

الباب الثالث عشر

صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

obeikandi.com

الباب الثالث عشر

صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

أولاً : الكبريت :

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

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

1. الجالينا PbS

2. السينابار HgS

3. الزنك بلند ZnS

4. مركبات النحاس مع الكبريت :

يوجد الكبريت أيضاً في بعض الكبريتات غير الذائبة وأهمها:

1. كبريتات الكالسيوم (الجبس $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

2. كبريتات الباريوم (الباريتا $BaSO_4$) .

كما يوجد الكبريت في كثير من المواد التي تنتجها الكائنات الحية على

وجه الخصوص في بعض البروتينات مثل صفار البيض .

الحصول على الكبريت من المناجم Sulphur Mining :

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

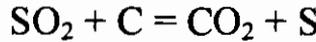
2- أمكن الحصول على الكبريت من مناجمه حديثاً بطريقة عملية فقد أمكن الحصول على الكبريت من الرواسب التى توجد على عميق 200-400 متر من سطح الأرض وذلك عن طريق استخدام ثلاثة أنواع من الأنابيب المتداخلة فى بعضها.

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

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

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

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



وتتم عملية الاختزال بسرعة عند درجة 1100°م . من الجدير بالذكر أن هذا التفاعل طارد للحرارة ولهذا فهو لا يحتاج إلى حرارة خارجية من أجل استمراره . فعندما تصل درجة حرارة التفاعل إلى الدرجة المطلوبة يستمر التفاعل السابق حتى النهاية .

الأشكال التآصلية للكبريت :

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

عند درجة الحرارة العادية يوجد الكبريت على حالة بلورات صفراء شفافة شكلها بلوري ينتمي إلى مجموعة البلورات المعينية Rhombic Crystals والتي توجد فيها الوحدات الجزيئية على هيئة الحلقات الثمانية S₈.

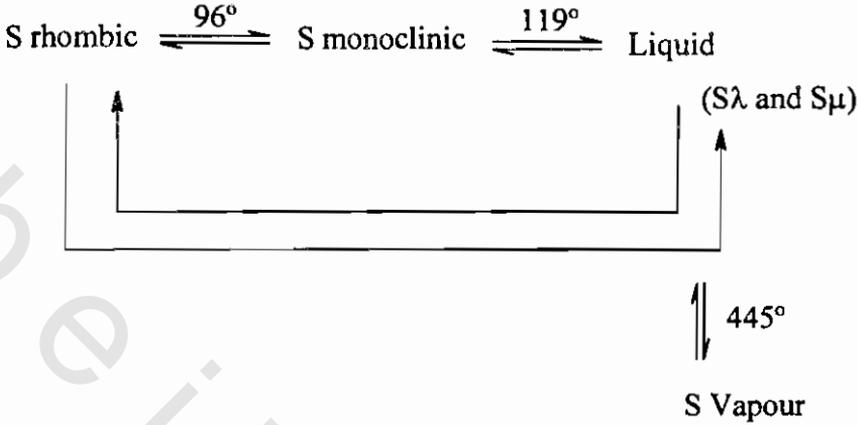
وإذا تم تسخين هذه البلورات المعينة عند درجة حرارة أعلى من 96°م فإنها تفقد شفافيتها . وينتج من تمددها انخفاض في كثافتها ثم تتكون بعد ذلك عدد كبير من البلورات وحيدة الميل Monoclinic Crystals وذلك بعد أن تنظم الحلقات الثمانية S₈ نفسها للتخذ مكانها في الشكل البلوري الجديد . ويمثل الشكل البلوري وحيد الميل للكبريت الحالة الثانية له عند درجات الحرارة التي تتدرج من 96°م حتى درجة إنصهاره وهي 119°م ، حيث أنها تتحول فوق هذه الدرجة إلى سائل أصفر خفيف . يغلب في تركيبه وجود هذه الوحدات الثمانية S₈ . فإذا استمر ارتفاع درجة الحرارة لهذا الكبريت السائل فإن لزوجته تزداد حتى يصل درجة الحرارة إلى 200°م . عند هذه الدرجة تكون لزوجة الكبريت السائل عالية جداً لدرجة أن السائل لا يمكن صبه . كما يتغير اللون في نفس الوقت من لون بني إلى لون بني محمر (غامق) .

ولقد فسرت الزيادة في لزوجة الكبريت السائل عند التسخين إلى أنه بعملية التسخين هذه يتم تكسير الوحدات الجزيئية S₈ التي توجد على هيئة حلقات . فتصبح هذه الوحدات على هيئة سلاسل من ذرات الكبريت المتصلة ببعضها .

في العادة يطلق على الكبريت السائل الذي يحتوى على الحلقات الثمانية S₈ بالكبريت S₈ وعلى الكبريت السائل الذي يحتوى على سلاسل الكبريت بالكبريت S_n .

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

يطلق عليها اسم Plastic Sulphur التى تحتوى على نفس النسبة من S_{μ} S_{λ} كما توجد فى الكبريت المغلي .



عند درجة الغليان يتكون بخار الكبريت من الجزيئات S_8 ولكن عند درجة حرارة أعلى فإن هذه الجزيئات تتفكك وتتحول إلى جزيئات أصغر S_2 . يمثل المخطط السابق حالات الانتقال المختلفة للأشكال التآصلية للكبريت.

الكبريت الغروي :

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

استخدامات الكبريت :

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

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

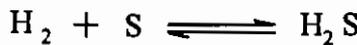
يستخدم الكبريت كذلك فى صناعة ثاني كبريتيد الكربون CS₂ كما يستخدم الكبريت النقي فى صناعة البارود gunpowder وفى صناعة الثقاب كما يستخدم فى ultramarine فى صناعة مادة الميناء enamels وفى صناعة نوع من الأسمنت يسمى c metal-glass cements وهو عبارة عن (S+Fe+NH₄Cl) كما يستخدم بودرة الكبريت كمبيد حشري ، كذلك يستخدم الكبريت فى الطب وفى تحضير كثير من المركبات العضوية ذات الأهمية الصناعية مثل الأصباغ .

مركبات الكبريت مع الهيدروجين :

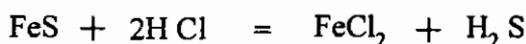
كبريتيد الهيدروجين :

تحضيره :

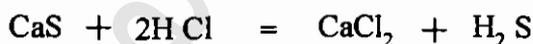
عندما يمرر الهيدروجين فوق الكبريت المغلي فإن الغازات الناتجة تحتوى على كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين التى تحول ورقة مبللة بخلات الرصاص إلى اللون الأسود وذلك لترسيب كبريتيد الرصاص PbS . إذا سخن كبريتيد الهيدروجين فإنه يتفكك جزئياً مع ترسيب الكبريت كما يتضح من المعادلة الآتية :



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

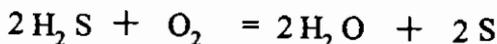


يتم هذا التفاعل في جهاز كب Kipp's apparatus حتى يمكن إيقاف التفاعل من الاستمرار في أى لحظة . كما يمكن غسل غاز كبريتيد الهيدروجين بالماء قبل الاستعمال . ولكن الغاز المحضر بهذه الطريقة يحتوى على بعض من غاز الهيدروجين كشوائب . ولذلك فإن الغاز النقي يمكن الحصول عليها بمعالجة كبريتيد الكالسيوم بحامض الهيدروكلوريك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



خواصه :

كبريتيد الهيدروجين عبارة عن غاز عديم اللون ذو رائحة قوية مثل رائحة البيض الفاسد ، وهو سام . ويمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة -61°م . ومحلول الغاز فى الماء ذو تأثير حامضي . كما يمكن طرد غاز كبريتيد الهيدروجين من الماء بالغليان ولكن عند التعرض للهواء فإن محلول الغاز فى الماء يتعكر وذلك لأن غاز كبريتيد الهيدروجين يتأكسد فى الهواء وفقاً للمعادلة الآتية :



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



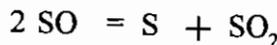
يتم ترسيب كثير من الفلزات على هيئة كبريتيدات وذلك بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محاليل أملاحها .
هذه الكبريتيدات يكون لها في الغالب ألوان مميزة . وتختلف في درجة نوباتها في حامض الهيدروكلوريك . كما يستخدم غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S ككاشف في التحليل النوعي .

مركبات الكبريت مع الأكسجين :

المركبات الأكسجينية للكبريت :

يكون الكبريت الأكاسيد والأحماض الأكسجينية الآتية :

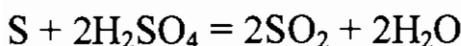
1- أول أكسيد الكبريت SO . يتكون هذا الغاز بتأثير التفريغ الكهربائي على خليط من ثاني أكسيد الكبريت وبخار الكبريت عند ضغط منخفض ، يكون هذا الغاز ثابتاً فقط عند درجة حرارة الغرفة ولكنه يتفكك عند $100^\circ C$ وفقاً للمعادلة الآتية :



- 2- ثالث أكسيد ثنائي الكبريت S_2O_3 Sulphur Sesquioxide يكون هذا الأكسيد عند إذابته في الماء حمض الهيبوكبريتوز $H_2S_2O_4$.
- 3- ثاني أكسيد الكبريت SO_2 . وهو عبارة عن أنهيدريد حمض الكبريتوز H_2SO_3 .
- 4- ثالث أكسيد الكبريت SO_3 ، وهو أنهيدريد حمض الكبريتيك H_2SO_4 .
- 5- سابع أكسيد الكبريت S_2O_7 Sulphur heptoxide وهو أنهيدريد حمض الفوق ثنائي الكبريتيك $H_2S_2O_8$ Perdi-Sulphuric acid .
- 6- رابع أكسيد الكبريت SO_4 . وهو أنهيدريد حمضي فوق أحادي كبريتيك H_2SO_5 permono-sulphuric acid (Caro's acid) .

ثاني أكسيد الكبريت :

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



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



خواص ثاني أكسيد الكبريت :

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

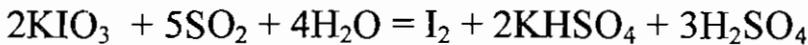
تذوب كثير من المواد مثل اليود والكبريت والفسفور والبلمرات وبعض الأملاح في ثاني أكسيد الكبريت السائل .

حامض الكبريتوز : Sulphurous Acid :

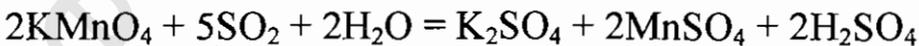
يذوب ثاني أكسيد الكبريت في الماء بسهولة بنسبة 45 حجم إلى واحد حجم من الماء عند درجة حرارة 15° م مكوناً سائل له رائحة قوية لغاز ثاني أكسيد الكبريت وهذا السائل حمضي التأثير على عباد الشمس .

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

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



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



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



الكبريتيتات Sulphites :

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

كما يعطى محلول من كبريتيت الصوديوم $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ محلولاً قوي التأثير على عباد الشمس . يكون راسباً أيضاً بإضافة كلوريد الباريوم إليه .

ومن الجدير بالذكر أنه عند إمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت فوق بللورات من كربونات الصوديوم $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ فإن يتكون نوع آخر من الأملاح $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ميتابيكبريتيت الصوديوم Sodium metabisulphite الذي يستخدم في التصوير الفوتوغرافي .

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



كلوريد الثيونيل Thionyl Chloride :

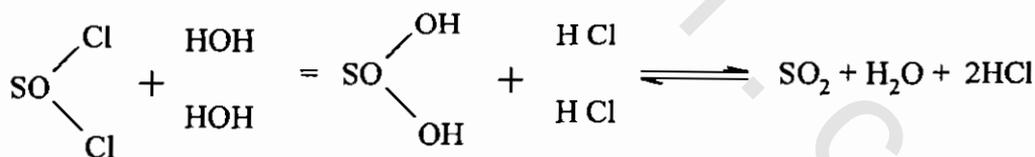
إذا أُمِر ثاني أكسيد الكبريت فوق خامس كلوريد الفوسفور PCl_3 ، فإنه يتكون سائل يعطى بعد التقطير التجزيئي كلوريد الثيونيل (درجة غليانه 107°م) .



كما يمكن صناعة كلوريد الثيونيل بإضافة ثالث أكسيد الكبريت إلى كلوريد الكبريت S_2Cl_2 عند درجة حرارة $75-80^\circ\text{م}$ ثم إمرار تيار من غاز الكلور خلال المخلوط من أجل تحويل الكبريت الذي ينفصل إلى كلوريد الكبريت ثنائية.



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



تركيب حامض الكبريتوز :

إن تكوين حامض الكبريتوز بتفاعل الماء مع كلوريد الثيونيل يجعلنا نقترح أن تركيبه يأخذ شكل صيغة كيميائية منتظمة Symmetrical HO.SO.OH formulate كذلك وجد أنه بتأثير كلوريد الثيونيل على

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

ومن الجدير بالذكر أنه فى عملية أكسدة الماركبتان EtSH
mercaptan بواسطة حامض النيتريك المخفف فإننا نحصل على إيثيل
حامض السلفونيك Ethyl Sulphonic acid EtSO₃H الذي يعطى إستر
EtSO₃Et . كذلك يمكن الحصول على الأخير بتفاعل كبريتيت الصوديوم مع
يوديد الإيثيل Ethyl iodide .

ومن الملاحظ أنه فى حامض السلفونيك توجد مجموعة الإيثيل على
إتصال مباشر مع ذرة الكبريت كما هو الحال فى الماركبتان . وعلى هذا
الأساس فإن حامض الكبريتوز حينئذ يظهر على صورتين مختلفتين فى
التركيب ، أولهما الصورة المنتظمة التركيب HO.SO.OH وثانيهما صورة
(حامض السلفونيك) H.SO₂OH .

استخدامات ثاني أكسيد الكبريت :

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

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

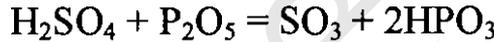
ثاني أكسيد الكبريت وحمض الكبريتيك :

ثالث أكسيد الكبريت :

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



ومن الجدير بالذكر أن التفاعل السابق يوجد في حالة إتزان وذلك لأنه تفاعل عكسي . من أجل الحصول على كمية وفيرة من ثالث أكسيد الكبريت يجب أن يستخدم زيادة من الأكسجين .
يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت بتسخين حامض الكبريتيك مع خامس أكسيد الفوسفور .



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



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



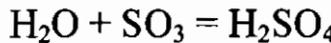
خواص ثالث أكسيد الكبريت :

يوجد ثالث أكسيد الكبريت على أكثر من صورة ، فالسائل مثلاً الذي يمكن الحصول عليه بإسالة الغاز يغلي عند 44.52°C . يتجمد هذا السائل بالتبريد ويتحول إلى بلورات شفافة تتصهر من 16.0°C وتسمى هذه الصورة من صور ثالث أكسيد الكبريت $\alpha\text{-SO}_3$ ومن الجدير بالذكر أنه عند السماح لـ $\alpha\text{-SO}_3$ بالبقاء لبعض الوقت في جو يحتوى على آثار من بخار الماء فإنه يكون بلورات حريرية تشبه خيوط الأسبستوس تسمى BSO_3 . ولكن عند درجة 50°C تتحول الصورة β ببطئ إلى الصورة .

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

عند إمرار ثالث أكسيد الكبريت خلال أنابيب مسخنة لدرجة الإحمرار فإنه يتفكك معطياً حجمين من ثاني أكسيد الكبريت SO_2 وحجم واحد من الأكسجين ومن الملاحظ أن هذه الغازات لا تتحد ثانية مع بعضها بالتبريد وفي عدم وجود عامل مساعد .

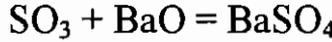
يمتص ثالث أكسيد الكبريت الصلب بخار الماء الموجود في الهواء معطياً سحباً بيضاء كثيفة تتكون من رذاذ من حامض الكبريتيك .



ينوب ثالث أكسيد الكبريت في الماء منتجاً صوتاً عالياً كما تتصاعد كمية كبيرة من الحرارة ولكنه ينوب بهدوء في حامض الكبريتيك المركز ، بعد

ذلك يتم تجميد الحامض المدخن بالتبريد ليعطي بلورات عديمة اللون من بيروحامض الكبريتيك Pyrosulphuric acid $H_2S_2O_7$. ينصهر عند درجة 35°م .

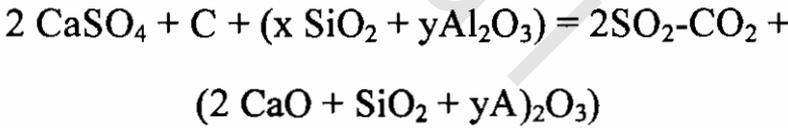
يتفاعل ثالث أكسيد الكبريت بشدة مع أكسيد الباريوم barayta لدرجة أن تصل كتلة أكسيد الباريوم حمراء متوهجة .



صناعة حمض الكبريتيك :

(1) طريقة التلامس Contact process :

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



في هذه الطريقة يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع أكسجين الهواء الجوي في وجود عامل مساعد فإذا استخدمنا البلاتين يجب تنقية الغازات المستعملة بمنتهي الحرص وإلا فإن البلاتين سوف يفقد نشاطه أو يتسمم (Posoned) . في المصانع الحديثة تستخدم خامس أكسيد الفاناديوم المثبت فوق حبيبات السيليكا كعامل مساعد .

يمرر خليط من ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء فوق العامل المساعد الصلب عند درجة 400 إلى 500°م ثم بعد ذلك تمرر في حجرات

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

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

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

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

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

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

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

1- طريقة الغرف الرصاصية :

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

النيتروجين (nitrous fumes) . وتبدأ الطريقة بحرق البيريت فى أفران حجرية تسمى (pyrite burners) .

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

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

وظيفة البرج

إن وظيفة برج Glover تتركز فى ثلاث خطوات :

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

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

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

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

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

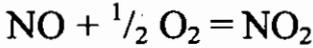
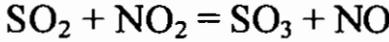
تحتوى الغازات الخارجة من آخر غرفة من الغرف الرصاصية على النيتروجين والأكسجين ومعظم أكاسيد النيتروجين التي يمكن تمريرها بعد ذلك خلال برج Gaylussac الذي يمر فيه 78% من حامض الكبريتيك المركز البارد من أجل تحويل أكاسيد النيتروجين إلى نيتروحامض الكبريتيك وبذلك فلا يكون هناك أى فقدان لأكاسيد النيتروجين .

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

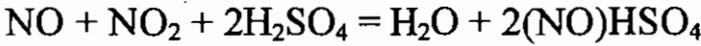
ميكانكية التفاعل في الغرف الرصاصية :

إن الميكانيكية الحقيقية لهذه الطريقة لا زالت غير واضحة ولكن يمكننا أن نلخص التفاعلات التي تحدث في هذه العملية كالاتي :

في الغرف الرصاصية :



في برج Gaylussac يتكون (Nitrosyl Sulphuric Acid) :



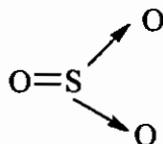
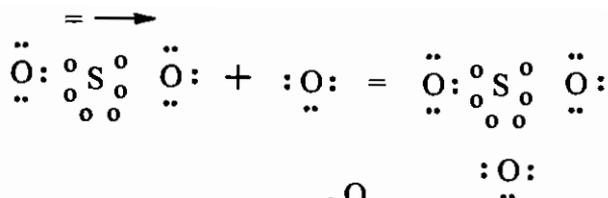
في برج Glover يتم التفاعل العكسي للمعادلة السابقة وذلك عند إضافة الماء إليها وتكون النتيجة تصاعد أكسيد النيتروجين ثانية .

خواص حمض الكبريتيك :

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

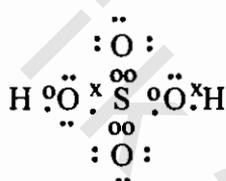
فإذا استمرت عملية التسخين فإننا نحصل على حامض مركز تصل درجة تركيزه إلى 98.5% H_2SO_4 يتميز بأنه له درجة غليان ثابتة تصل إلى 317°م .

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

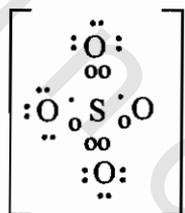
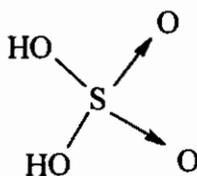


وعلى هذا الأساس فإنه يمكننا تمثيل حامض الكبريتيك وأيون

الكبريتات كآتي :



أو



الخواص الكيميائية لحامض الكبريتيك :

1- الثبات :

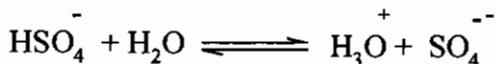
حامض الكبريتيك يعتبر من المواد الثابتة جداً ولكنه يبدأ في التفكك ليعطي ثالث أكسيد الكبريت والماء عند درجات حرارة تحت درجة غليانه .

2- قوة الحامض :

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



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



3- تأثيره في إزالة الماء Dehydrating Action :

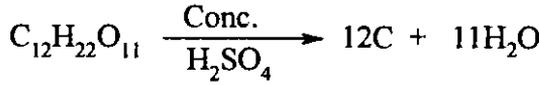
يعتبر حامض الكبريتيك المركز عاملاً قوياً في إزالة الماء ولهذا فهو كثيراً ما يستخدم في عمليات تجفيف الغازات المختلطة ببخار الماء وذلك إذا كانت هذه الغازات لا تتفاعل مع الحامض . إن الحرارة المتصاعدة عند خلط الماء بحامض الكبريتيك المركز تجعل من هذه العملية خطراً حقيقياً إذا لم تتم باحتراس .

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

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

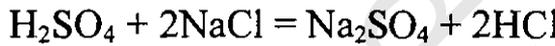
ومن الجدير بالذكر أنه عند درجات الحرارة المنخفضة فإن الحامض يكون هيدرات مع الماء مثل $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الذي ينصهر عند 8.6°M ، $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ الذي ينصهر عند -34.5°M ، $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ الذي ينصهر عند -28.4°M .

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



4- تأثير الحامض على أملاح الأحماض الأخرى :

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



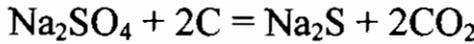
5- تأثيره في عمليات الأكسدة :

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

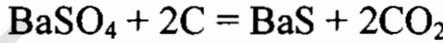
في هذه العمليات يختزل الحامض إلى ثاني أكسيد الكبريت أو إلى كبريتيد الهيدروجين معتمداً على قوة العامل المختزل . فمثلاً يختزل فلز النحاس حامض الكبريتيك الساخن إلى ثاني أكسيد الكبريت بينما يختزله الخارصين إلى كبريتيد الهيدروجين .

الكبريتات :

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



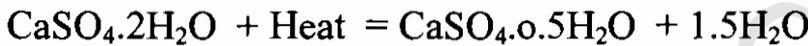
بهذه الطريقة فإنه يمكن تحويل كبريتات الباريوم الغير الذائبة إلى
أملاح ذائبة .



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

توجد كبريتات الكالسيوم فى الطبيعة على هيئة الملح اللامائي
 CaSO_4 وعلى هيئة الجبس $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gypsum .

عند تسخين الجبس حتى يفقد $4/3$ كمية الماء الموجودة به فإننا نحصل
على ملح يحتوى على نصف جزئ من الماء يسمى بلاستر باريس
. Plaster of paris



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

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

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

أما كبريتات الصوديوم المائية . $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ والتي غالباً ما تسمى ملح جلوفر Glauber's Salt يتحول هذا الملح إلى الملح اللامائي بالتسخين .

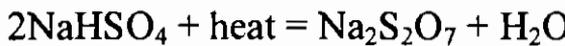
كبريتات الماغنسيوم المائية $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ التى يمكن الحصول عليها بواسطة عملية بلورة للمحلول المائي لبعض مياه الينابيع .

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

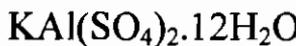
تستخدم كبريتات الباريوم غالباً وفى بعض الأحيان مخلوط مع ثاني أكسيد التيتانيوم فى صناعة البوية البيضاء . كما تستخدم Lithophone وهو خليط كبريتات الباريوم وكبريتيد الزنك فى صناعة البويات الداخلية .

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

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



هناك كثير من الكبريتات الثنائية شبيهة بالألمنيوم . (alum)



التي تحتوى على كاتيونات وحيدة التكافؤ التي يمكن إحلالها محل أيون البوتاسيوم كذلك يمكن إحلال الألومنيوم بأى أيون ثلاثي التكافؤ .

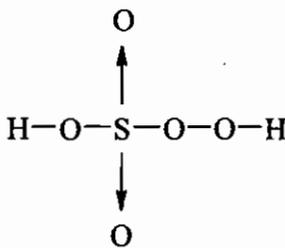
أحماض فوق الكبريتيك :

حامض البيركبريتيك Persulphuric acid :

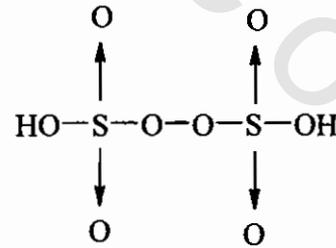
عندما يحلل محلول يحتوى على أيونات بيكبريتات HSO_4^- مثل محلول لبيكبريتات البوتاسيوم أو الألومنيوم تحليلاً كهربياً بين قطبين من البلاطين فإن ينتج محلول له صفات أكسدة قوية . وقد فسرت قوة الأكسدة لهذا المحلول على وجود الأيون $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. وعند التخفيف بالماء فإننا نحصل على الأيون SO_5^{2-} . تسمى هذه الأيونات بأيونات البيركبريتات ، ويسمى $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ حمض فوق ثنائي الكبريتيك ، ويسمى H_2SO_5 وحمض فوق أحادي الكبريتيك كما يعرف الأخير باسم حامض كارو Caro's acid .

يتضمن تركيب هذه المركبات وجود مجموعة البيروكسي Peroxy التي تتكون من ذرتين من الأكسجين متصلين ببعضهما برابطة تعاونية واحدة ولهذا فإن هذه المركبات تعتبر عوامل مؤكسدة قوية .

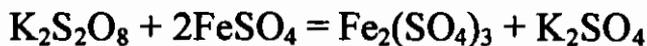
حامض فوق أحادي الكبريتيك



حامض فوق ثنائي الكبريتيك



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



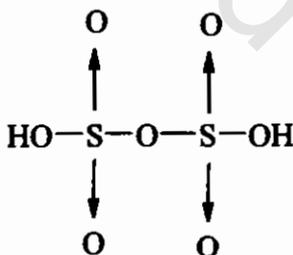
حامض البيروكبريتك $H_2S_2O_7$: Pyro Sulphuric acid

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

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

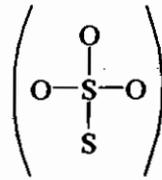


بالنسبة لتركيب حامض البيروكبريتك فيمكن تمثيله كالاتي :



حامض الثيوكبريتك $H_2S_2O_3$: Thio Sulphuric acid

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

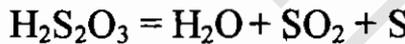


الثيوكبريتات

إن قدرة ذرة الكبريت على الإحلال محل ذرة الأكسجين ترجع إلى التشابه في التركيب الإلكتروني للذرتين . وتعتبر ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ من أهم أملاح حامض الثيوكبريتيك وذلك لأنها تستخدم في عمليات تبيض الأفلام الفوتوغرافية . يمكن تحضير هذا الملح كما هو مبين بالمعادلة الآتية :



يتبلور الملح الأخير حاملاً معه خمس جزئيات من الماء مكوناً $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ومن الملاحظ أنه عند إضافة حامض قوي إلى الثيوكبريتات سواء كانت في الحالة الصلبة أو في محلول مائي فإن ثاني أكسيد الكبريت يتصاعد ويترسب الكبريت . من الواضح أن النواتج الأخيرة تنشأ من تفكك حامض الثيوكبريتات الغير ثابت .



فوائد حامض الكبريتيك

يستخدم حامض الكبريتيك بكميات كبيرة في الصناعة :

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

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

كما يستخدم حامض الكبريتيك فى صناعة حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك بتفاعله مع أملاح الصوديوم لهذه الأحماض . كذلك تحضر كل الكبريتات بتفاعل الفلزات المختلفة مع حامض الكبريتيك .

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

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

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

6- يستعمل حامض الكبريتيك فى تحضير الأصباغ والبويات المختلفة كما يستخدم فى صناعة المفرقات فى تحضير الديناميت . وفى تحضير ثلاثى النيتروسليولوز T.N.T كما يستخدم فى مصانع الحرير الصناعى فى حمامات ترسيب الربيون .

الأسئلة

- 1- وضح مع الشرح كيف يمكن الحصول على الكبريت من المناجم ؟
- 2- بين الأشكال التآصلية للكبريت ؟ ثم بين استخداماته ؟
- 3- تكلم عن كبريتيد الهيدروجين وخواصه ؟
- 4- اشرح المركبات الأوكسجينية للكبريت ؟
- 5- بين كيف يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت ثم أشرح خواصه بالمعادلات ؟
- 6- أشرح طرق صناعة حمض الكبريتيك ؟
- 7- بين الخواص الكيميائية لحمض الكبريتيك ؟
- 8- تكلم عن أحماض فوق الكبريتيك ؟
- 9- أذكر فوائد حمض الكبريتيك ؟