م° . 4646 سعر/مول) . $H_2O \cdot 2H_2SO_4$ (- 39.47 م° ، 4360 سعر/مول) ، H_2 (- 36.39 م° $SO_4 \cdot 3H_2O$ ، 5736 سعر/مول) و $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$. 27 . 28 . 7322 سعر/مول) .

ويحضر حامض الكبريتيك من تفاعل ثنائي أكسيد الكبريت والهواء (الأوكسجين) والماء . وهناك طريقتان رئيستان تتبعان لتحضير الحمض ، وهما : طريقة الغرف الرصاصية وطريقة التلامس (التي تستعمل لتحضير الحامض المركز جدا) . ففي الطريقة الأولى تستعمل أكسيد النتروجين لأكسدة ثنائي أكسيد الكبريت ، حيث تكون التفاعلات الكيميائية معقدة وتشتمل تكون مركبات وسطية تتفكك بالماء لتعطي حامض الكبريتيك وأكاسيد النتروجين من ناحية أخرى .

وتكون طريقة التلامس بسيطة نوعاً ما ، وتشتمل على الأكسدة المباشرة لثنائي أكسيد الكبريت بواسطة الهواء لتكوين ثلاثي أكسيد الكبريت باستخدام بعض المحفزات ثم يمتص الأوكسيد في حامض الكبريتيك (98.3 %) الحادى على كميات قليلة من الماء ، ويمكن تمثيل ميكانيكية طريقة الغرف الرصاصية بالمعادلات الآتية ، حيث يدخل مزيج الغازات الساخنة أولاً فى أبراج خاصة ثم إلى غرف رصاصية أو أبراج من السيراميك ، وفى النهاية يدخل H_2SO_4 للنتائج برج جاى لوساك :

تفاعلات الأبراج :



محصلة التفاعل :



تفاعلات الغرف الرصاصية :



محصلة التفاعل :



تفاعلات برج جاى لوساك :

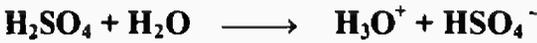


محصلة التفاعل



وحامض الكبريتيك من الأحماض القوية فى المحاليل المائية يتم تفككه الأول

وفقا للمعادلة الآتية :



أما أيون الهيدروجين الثانى فإنه يتفكك بدرجة اقل ($1.9 = \text{pka}$) :



وحسب هذا التفكك يكون حامض الكبريتيك نوعان من الأملاح : الكبريتات

العادية والكبريتات الهيدروجينية (او البيكبريتات) . وحامض الكبريتيك عامل مجفف شديد وعندما يكون ساخنا يكون عاملاً مؤكسداً جيداً ويمكن بواسطته تجفيف مركبات عضوية عديدة تحتوى على جزيئات ماء ، مثال ذلك ، تتحول الكاربوهيدرات إلى فحم عندما تعامل مع الحامض المركز ويتفاعل حامض الكبريتيك المركز مع العناصر تحت الهيدروجين فى جدول الاحلال مثل النحاس والرصاص والزنق فيختزل إلى ثنائى أوكسيد الكبريت .

وفى المحلول المخفف يتفاعل مع الفلزات فوق الهيدروجين فى جدول الإحلال

ليحرر الهيدروجين ويتبلور حامض الكبريتيك بشكل بنية طبقية تحتوى على مجاميع رباعية السطوح من الكبريتات التى ترتبط بواسطة رولبط هيدروجينية لتعطى صفيحة

مستمرة ، وتكون كل جزيئة من الحمض راغضى هيدروجين كما أن لكل منها جهتين لتكوين الروابط الهيدروجينية.

ونتيجة لهذا النوع من الرباط ينحرف أيون الكبريتات فى الحامض عن بنية رباعى السطوح الحقيقية . يمتلك حامض الكبريتيك أحادى وثنائى الماء بنية ترتبط فيها أيونات الهيدرونيوم بربطة هيدروجينية HSO_4^- إلى أيونات و SO_4^{2-} على التوالى .

ويعد حامض الكبريتيك اللامائى مذيب جيد لاصناف عديدة من المركبات وذلك بسبب ثابت العزل العالى (100 عند درجة 25 م) والاستقطاب العالى والقدرة على تكوين الروابط الهيدروجينية وتعرف لاحماض والقواعد فى نظام مذيب حامض الكبريتيك بانها المواد التى ترفع من ترخيص البروتون الذائب او ايون البيكبريتات على التوالى :



ويتفكك حامض الكبريتيك بدرجة قليلة الى مكوناته حسب المعادلة الآتية :



حيث يتفاعل SO_3 الناتج من كمية من الحامض ليعطى حامض ثنائى كبريتيك (Disulphuric acid) .



كما يتفاعل مع الماء حسب المعادلة الآتية :



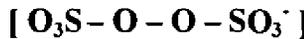
بالإضافة الى حامض الكبريتيك وحامض ثنائي الكبريتيك يشير مخطط الصنف

للنظام $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$ الى وجود متعددات حامض الكبريتيك مثل $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ و $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ وهو ما تؤكد الدراسات الطيفية وجوده .

الاحماض البيروكسجينية (- O - O -) :-

يوجد لحامض الكبريتيك مشتقات تحتويان على الروابط البيروكسجينية (- O - O -) ، وهما حامض بيروكسي ثنائي الكبريتيك Peroxy disulfuric acid $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ وهو مركب ابيض متميع (درجة انصهاره = 65 م) يحضر من التحليل الكهربائي لحامض الكبريتيك المائي البارد باستخدام اقطاب من الرصاص وتيار كهربى ذى كثافة عالية ، كما ينتج ايضا من فعل بيروكسيد الهيدروجين على حامض كلوروكبريتيك .

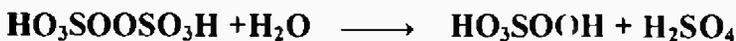
وقد أظهرت دراسات الاشعة السينية ان الايون السالب لهذا الحامض $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ يتكون من وحدات SO_4 رباعية السطوح ترتبط من خلال روابط اوكسجين - اوكسجين بالترتيب الآتى :



حيث توجد كل ذرة كبريت فى مركز رباعى السطوح محاطة بثلاث ذرات اوكسجين وذرة الكبريت الاخرى ، غير ان رابطة الاوكسجين - اوكسجين اقصر من الروابط الموجودة فى بيروكسيد الهيدروجين او البيروكسيدات الايونية ويعد هذا الحامض واملاحه عوامل مؤكسدة قوية .



وتكون سرعة تفاعلات الأكسدة بهذا الأيون بطيئة وتزداد سرعتها بوجود أيون الفضة كعامل مساعد ، مثل تحول أيون الكروم الثلاثي Cr^{3+} إلى ثنائي الكرومات $Cr_2O_4^{2-}$ وأيون المنجنيز لثنائي إلى أيون البرمنجنات MnO_4^- ويتحلل هذا الحامض مانيا بخطوات متعاقبة ليعطى بيروكسيد الهيدروجين كنتاج وحامض بيروكسي احادي الكبريتيك HO_3SOOH كخطوة وسطية.

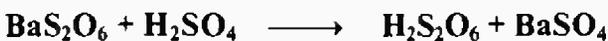


والحامض الثنائي فهو حامض بيروكسي احادي الكبريتيك (او حامض كاروز الذي يفصل بشكل بلورات بيضاء متميعة) درجة الانصهار $45^\circ C$ = وهو اقل استقرار من الحامض الاول كما انه عامل مؤكسد جيد ولكن ليس له املاح معروفة بعكس حامض بيروكسي ثنائي الكبريتيك ويحضر من التحلل المائي لحامض بيروكسي ثنائي الكبريتيك ، كما في التفاعل السذي بيناه سابقا ، او بفعل بيروكسيد الهيدروجين على كل من حامض الكبريتيك وحامض كلوروكبريتيك :



أحماض الثايونيك (Thionic acids) :-

تبين انه توجد نوعيات مختلفة من حامض الكبريتيك استبدلت فيها ذرة الاكسجين بذرة كبريت ، ومن ابسط هذه المركبات هو حامض ثنائي ثايونيك $H_2S_2O_6$ الذي لم يفصل بالحالة الحرة مطلقا ويمكن تحضير محاليل مركزة منه من تفاعل محاليل ملح الباريوم مع الكمية المناسبة من حامض الكبريتيك :



وتكون الاملاح العادية للحامض مستقرة عند درجة حرارة الغرفة وتحضر عادة من اكسدة الكبريتيدات الفلزية او ثنائى اوكسيد الكبريت ، فمثلا يحضر ملح المنجنيز من التفاعل الاتى بين حامض الكبريتوز وثنائى اوكسيد المنجنيز عند درجة الصفر المئوى .



يعد حامض ثنائى ثابونيك حالة وسطية بين حامض الكبريتيك وحامض الكبريتول وتتوزع ذرات الاوكسجين بصورة متماثلة حول كل ذرة كبريت ، وتكون الجزيئية حرة لتدور حول رابطة S - S (التي تكون طويلة بصورة شاذة) وهو من الاحماض القوية حيث تكون محاليله المخففة مستقرة نسبيا لكن عند تركيزها يحدث التفكك عند درجات حرارة اقل من 50 م



مشتقات حامض الكبريتيك :-

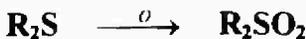
هناك مشتقات عديدة لحامض الكبريتيك ، لعل من ابسطها هى المشتقات العضوية ثنائية الايستر التى تحضر من معاملة الهيدروكاربونات الاورماتية مع الحامض المركز :



كما تحضر الاحماض الهالوجينية لحامض الكبريتيك X_2SO_2 من التفاعل المباشر لثنائى اوكسيد الكبريت مع الهالوجين :



وتحضر السلفونات Sulphones R_2SO_2 من اكسدة ثنائى الكيل الكبريتيدات بالاووكسجين :



او من تسخين Cl_2SO_2 مع الهيدروكربونات الاورماتية تحت ظروف فريدل - كرافتس (Friedel-Crafts conditions) .



وهي مواد صلبة مستقرة عديمة اللون ، اما احماض السفلونيك الهالوجينية (F , Cl = X , HSO₃X) فهي سوائل عديمة اللون تحضر من فعل HF او بشكل KHF₂ او HCl على ثلاثي اوكسيد الكبريت المذاب في حامض الكبريتيك وهي احماض قوية الا انها تحلل تحللا مائيا سريعا .

(4) هاليدات الكبريت :-

أولاً : فلوريدات الكبريت :-

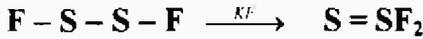
يكون الكبريت مركبات ثابتة مع الفلور حيث يعطى الفلوريدات في حالات اكسدة المختلفة 2 , 4 , 6 بعكس الهاليدات الاخرى التي لا تظهر قابلية للاتحاد مع الكبريت لتعطى مركبات مثل SX₄ , SX₆ اذ يعود ذلك الى الكهروسلبية المنخفضة وانصاف الاقطار التماهمية الكبيرة مقارنة مع الفلور يكون الكبريت الفلوريدات الثنائية الاتية التي تحضر بطرق مختلفة SF₆ , S₂F₁₀ , SF₄ , S = SF₂ , S₂F₂ ومشتقات XS₂F₅ .

ثنائي فلوريد الكبريت S₂F₂ :-

يحضر هذا المركب من تفاعل الكبريت مع فلوريد الفضة عند درجة 125 °م تحت ظروف جافة يتأكسد S₂F₂ بسهولة بواسطة N₂O₄ ليعطى نتروزيل فلوروكبريتات .

ثايو ثايونيل الفلور S = SF₂ :-

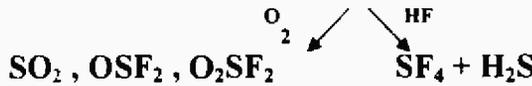
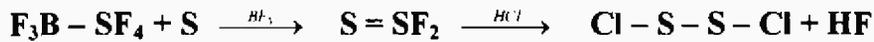
يعد S₂F₂ غير مستقر ويتحول بوجود فلوريدات الفلزات القلوية الى S = SF₂ كالاتى :



ويحضر ايضا حسب التفاعل الاتى :

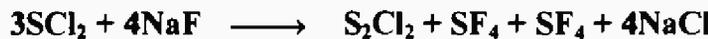


ويعطى التحلل المائى لهذا المركب فى المحلول المائى القاعدى ، الكبريت والثايوكبريتات فى حين تتكون فى الوسط الحامضى احماض اوكسجينية مختلفة بالتشابه مع المركبات الاخرى التى تحتوى على مجموعة X = S يتفاعل S = SF₂ مع الكواشف الالكتروفيلية كالاتى :



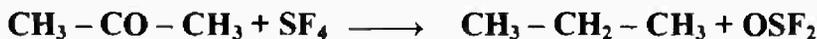
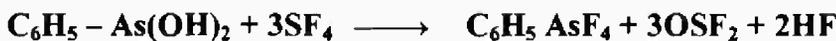
رباعى فلوريد الكبريت (SF₄) :-

من افضل الطرق لتحضير رباعى فلوريد الكبريت هى معاملة ثنائى كلوريد الكبريت مع فلوريد الصوديوم فى مذيب الايسيتونتريل عند درجة 70-80 م كما يلى :



ياخذ SF₄ بنية ثنائى الهرم المثلثى المنحرف (>F_σ-S-F_σ = 101.33) حيث يحصل الانحراف عن القيمة 120 درجة للزاوية المثلية فى المستوى الاقى ، يفسر هذا الانحراف باعتبار ان تهجين SP² يتم فى

المستوى الأفقى ويتم تهجين **Pd** لذرتى الفلور ، اللتان تتحيان قليلا تجاه ذرتى الفلور الأفقيتان فى المستوى العمودى وبما ان فلوريد الكبريت فعال جدا، فانه يستعمل بنجاح كعامل لفلورة المركبات العضوية واللاعضوية كما هو مبين فى المعادلات الآتية :



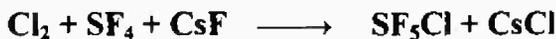
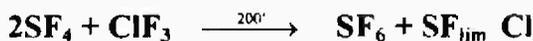
ويتفكك SF_4 بسهولة فى وجود الرطوبة كما يلى :



وبسلك SF_4 مسلك قاعدة لويس تجاه بعض الفلوريدات اللاعضوية ليكون مركبات الاضافة الميينة أدناه حسب التناقص فى ثباتها :



وتعمل عوامل الفلورة القوية على اكسدة SF_4 إلى SF_5 أو مشتقاته ، كالاتى :



ويتأكسد SF_4 ببطء بواسطة الاكسجين ولكن العملية يمكن تعجيلها باستعمال NO_2 :



وفى بعض الحالات يحدث التبادل الهالوجينى الذى يصاحب بالاكسدة والاختزال :



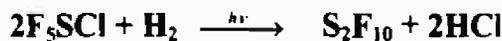
سداسى فلوريد الكبريت SF₆ :-

يحضر سداسى فلوريد الكبريت من حرق الكبريت فى وسط من الفلور ، وهو غاز عديم اللون والطعم والرائحة كما انه غير سام ولا يحترق تحت الظروف العادية ، ويمتلك قابلية ذوبان منخفضة فى الماء ويظهر SF₄ خواص عزل جيدة تجاه الاجهزة ذات الجهد العالى حتى عند الضغط المنخفضة نسبيا ، كما انه مستقر بالنسبة للتفريغ الكهربائى الصامت .

وتحدثت تفاعلات SF₆ مع الفلزات مثل النحاس والالمنيوم تحت الظروف الحافة عند درجة 110 ° ويتفاعل مع الصوديوم عند درجة غليانه ليعطى Na₂S و NaF ويتفكك SF₆ فى H₂S ليعطى HF والكبريت ويمكن ان يعزى خمول SF₆ الى بنية المركب ذات التماثل العلى لشكل ثمانى السطوح الممثل بتهجين SP³d² مع اختزال اوربيتالات d الى نصف حجمها الاصلى .

عاشر فلور وثنائى الكبريت S₂F₁₀ :-

يتم الحصول على S₂F₁₀ كنتاج عرضى اثناء تحضير SF₆ ويحضر ايضا من اختزال F₅SCI حيث تعد هذه الطريقة اكثر مناسبة لتحضير المركب.



ويتفكك هذا المركب بالتسخين الى درجة 150 ليعطى SF₄ أو SF₆



ويقاوم S_2F_{10} بشدة التحلل المائي في الأوساط الحامضية والقاعدية ، اذ يعود ذلك الى حقيقة ان استبدال ذرة فلور في SF_6 بمجموعة SF_5 لا يسبب اى تغير فى طول رابطة S - F (0.02 ± 1.56 أنجستروم) . والجنول التالي يحتوى على بعض الثوابت الفيزيائية لفلوريدات الكبريت :

بعض الثوابت الفيزيائية لفلوريدات الكبريت

S_2F_{10}	SF_6	SF_4	$S = SF_2$	المركب
52.7	متسام	121 -	165-	درجة الانصهار م °
30+	63.8-	38 -	10.6-	درجة الغليان م °
2.08	1.722-	1.919	-	الكثافة (جم / سم ³)
صفر م °	20-	كثفن 200	-	حرارة التكوين (كيلو سعر / مول)
-	0.26	6.32	-	عزم ثنائي الخطب (ديباي)
-	-	0.632	-	(كيلو سعر / مول)
-	28-	78-	-	

ثانياً : كلوريدات الكبريت :

يوجد للكبريت عدد قليل من المركبات مع الكلور ، وتعرف مركبات الكلور ذات الصيغة العامة S_xCl_2 ($1 = X$ الى 8) ويمكن الحصول على ثنائي كلوريد ثنائى الكبريت بسهولة من تفاعل الكلور مع الكبريت وهو سائل ذو لون اصفر - ذهبي ينتج من معاملة هذا المركب مع الكلور ثنائى كلوريد الكبريت SCl_2 الذى يكون بشكل سائل ذو لون احمر .

وعند التبريد الفجائى لمزيج من بخار S_2Cl_2 الساخن مع الهيدروجين تنتج مادة لزجة ذات لون اصفر - برتقالى ومادة صلبة ذات لون اصفر شاحب لهما التركيب

Cl_2S_{100} و Cl_2S_{20} على التوالي. تتكون هذه المخاليط من كلوريد السلفانات التي تاخذ سلاسل ذات اطوال مختلفة ، ومن الطرق المناسبة للحصول على كلوريد السلفانات كالاتى :



حيث يتم الحصول على كلوريد ($X = 3$ الى 8) السلفانات Cl_2S_x من اضافة لزجة صفراء - برتقالية اللون ذات رائحة مؤذية ، ويبين الجدول التالى بعض الثوابت الفيزيائية لكلوريدات الكبريت :

الثوابت الفيزيائية لكلوريدات الكبريت

S_3Cl_2	S_2Cl_2	SCl_2	المركب
46 N	82-	122	درجة الانصهار م°
54 0.18 mm	137.1	59.6	درجة الغليان م°
2.63	1.6733	1.622	الكثافة (جم / سم ³)
(20)	(25)	(15)	
-	14.31 -	11.99	حرارة التكوين (كيلو سعر / مول)

وهذه السلفانات غير مستقرة حراريا ومائيا ، اذ يحدث التحلل المائى بسرعة ليتكون فى الخطوة الاولى $S(OH)_2$. $S_2(OH)_2$ ثم تتبع بالتفكك لتعطى نواتج مختلفة مثل H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , H_2SO_4 , $H_2S_3O_6$ و $OSCl_2$ يعطى SCl_2 ويتأكسد SCl_2 و SO_2 و H_2S و SO_2 و H_2SO_3 و H_2SO_4 و $H_2S_3O_6$ و $OSCl_2$ والفلور SF_4 و SF_6 كما هو مبين فى المعادلات الاتية التى سبق نكرها :



ويتفاعل النيتروجين الذرى مع كل من S_2Cl_2 , SCL_2 ليعطى فى الخطوة الاولى NSCl الذى يتفاعل مع S_2Cl_2 حسب المعادلة الاتية :



وياخذ S_2Cl_2 البنية $\text{Cl} - \text{S} - \text{S} - \text{Cl}$ حيث ان طول الرابطة $\text{S} - \text{S} = 1.97$ انجستروم و $\text{S} - \text{Cl} = 2.07$ انجستروم وزاوية $\text{SSCl} = 107$ درجة. وتستخدم كلوريدات الكبريت كمذيبات للكبريت وكعوامل كلورة وكعوامل تزيد من صلابة المطاط .

ثالثاً : بروميدات ويوديدات الكبريت :-

بما ان الرابطة $\text{Br} - \text{S}$ فعالة جدا لذلك توجد مركبات قليلة للبروم مستقرة تحت الظروف العادية ، ولم يتم الى الان الحصول على مركبات اليود و تحضر البروموسلفانات S_nBr_2 باستخدام الطرق المشابهة للحصول على الكلوروسلفانات ، وتعد تنقية هذه المركبات صعبة لانها حساسة بالنسبة للحرارة ، ومن افضل الطرق للحصول على المركبات النقية هى تفاعل الكلوروسلفانات مع بروميد الهيدروجين كالاتي :



وتكون البروموسلفانات S_nBr_2 ($X = 2$ إلى 8 سوائى لزجة ذات لون حمر برتقالى غامق وهى بعكس السلفانات والكلور سلفانات والسلفانات العضوية تظهر تناقض فى شدة اللون مع الزيادة فى طول السلسلة .

(5) هيدريدات الكبريت :-

يكون الكبريت هيدريدات ثنائية ذات صيغة عامة H_2S_x ($X = 7$ الي 6) ويحضر كبريتيد الهيدروجين H_2S بطرق مختلفة كثرها شيوعا تفاعل كبريتيدات

الفلزات مع احماض مركزة ويكون كبريتيد الهيدروجين بشكل غاز تحت الظروف العادية اذ يشير ذلك الى الدرجة المنخفضة من الترابط الهيدروجيني (بعكس الماء) في الحالة السائلة .

الا ان القيم البنائية لكبريتيد الهيدروجين في الحالة الصلبة تؤكد وجود هذا الترابط ، ويشير ثابت العزل المنخفض (8.3 عن درجة 78.60 م) الى انه منيب ضعيف للمواد الايونية ، يحترق كبريتيد الهيدروجين في الاوكسجين ليعطى عنصر الكبريت او ثنائي اوكسيد الكبريت اعتمادا على درجة الحرارة وكمية الاوكسجين المتوفرة ، وكذلك يتكون الكبريت عند تفاعله مع الهالوجينات كالاتى :

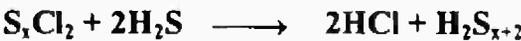


ويذوب كبريتيد الهيدروجين في الكحول والماء ويكون المحلول المائي الناتج ضعيف الحامضية ($K_1 = 1.9 \times 10^{-8}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$) وهناك نوعان من الاملاح الفلزية لكبريتيد الهيدروجين الكبريتيدات M_2S والكبريتيدات الهيدروجينية MHS وتعتبر جزيئة H_2S منحنية مثل جزيئة الماء حيث ان زاوية الرابطة = 92.9 درجة وطول الرابطة = 1.34 انجستروم .

ويسمى متعدد كبريتيد الهيدروجين بالسلفان (Sulphane) وتحضر السلفانات بطرق عديدة تشتمل على تحميص المحاليل المائية لمتعدد كبريتيدات الفلزات القلوية .



وكذلك من تفاعل كلوريدات الكبريت مع H_2S



والملفانات سوائل صفراء للون تزداد لزوجتها بزيادة طول السلسلة وهى فعالة وتكوب بصورة عامة فى المذيبات العضوية ، كما انها تتفكك بسهولة الى H_2S والكبريت ، ومن بنيات هذه المركبات تعرف فقط بنية H_2S_2 غير المستوية والتي لها نفس المظهر الهندسى كما ليبروكسيد الهيدروجين.

السيلينيوم والتلوريوم (Selenium & Tellurium) :-

وجود وطرق تحضير السيلينيوم والتلوريوم :-

ان السيلوم والتلوريوم أقل انتشارا بكثير من الاوكسجين والكبريت ويوجدان عادة بشكل السيلينيدات والتلوريدات مع الخامات الكبريتيدية ، يتم الحصول عليهما من غبار غرف الاحتراق لخامات الكبريت وخاصة الفضة وازهب وكذلك من الغرف الرصاصية فى صناعة الكبريتيك ، اذ يحمص (Roasted) الغبار فى الهواء مما يؤدى الى تبخر ثنائى اوكسيد السيلينيوم والتلوريوم المتكونان ثم نذاب الاكاسيد فى حامض الهيدروكلوريك وتختزل بواسطة ثنائى اوكسيد الكبريت مما يؤدى الى ترسيب السيلينيوم والتلوريوم .

خواصهما واستعمالتهما :-

يتشابه هذا العنصران بدرجة كبيرة مع الكبريت من ناحية مركباتهما ووجودهما بصور مختلفة (Allotropes) ، ومن اهم خواص السيلينيوم هى زيادة قابلية التوصيل اذ ان ذلك يجعله مناسباً للاستعمالات عديدة فى الاجهزة الضوئية والكهربائية ، وقد افترض ان اضافة كمية قليلة من التلوريوم الى الرصاص ترفع من مقاومة الاخير للمواد الكيميائية وكذلك تزيد من قوة شدة ، ويستعمل الرصاص الحاوى على 0.05 تلوريوم كغلاف للاسلاك الكهربائية .

بنيات عناصر السيلينيوم والتلوريوم :-

للسيلينيوم صورتان غير مستقرتين ثرموديناميكياً وتذوبان في ثنائي كبريتيد الكاربون وتحتويان على السليكون الحلقى الثماني Se₈ حيث يمكن الحصول عليهما من تبخير محاليل تحت درجة حرارة 72 م تكون الصورة المستقرة بشكل مثلث رصاصي اللون يشبه البلورات الفلزية ، وليس لهذه البنية شبيه بين بنيات الكبريت لانها تتكون من سلاسل حلزونية غير محدودة من ذرات السيلينيوم .

ومع ان هناك روابط احادية قوية نوعا ما ، بين الذرات المجاورة فسي كل سلسلة ، توجد ايضا تداخلات ذات طبيعة فلزية بين الذرات المتجاورة فسي السلاسل المختلفة. ويكون لاحد اشكال التلوريوم الاخرى لون ابيض - فضي شبه فلزي مشابه للسيلينيوم الرصاصي لانه لا يذوب في جميع السوائل باستثناء تلك التي يتفاعل معها. ويكون كل من السيلينيوم والتلوريوم سلسلة من المحاليل الصلبة البرتقالية اللون تحتوى على سلاسل تتوالى فيها ذرات السيلينيوم والتلوريوم بصورة عشوائية ، ويعطى السيلينيوم مع الكبريت حلقات من نوع S_xSe_8 ($7 - 4 = X$)

مركبات السيلينيوم والتلوريوم :-

اولا: السليينيدات والتلوريدات : (Selenides and Tellurides) :-

علمنا ان عناصر الكبريت والسيلينيوم والتلوريوم تسمى احيانا الشالكوجينات (Chalcogens) إذ تتفاعل مع غيرها من العناصر لتعطى مركبات تعرف باسم الشالكوجينات وهى الكبريتيدات والسليينيدات والتلوريدات ولقد تم شرح الكبريتيدات سابقا وتبين هنا بقية الشالكونيدات التى تتشابه فى طرق تحضيرها وخواصها الكيميائية للكبريتيدات .

وهى تكون ايضا على نوعين : ايونية ، تتكون من التفاعل المباشر بين السيلينيوم أو التلوريوم مع الفلزات القلوية وقلزات الاتربة القلوية ، وتأخذ جميع شالكونيدات قلزات الاتربة القلوية باستثناء شالكونيدات البريليوم وتلوريد المغنيسيوم

بنية كلوريد الصوديوم والسلينيديات والتلوريدات تنوب فى الماء لتعطى محاليل قاعدية بطريقة مشابهة للكبريتيدات ويحضر متعدد السيلينييد والتلوريد (Polyselenide and polytelluride) من اذابة السلينيوم أو التلوريوم فى محاليل مائية تحتوى على سلينيديات أو تلوريدات الفلزات القلوية أو فلزات الاتربة القلوية أما النوع الثانى فهو الشالكوليدات الفلزية اذ يتفاعل السلينيوم والتلوريوم مع بعض فلزات العناصر الانتقالية لتتكون مركبان مشابهة لسبائك .

ثانيا: مشتقات السلينيوم والتلوريوم الاوكسجينية :

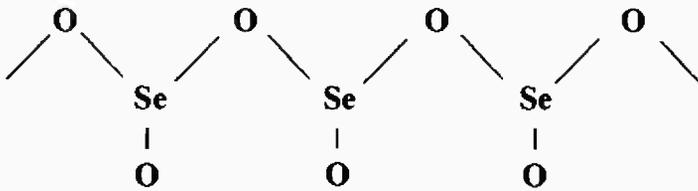
أ- الاكاسيد (Oxides) :-

يكون السلينيوم والتلوريوم نوعين من الاكاسيد الاساسية وهما : ثنائى اوكسيد السلينيوم SeO_2 وثنائى اوكسيد التلوريوم TeO_2 وهى مواد بلورية عديمة اللون تتكون من حرق العنصر فى الهواء والمركبان يتساميان بسهولة عند درجة 300 م تقريبا وسائل SeO_2 اصفر اللون فى حين يكون السائل TeO_2 ذو لون اصفر داكن. ويعتبر ثنائى اوكسيد السلينيوم عاملا مؤكسدا معتدلا حيث يختزل بسهولة الى عنصر السلينيوم بواسطة ثنائى اوكسيد الكبريت ويؤيد الهيدروجين والكبريت ومواد عضوية مختلفة .

ويستعمل كعامل مؤكسد فى الكيمياء العضوية ويمتص كلا الاوكسيدان هاليدات الهيدروجين لتتكون مركبات الاضافة مثل $(Te.Se = M) Se_2.5HF , Se.4HCl$ و $Te_2.3HCl , MO_3.2HCl$ ويذوب ثنائى اوكسيد السلينيوم بسهولة فى الماء ، الا ان ثنائى اوكسيد التلوريوم اقل قابلية للذوبان وكلاهما يذوبان فى القواعد القوية لتتكون السلينيات SeO_3^{2-} والتلورينات TeO_3^{2-} يتبلور كل من TeO_2 . SeO_2 بشكل بنيات متبلرة ، بعكس ثنائى اوكسيد الكبريت الجزيئى البسيط .

ويتكون ثنائى اوكسيد السلينيوم المتبلور من سلاسل غير محدودة من وحدات SeO_2 حيث تعمل ذرات الاكسجين بشكل جسور كما هو مبين فى الشكل التالى حيث

أن المسافات الجسرية Se – O تساوى 1.78 انجستروم بينما تكون المسافات غير الجسرية اقصر قليلا وتساوى 1.73 انجستروم .



اما النوع الثانى من الاكاسيد فهي الاكاسيد الثلاثية MO_3 . حيث ان ثلاثى اوكسيد السيلينيوم عبارة عن مادة صلبة بيضاء ، ينصهر عند درجة 118 م ويحضر من اكسدة السيلينيوم مع الاوكسجين النرى أو من معاملة سليينات البوتاسيوم K_2SeO_4 مع ثلاث اوكسيد الكبريت :



وقد ادت المحاولات لتجفيف حامض السيلينيك H_2SeO_4 الى تكون ثنائى اوكسيد السيلينيوم والاكسجين ومن ناحية اخرى يعتبر تجفيف حامض اورثوتلوريك H_6TeO_6 افضل الطرق لتحضير ثلاثى اوكسيد التلوريك وينوب كلا الاوكسيدان فى الماء ليعطيان الاحماض الاوكسجينية .

ويتمابه ثلاثى اوكسيد السيلينيوم مع ثلاثى اوكسيد الكبريت حيث يوجد بشكليين متبلورين : شكل المكعب الذى يمكن ان يتحول الى شكل الاسبستوز الابرى (Needle – like asbestose) بواسطة التسخين وعند تسخين ثلاثى اوكسيد التلوريوم ذو اللون الاصفر – برتقالى لفترة طويلة يتحول الى شكل رصاصى اكثر كثافة واقل فعالية من الشكل الاصلى .

ب- الاحماض الاوكسجينية :-

يتمثل حامض السليروز **Selenoxides H₂SeO₃ acid** بشكل مادة صلبة عديمة اللون متميعة ويتم الحصول على المادة المتبلورة من المحلول المائي لثنائي اوكسيد السيلينيوم وهو حامض ثنائي القاعدة يكون سلسلتان من الاملاح السلينيات **MeS₂O₃** والسلينيات الهيدروجينية **MHSeO₃** ويتأكسد حامض السليروز فى المحاليل الحامضية الى حامض السيلينك او يختزل الى العنصر .

وتظهر اتبنية البلورية لحامض السليروز طبقات مجمدة من وحدات **SeO₃** ترتبط سوية بواسطة الروابط الهيدروجينية ولم يتصل فصل حامض لتلوروز الا انه يمكن تحضير تلورينات (**Tellurites**) الفلزات القلوية **M₂TeO₃** والتلورينات الهيدروجينية **MHTeO₃** من اذابة ثنائي اوكسيد التلوريوم فى كمية مناسبة من هيدروكسيدات الفلزات القلوية المائية .

ويمكن اكسدة المحاليل القاعدية للتلورينات بواسطة الهواء لتعطى التلورات وتختزل التلورينات فى المحلول الحامضى بواسطة ثنائي اوكسيد الكبريت وبعض الفلزات مثل الزنك والقصدير والنحاس والزنبق ليتكون عنصر التلوريوم. وهناك ايضا املاح لمتعدد التوروز بالرغم من ان احماض متعدد التوروز لم يتم فصلها بعد. ومن هذه الاملاح **KeTe₄O₁₃**, **K₂TeO₅** .

ويوجد حامض السيلينك **H₂SeO₄** بشكل بلورات عديمة اللون تتصهر عند درجة 57 م لتعطى سائلا زيتيا سميكاً. يحضر الحامض من اكسدة السيلينيوم او ثنائي اوكسيد السيلوروم او حامض السليروز بواسطة عوامل مؤكسدة قوية مثل الكلور والبروم أو برمنجنات البوتاسيوم. وتشتمل حالة التبلور على وجود حامض ثنائي سيلينك **H₂Se₂O₇** ولحامض السيلينك مميزات مشابهة لحامض الكبريتيك ، فهو متميع ينوب فى الماء محررا حرارة عالية ويحرق المركبات العضوية التى تحتوى على عناصر الماء ، كما ان قابلية اعطاء بروتون فى حالة **H₂SeO₄** تساوى 92 % من

قيمتها في حامض الكبريتيك لتراكيز تتراوح بين 50-75% من المحاليل المائية ، وهو عامل مؤكسد أقوى من حامض الكبريتيك ويكون حامض السيلينيك سلسلتان من الاملاح : السيلينات M_2SeO_4 والسيلينات الهيدروجينية $MHSeO_4$ ويتبلور حامض السيلينيك بشكل بنية طبقية مجمدة مشابهة لبنية حامض الكبريتيك .

وحامض التلوريك البسيط المشابه لحامض الكبريتيك وحامض السيلينيك غير معروف لانه عند اكسدة التلوريوم بمزيج من حامض الكروميك وحامض النتريك أو بواسطة بيروكسيد الهيدروجين تتكون مادة بلورية بيضاء من حامض اورثوتلوريك $Te(OH)_6$ ويمكن تمثيل هذا المركب بشكل $2H_2O \cdot H_2TeO_4$ الذى يشابه المواد التى توجد فى مخطط الصنف Phasa diagram لنظام $Se \text{ أو } M = S \text{ H}_2O - MO_3$.

ومن دراسات حيود الاشعة السينية تشير الى ان حامض اورثوتلوريك يتكون من مجموعات $Te(OH)_6$ ثمانية السطوح ترتبط بوساطة روابط هيدروجينية يعد حامض اورثوتلوريك الكتروليتا ضعيفا وذلك لان ثابتى التفكك الاوليين صغيران $10^{11} \times 4.7 = K_2$ و $10^8 \times 1.53 = K_1$ ويفقد الماء عند التسخين ليعطى ثلاثى لوأكسيد التلوريوم الذى عندما يسخن اكثر يتحول الى ثنائى اوأكسيد التلوريك ويختزل الحامض بسهولة الى عنصر التلوريوم بواسطة ثنائى اوأكسيد الكبريت او الزنك او ايون الحديدوز او الهيدرازين .

ويمكن تحضير اورثوتلورات الفلزات القلوية من نوع $M_2H_4TeO_6$ من معادلة المحلول المائى لحامض اورثوتلوريك وتحضر التلورات المشابهة للكبريتات والسيلينات من اكسدة التلورينات فى المحاليل القاعدية بوساطة الكلور :



ج- مشتقات الأحماض الأوكسجينية :-

يكون كل من السيلينيوم والتلوريوم مشتقات مشابهة للمشتقات التي يكونها حامض الكبريتوز وحامض الكبريتيك وتحضر السيلينوكسيدات (**Selenoxides. R₂SeO**) والتلوريوكسيدات (**Telluroxides**) من أكسدة السيلينيدات التلوريديات كالاتي .



وذلك باستخدام برمنجنات البوتاسيوم أو ثنائي كرومات البوتاسيوم أو حامض النتريك في حالة السيلينيوم أو الاكسجين الجوى في حالة التلوريوم ويمكن تحضير هذه المركبات بطرق أخرى كالاتي:



وقد تم تحضير الهاليدات الأوكسجينية للسيلينيوم X_2SeO ($\text{Br, Cl, F} = \text{X}$) إلا أنه لا يوجد مركبات مشابهة للتلوريوم ، وليس هناك معلومات واسعة عن مشتقات حامض السيلينيك وحامض التلوريك كما في حالة مشتقات حمض السيلينوز والتلوروزن أما متعدد حمض السيلينيونيك (**Polyselenonic acid. (HO) Se_xO₃**) فهي أقل استقرارا من المركبات المشابهة للكبريت إلا أن مشتقاتها قد تم تحضيرها وذلك على سبيل المثال ينوب السيلينيوم في كبريتات البوتاسيوم ليعطى TeF_5Cl .

ثالثاً : هاليدات السيلينيوم والتلوريوم :

أن الفلوريدات من نوع MF_4 فعالة جدا ويأخذ كل من رباعي فلوريد السيلينيوم ورباعي فلوريد التلوريوم في الحالة الغازية بنية ثنائي الهرم المثلى علما بأن TeF_4

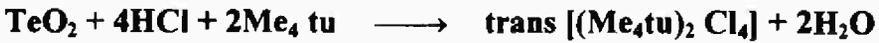
يأخذ في الحالة البلورية بنية الهرم المربع المنحرف حيث ترتبط وحدات TeF_4 بواسطة جسور منفردة (Cis - Te , Cis - Te - F - Fe) وتعتبر الفلوريدات السداسية MF_6 , Te_2F_{10} , Se_2F_{10} غير معروف وهي أكثر فعالية من مركبات الكبريت المشابهة حيث يتحلل سداسي فلوريد الثوريوم كليا في الماء في خلال ساعة ، كما أن المركبات التي تحتوى على مجموعة TeF_5Cl معروفة أيضا .

وتتشابه كلوريدات وبروميديات السلينيوم والثوريوم مع مركبات الكبريت إلا أنها أكثر استقرارا منها مع انها تتحلل بسهولة في الماء يكون رباعي كلوريد الثوريوم مستقر في حالة الغازية بينما يتفكك رباعي كلوريد السلينيوم إلى ثنائي الكلوريدوكلور ، أما رباعي بروميد السلينيوم فإنه يتفكك حتى في المحلول .

ويأخذ رباعي كلوريد الثوريوم بنية ثنائي الهرم المثلي في الحالة الغازية بينما يكون في الحالة الصلبة بشكل $\text{Te}_4\text{Cl}_{10}$ حيث ترتبط كل ذرة ثوريوم إلى ثلاث ذرات كلور وثلاثة جسمية أخرى على مسافة أبعد ، وبذلك يمكن وصف هذه البنية بأنها تشتمل على وجود مجموعات TeCl_3^+ , Cl^- التي تفسر التوصيل الكهربائي للحالة السائلة وتشابه هاليدات السلينيوم SeCl_4 و SeBr_4 مع رباعي كلوريد الثوريوم .

وتتفاعل هذه المركبات مع أحماض وقواعد لويس ومع الأيونات الهالوجينية المعقدة لتكون مركبات الاضافة ولها القابلية أيضا على تكوين مجموعات أيونية موجبة ومركبات معقدة مثل Cs_2TeF_6 والأيونات المعقدة السالبة مثل MX_3^- , MX_6^{2-} ويكون الثوريوم عددا من المعقدات الهالوجينية في حالتى التأكسد الثنائية والرابعة الموجبة واكثرها شيوعا هي معقدات الثيوربا (Thiourea . tu) حيث يحضر

معقد Te^{+4} الأحمر من معاملة ثنائي اوكسيد الثوريوم فى محلول من حامض الهيدروكلوريك المركز مثلاً مع رباعى مئيل ثايويوريا Me_4tu .



ويعمل هذا الليجاند بشكل عامل مختزل فى محلول 4 مولارى من حامض الهيدروكلوريك فى الكحول المئيلى ليعطى معقدات Te^{2+} , والتي تكون سس و ترانس (Cis , Trans) $\text{Te}(\text{tu})_2 \text{Cl}_2$.



رابعاً : هيدريدات السلينيوم والتوريوم :

تعرف فقط الهيدريدات البسيطة للسلينيوم والتوريوم كما بالجدول التالى وهى مواد غازية عند درجات الحرارة العادية حيث تتفكك بسهولة إلى العناصر وتحضر عادة من فعل الاحماض على الجالكونيدات مثال ذلك :



تنوب هذه الهيدريدات فى الماء لتعطى محاليل اكثر حامضية من محاليل كبريتيد الهيدروجين فى هذا المنب , $10^2 \times 1.3 = K_1$, $\text{H}_2\text{Te} \cdot 10^3 \times 1.53 = K_1$ لهذ المركبات غير مستقرة حيث تترسب العناصر مع مرور الزمن والمحاليل المائية .

بعض خواص هيدريدات المجموعة السادسة

طاقة رابطة (كيلو سعر / مول)	درجة الغليان (°م)	درجة الانصهار (°م)	المركب
111	100	0	H ₂ O
-	152	0.89-	H ₂ O ₂
88	60.5-	85.5-	H ₂ S
-	71-	89-	H ₂ S ₂
-	-	52-	H ₂ S ₃
-	-	-	H ₂ S ₄
73	76	41.5-	H ₂ Se
63	51.2	20-	H ₂ Te

البولونيوم polonium :-

اليورانيوم و الثوريوم بشكل ناتج من سلسلة الانحلال الاشعاعي . والبولونيوم عنصر نشط اشعاعيا (عمر النصف = 138.4 يوم) ويمكن الحصول على كميات (عدد قليل من الغرامات) من النظير ²¹⁰po بواسطة أشعاع البزموت في المفاسعات الذرية :



ويفصل البولونيوم عن البزموت بواسطة التسامي أو بطرق كيميائية مختلفة ودراسة كيمياء البولونيوم صعبة جداً وذلك بسبب اشعاع المكثف الناتج منه الذي يسبب اتلاف المحاليل والمواد الصلبة مما يجعل ضرورة ايجاد طرق تقنية خاصة للتعامل مع هذا العنصر المشع .

ومن المركبات المعروفة للبولونيوم ، الهاليدات التي تشابه هاليدات الثوريوم إذا أنها تتطاير عند درجة حرارة اعلى من 150 م وتذوب في المذيبات العضوية كما أنها تحلل مائيا وتكون المعقدات مثل [Pox_6] Na_2 المشابهة لمعقدات الثوريوم ويزوب في حامض الهيدروفلوريك ليعطى معقدات الفلوريدات .