

## الباب السابع عشر

### الكبريت و مركباته

#### الكبريت

ك<sub>٣</sub> = ١٢, ٦٤

#### تاريخه

الكبريت معروف من عهد قديم جداً ، وذكر « هوميرو » ( سنة ٩٠٠ قبل التاريخ الميلادى ) استعمال الكبريت فى التبخير . وكان يستعمله القدماء أيضاً فى تبييض الأنسجة وفى الطب وأشار ( لافوازيير ) سنة ١٧٧٧ بضرورة اعتباره كعنصر .

#### وجوده

يوجد الكبريت بكميات كبيرة فى المناطق البركانية فى صقليا ( ايطاليا ) وفى أمريكا ( لويزيانا وتكساس ) ويستخرج فى أمريكا نحو مليونى طن من الكبريت فى السنة ، أى ٨٠ ٪ من الكبريت المستخرج فى العالم ويكون الكبريت الايطالى مختلطاً بمواد مختلفة مثل الجبس ، والحجر الجيرى والطين وكبريتات الأسترنشيوم ، الخ .

ومركبات الكبريت كثيرة الأنتشار فى الطبيعة وأهمها:

- كبريتيد الحديد الطبيعى iron pyrites ( ح ك<sub>٣</sub> )
- الرصاص galena ( م ك<sub>٣</sub> )
- الخارصين blende ( خ ك<sub>٣</sub> )
- الأتيمون stibnite ( نت<sub>٣</sub> ك<sub>٣</sub> )
- النحاس والحديد chalcopyrite ( نح ح ك<sub>٣</sub> )

ويوجد كبريتيد الأيدروجين ضمن الغازات البركانية ، وفي بعض المياه المعدنية وكذا ثنائي أكسيد الكبريت . وتحتوى بعض الأنهار ( فى أمريكا ) على حامض كبريتيك .

ومن مركبات الكبريت الكثيرة الانتشار أيضا كبريتات المعادن المختلفة ، وأكثرها الجبس ( ك ك ب ا ، ٢ ب د ه ا )  
ويدخل الكبريت فى تركيب بعض المواد العضوية ، فيوجد فى البيض ، والبصل والثوم ، والخردل ، وفى النباتات عموما ، كما يوجد فى الشعر والصوف أيضا .

#### استخراج ونمضيره

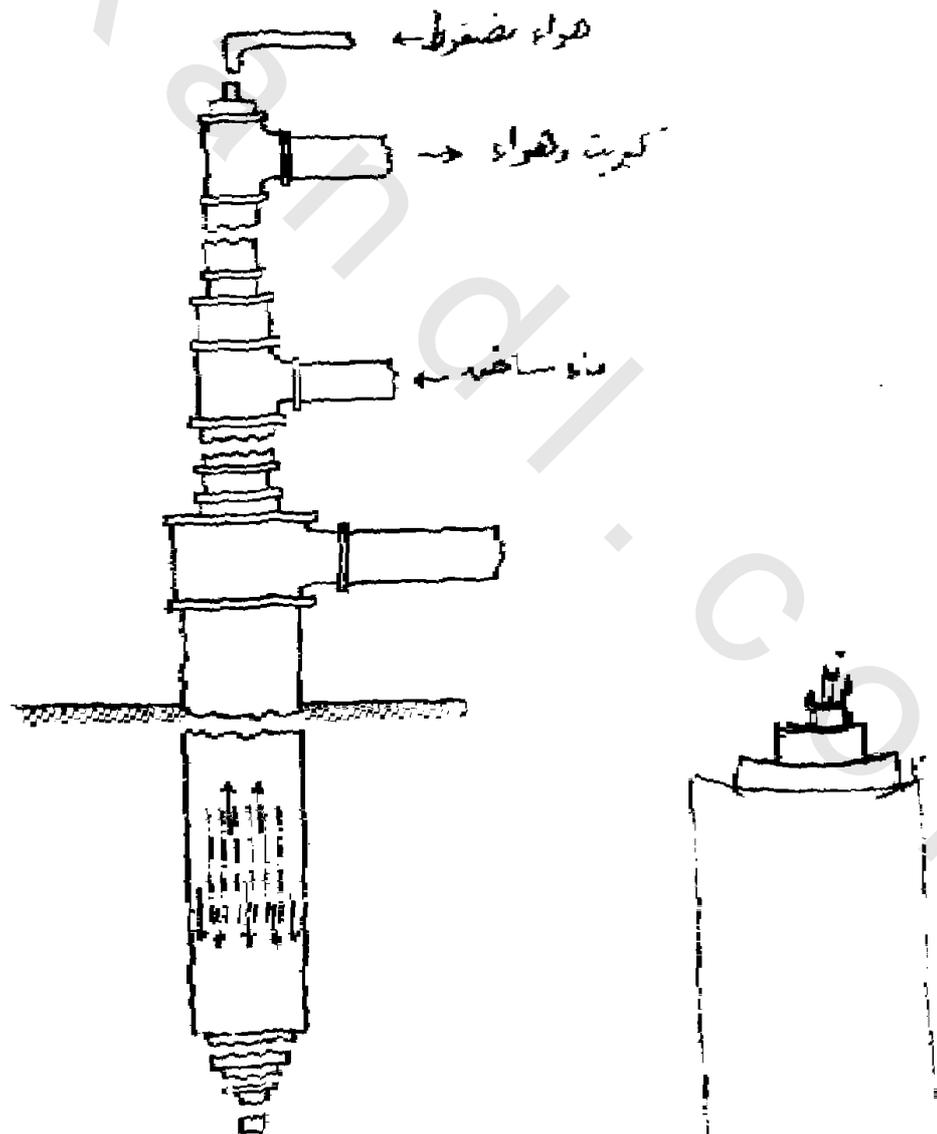
يحتوى الخام الطبيعى الذى يستخرج فى صقليا على نحو ٨ - ٢٥ ٪ من الكبريت ويفصل الكبريت من المواد الترابية والصخرية المختلطة به بالانصهار أو بالتقطير أو بالاذابة :-

( ١ ) استخراج الكبريت بالانصهار :- ينصهر الكبريت فى درجة حرارة لا تزيد كثيراً عن ١٠٠° فيسهل فصله من الشوائب العسرة الانصهار التى تكون به . والطريقة المستعملة فى صقليا هى طريقة الكلكارونى calcaroni فتعمل أكوام من الخام المستخرج على أرض منحدرة ( سفح الجبال ) ويكون الكوم محاطا ببناء ثابت من الطوب ، وبوضع الخام بداخله بحيث تكون الأجزاء الكبيرة فى أسفل الكوم وبحيث يترك فى وسطه مجرى تعمل كمدخنة لتساعد الأبخرة . وتوضع الأجزاء الناعمة من الخام بأعلى الكوم ويغشى بمواد ترابية ، ثم يشعل الكوم بواسطة أعشاب جافة مدهونة بالكبريت ترمى فى المجرى الوسطى ، فيحترق الكوم تدريجيا لعدم نفوذ الهواء اليه بسهولة . ويحترق جزء فقط من الكبريت مولداً حرارة تكفى لاصهار الجزء الباقى فيسيل إلى الجهة المنحدرة من الكوم . ثم تعمل فتحة فى تلك الجهة بالقرب من الأرض ويستقبل الكبريت المنصهر فى قوالب من الخشب .

وتستغرق العملية من ثلاثين إلى أربعين يوماً ، ويفقد فيها نحو ثلث الكبريت الموجود في الخام إذ يستهلك في الاحتراق . ورغم هذا فقد تعتبر طريقة الكلكاروني اقتصادية حيث لا تستلزم نقل الخام ولا وقوداً خاصاً . ويلاحظ أنه يتصاعد من هذه الأكوام كمية كبيرة من ثاني أكسيد الكبريت الذي يضر بالمزارع المجاورة ، فلا يسمح بتشغيلها إلا ستة شهور في السنة . ويوجد في بعض الجهات في صقلية أفران خاصة لاستخراج الكبريت بصفة مستمرة ولا يفقد فيها كثير من الكبريت كوقود ، وهي تسمى بأفران ( جل - Gill ) وتشبه مبدئياً أكوام ( الكلكاروني ) . ويتكون فرن ( جل ) من أربعة أفران اسطوانية الشكل مصنوعة من الطوب ذات قاعدة منحدرية . ويتصل كل فرن من أسفله بقمة الفرن الآخر بواسطة قنوات تسمح بمرور الغازات الساخنة التي تنتقل من فرن لآخر ، وتمر الغازات في الأفران من أعلى إلى أسفل . ويوجد بالقنوات محابس يمكن بواسطتها جعل كل فرن يصبح في أول السلسلة أي يكون هو الذي يسخن في الأول ويدخل فيه تيار الهواء اللازم للاحتراق . ويوجد بأعلى كل فرن مدخنة ذات محبس ، ويفتح هذا المحبس في الفرن الذي يكون في آخر السلسلة . وعند ما ينتهي أنصهار الكبريت في الفرن الأول يقفل المحبس الذي يوصله بالفرن الثاني ويفرغ بينما يستمر العمل في الثلاثة أفران الأخرى ، ثم يملأ ويوصل بالفرن الثالث حتى يصبح في نهاية السلسلة الخ .

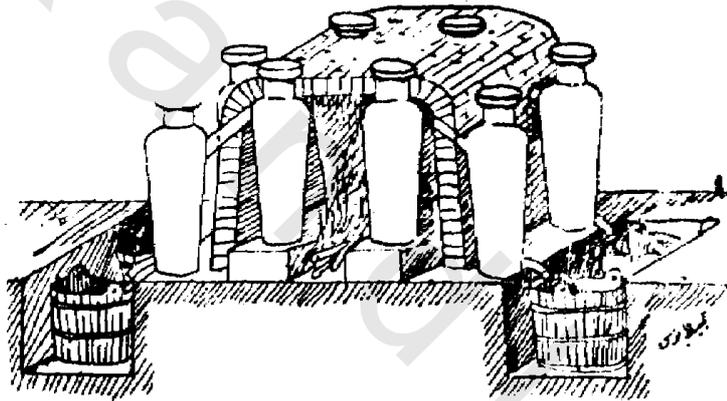
وأما في أمريكا ( لويزيانا ) فيوجد الكبريت في طبقات حجرية يبلغ سمكها نحو أربعين متراً مغطاة بالرمل والماء ، ففكر ( فراش - Frasch ) باصهار الكبريت وهو في مكانه بواسطة بخار الماء تحت ضغط للتمكن من استخراجها ، وتسمى الطريقة الآتية بطريقة ( فراش ) . فتعمل ثقوب في الأرض بواسطة محبس كما يعمل في استخراج البترول ، ويدخل في هذه الثقوب جهاز مكون من أربعة أنابيب أحداها بداخل الأخرى ويدفع في المسافة التي

ما بين الأنبوبة الخارجية والتي بداخلها تيار بخار الماء المضغوط بحيث ترتفع الحرارة إلى نحو  $165^{\circ}$ . فينصهر الكبريت ويرتفع بفعل الضغط في المسافة التي ما بين الأنبوبين الأوسطين (شكل ٢٥) إلى ارتفاع  $10$  م. ويحل الكبريت المنصهر يرتفع إلى مستوى الأرض يدفع تيار قوى من الهواء في الأنبوبة الداخلية فيكون مع الكبريت المنصهر مخلوطاً (مستحلب) خفيفاً يرتفع ويسيل إلى الخارج فيتجمد الكبريت.



(شكل ٢٥)

( ب ) استخراج الكبريت بالتقطير : - تحتوى الخامات التى يستخرج منها الكبريت أحياناً على مواد قطرانية تبقى مختلطة بالكبريت إذا استخرج منها بالأنصهار فيفضل تقطيرها . ويجرى ذلك فى أواني من الفخار يوضع فيها الخام ، وتتصل كل واحدة منها من أعلى بأنية مثلها فارغة يتكاثف فيها الكبريت ( Doppioni ) . ترتب الأواني التى بها الخام فى صفين فى فرن مستطيل يستعمل فيه الخشب كوقود ، وتكون الأواني الأخرى خارج الفرن فيتقطر الكبريت بسرعة ( شكل ٢٦ ) .



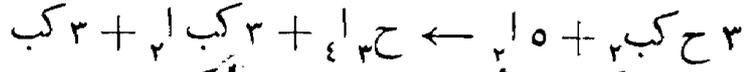
( شكل ٢٦ )

( ح ) استخراج الكبريت بالأذابة : - يستعمل كبريتيد الكربون لاستخراج الكبريت بالأذابة . ولكن هذه الطريقة ليست شائعة لما تسدعيه من أجهزة محكمة القفل لتلافي خطر اشتعال أبخرة كبريتيد الكربون .

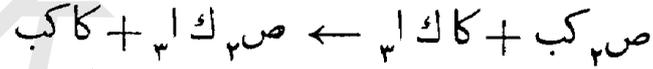
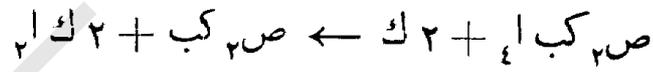
( د ) يمكن تحضير الكبريت من كبريتيد الحديد الطبيعى (بيريت الحديد) وكانت تستعمل هذه الطريقة فى الصناعة سابقاً ، ولكن يفضل الآن احراق الكبريتيد لتكوين ثانى أكسيد كبريت يستخدم فى صناعة حامض الكبريتيك فبتقطير كبريتيد الحديد الطبيعى فى معوجات من الفخار يتصاعد منها الكبريت : -



يمكن أيضاً تحميلص كبريتيد الحديد الطبيعي في أفران بحيث تكون كمية الهواء محدودة :

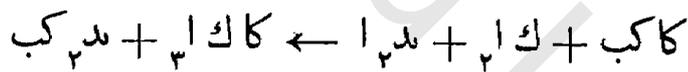


( ه ) يحضر الكبريت أيضاً من بواق مصانع كربونات الصوديوم التي تستعمل طريقة ( لى بلان - Leblanc ) ففي هذه المصانع تعامل كبريتات الصوديوم بالكربون وكربونات الكالسيوم :

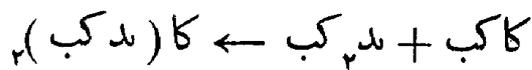


يعامل المزيج الناتج ( ص ك ا + ك ك ب ) بالماء لاستخراج كربونات الصوديوم وينتج كبريتيد الكالسيوم ، ومن كبريتيد الكالسيوم هذا يحضر الكبريت ( Chance claus process ) .

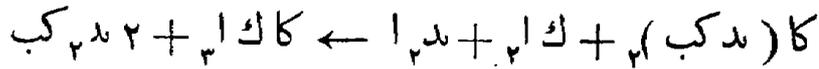
يمزج كبريتيد الكالسيوم بالماء ( على حالة تعليق ) ويمرر في المزيج تيار من ثاني أكسيد الكربون ، فيتكون كبريتيد أيدروجين :-



ويوضع كبريتيد الكالسيوم في خزائن عادة ويمرر كبريتيد الأيدروجين الناتج من الخزان الأول في الخزان الثاني :-

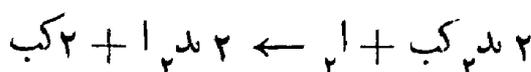


ثم يمرر ثاني أكسيد الكربون :-



وذلك لتركيز كبريتيد الأيدروجين في المخلوط الغازي .

ثم يمرر كبريتيد الأيدروجين مع تيار مناسب من الهواء على أكسيد الحديد المسخن فيتأكسد :-

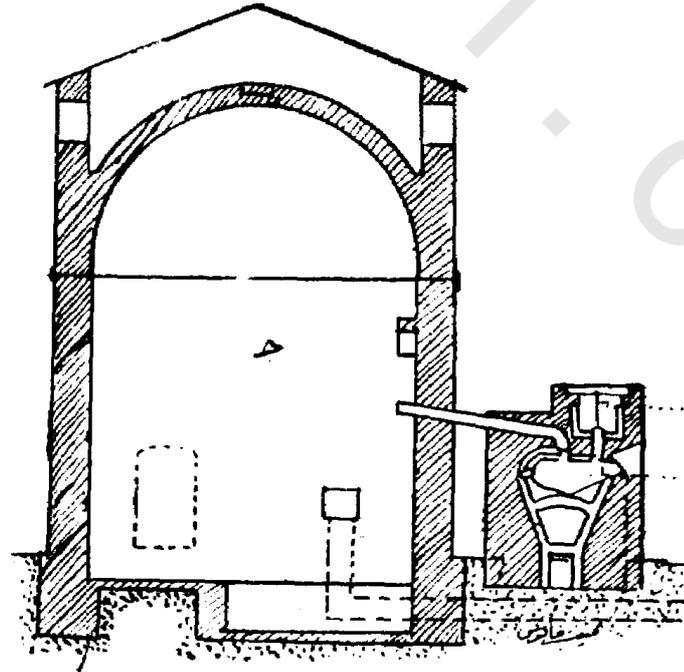


يعمل أكسيد الحديد كعامل ملامسة ، ويفسر التفاعل بأنه يحدث أولاً :-

ح<sub>٢</sub> ا<sub>١</sub> + ٣ بد<sub>٢</sub> كب ← ح<sub>٢</sub> كب + ٣ بد<sub>١</sub> ا<sub>١</sub>  
ثم ح<sub>٢</sub> كب + ٣ ا<sub>١</sub> ← ٢ ح<sub>٢</sub> ا<sub>١</sub> + ٣ كب  
ويحتمل أيضا أن كمية من كبريتيد الأيدروجين تتأكسد إلى ثاني أكسيد  
كبريت ثم يتفاعل هذا مع كبريتيد الأيدروجين الباقي :-  
٢ بد<sub>١</sub> كب + ا<sub>١</sub> ← ٢ بد<sub>١</sub> ا<sub>١</sub> + ٢ كب  
ويكون الكبريت المحضر بهذه الطريقة نقيا .

### نمحيى الكبريت

يحتوى الكبريت المستخرج بالطرق المختلفة على شوائب مختلفة تراوح نسبتها بين ٣ ، ٤ ٪ فينقى بالتقطير . يصهر الكبريت ( شكل ٢٧ ) فى وعاء من الحديد ( ١ ) ويسيل منه إلى المعوجة ( ب ) التى تسخن على درجة حرارة أعلى من درجة غليانه ، فتمر أبخرته إلى الحجره ( ح ) المبنية بالطوب ويتكاثف فيها على هيئة ( زهر الكبريت ) مادامت حرارة الحجره غير مرتفعة ويجمع ، وأما إذا



( شكل ٢٧ )

أريدا الحصول على (كبريت عامود) فيترك زهر الكبريت في الحجرة إلى أن تسخن جدرانها فيسيل الكبريت ويصب من قاع الحجرة في قوالب اسطوانية الشكل (مع ملاحظة عدم تعريضه للجو لمنع اشتعاله).

### أشكال التآصلية

يوجد الكبريت في أشكال تآصلية مختلفة تتحول بسهولة إلى بعضها البعض ، ولذا تختلف درجة الانصهار في عينات الكبريت المختلفة إذ يكون كل منها مكونا من نسب مختلفة من أشكال الكبريت التآصلية .  
ومن الأشكال المتآصلة للكبريت ، أشكال بلورية وغير بلورية ، فن الأشكال البلورية :-

### (أ) الكبريت المعيني

وهو الكبريت المتبلور ( بلورات ثمانية ) الذي يوجد في الطبيعة ، كما أن معظم زهر الكبريت مكون منه . ويتكون الكبريت المعيني rhombic or a - sulphur أيضاً بقبخير محلول من الكبريت في كبريتيد الكربون كثافته ٢,٠٦ ، درجة أنصهاره ١١٢,٨ ، وهو عديم الذوبان في الماء ، قليل الذوبان جدا في الكحول والأثير ، يذوب في كبريتيد الكربون وفي كلوريد الكبريت (ك٢ كل٢) وفي البترول الساخن . ويعتبر الكبريت المعيني هو الحالة الثابتة للكبريت في الحرارة الاعتيادية والتي تتحول إليها الحالات الأخرى تدريجيا . .

### (ب) الكبريت المنشوري

يتكون الكبريت المنشوري monoclinic or b-sulphur بأصهار الكبريت وتركه للتبلور . فيوضع الكبريت في بودقة ويسخن بلطف على حمام رملي حتى ينصهر ، ثم يترك ليبرد تدريجيا حتى تتكون قشرة صلبة على سطحه ،

ويعمل ثقبان في هذه القشرة ويصب باقى الكبريت المنصهر ، فتكون جدران البودقة حينئذ مغطاة ببلورات أبرية من الكبريت المنشورى . وإذا سخنت بلورات من الكبريت المعينى على درجة أعلى من ٩٦° ( يحسن التسخين لغاية درجة ١١٠° ) فإنها تتحول إلى بلورات صغيرة من الكبريت المنشورى ، ويكون التحول من نوع إلى آخر عكسيا :-

كبريت معينى  $\longleftrightarrow$  كبريت منشورى

أى أن الكبريت المعينى هو النوع الثابت فى حرارة أقل من درجة ٩٦° ، والمنشورى هو الثابت فى حرارة أعلى من ٩٦° . وتسمى درجة الحرارة هذه بنقطة التحول transition point للكبريت . وفى نقطة التحول يكون النوعان المعينى والمنشورى فى حالة اتزان .

وينصهر الكبريت المنشورى عند تسخينه بسرعة فى درجة ١١٩,٢٥° ، وكثافته ١,٩٦ ، وهو عديم الذوبان فى الماء وينوب فى كبريتيد الكربون . ومن الأشكال الغير بلورية :-

### ( ح ) الكبريت المطاط

يتكون الكبريت المطاط plastic or c-sulphur بتسخين الكبريت العادى لدرجة ١٧٠° أو أكثر ( حتى الغليان ) وتبريده فجأة بصبه فى الماء البارد ، فيتجمد على هيئة خيوط ليفية شفافة مرنة القوام ، وهو عديم الذوبان فى كبريتيد الكربون ، وكثافته ١,٩٢ .

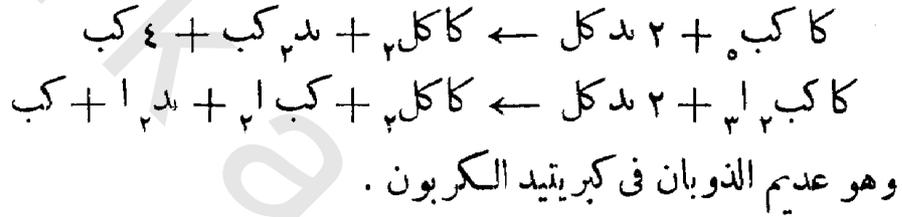
بتسخين الكبريت العادى على درجة أقل من ١٥٥° ، فإن تبريده الفجائى لا ينتج كبريتا مطاطا بل بلورات من الكبريت المنشورى . ويلاحظ أيضا أن الكبريت النقى الخالى من الشوائب ومن آثار من ثانى أكسيد الكبريت لا يصلح فى تكوين الكبريت المطاط .

( و ) يتحول الكبريت المطاط بعد مضى بضعة أيام إلى مادة صلبة هشة

مكونة جزئياً من بلورات من الكبريت المعيني وجزئياً من نوع آخر من الكبريت العديم الشكل البلوري ، وهذا عديم الذوبان في كبريتيد الكربون أيضاً .

### ( هـ ) الكبريت المرسب أو لبن الكبريت

وهو الذي يتكون في التفاعلات الكيميائية عند تحلل الثيوكبريتات أو الكبريتيدات العديدة الكبريت :-



### ( و ) الكبريت الغروي

يتكون مع الكبريت المرسب ويمكن تحضيره بمعاملة محلول ( ٣ س ) من ثيوكبريتات الصوديوم بحامض الكبريتيك المركز بنسبة ٣ : ١ ، ويتكون أيضاً أثناء أمرار كبريتيد الأيدروجين في محلول من ثاني أكسيد الكبريت .  
وفي الكبريت السائل يوجد أيضاً شكلان مختلفان  $S_u$  &  $S_y$  يكونان في حالة إتران بحسب درجة الحرارة .

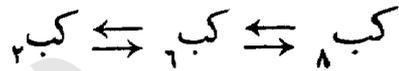
### مراجع

الكبريت جسم صلب ، ذو لون أصفر ليموني عديم الرائحة والطعم ، كثافته المتوسطة ٢ ، وينصهر في درجة حرارة تختلف باختلاف أنواعه الأصلية ، وهي تكون عادة بين ١١٣° و ١٢٠° . وعندما ينصهر الكبريت يتحول إلى سائل ذي لون أصفر فاتح وقوام زيتي ، و برفع الحرارة تدريجياً يصبح ثخين القوام وأحمر برتقالي اللون في درجة ١٨٠° - ١٩٠° ، ويسود لونه في درجة ٢٣٠° ، وتقل لزوجة السائل بارتفاع الحرارة أكثر من ذلك ولكن لا يتغير لونه إلى أن يغلي في درجة ٤٤٤° . وبالتبريد التدريجي يسلك الخطوات

المذكورة نفسها في الترتيب المنعكس . وأما إذا برد فجأة بصبه في الماء البارد فيتحول إلى مادة مرنة كالمطاط .

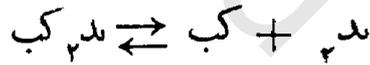
يختلف لون أبخرة الكبريت أيضا باختلاف الحرارة ، فتكون برتقالية اللون في درجة غليان الكبريت ، حمراء في درجة ٥٠٠° ويصبح لونها فاتحا بعد ذلك .

يستدل من كثافة البخار أن جزيء الكبريت يكون ( ك<sub>٨</sub> ) في درجة ٦٠٠ . وأنه ينحل بارتفاع الحرارة :-



لا يذوب الكبريت في الماء ، ولكنه يذوب في البترول وفي كبريتيد الكريون . وهو موصل رديء للحرارة .

يتحد الكبريت مباشرة بالعناصر ، فيكون مع الأيدروجين بتسخينهما في درجة ٤٤٠° كبريتيد ايدروجين :-



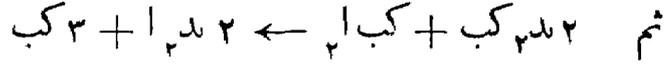
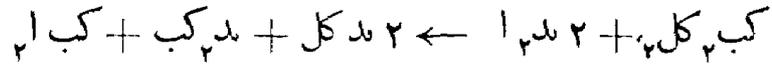
ويشتعل الكبريت في الفلور مكوناً سادس فلوريد الكبريت ( ك<sub>٦</sub> فل ) وهو مركب عديم التفاعل تقريبا كالنتروجين ، بل يتحلل بالصوديوم المنصهر :-



ويتحد الكبريت بالكلور في الحرارة الاعتيادية مكونا سائلا يحمر اللون وهو مخلوط من جملة كلوريدات كبريت ( ك<sub>٢</sub> كل ، ك<sub>٣</sub> كل ، . . . . ) .

أول كلوريد الكبريت :- يحضر أول كلوريد الكبريت ( ك<sub>٢</sub> كل ) بأمرار كلور جاف على كبريت منصهر في معوجة ، واستقبال المتقطر في دورق محاط بمزيج مبرد . ثم يعامل السائل المتقطر ( الأحمر اللون ) بكمية من مسحوق الكبريت ويقطر مرة ثانية فيتحصل على أول كلوريد الكبريت .

وهو سائل أصفر اللون يتحلل مائيا يبطه :-

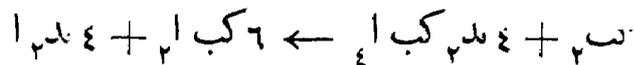


وهو يذوب الكبريت بسهولة (٦٦٪) ويذوب البود وكثيراً من المواد العضوية. وبمعالته بالكلور ينتج (ك ب كل ٤)

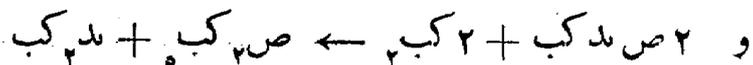
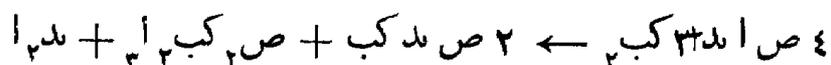
ويحترق الكبريت في الأكسجين الجاف أو الهواء بلهب أزرق مكوناً ثاني أكسيد الكبريت ونسبة ضعيفة من ثالث أكسيد الكبريت. ويتحد الكربون المسخن للاحمرار بأبخرة الكبريت مكوناً كبريتيد كربون.

لا يؤثر الكبريت الجاف على الفلزات في الحرارة الاعتيادية ولكنه يتحد بها بالتسخين، وقد يولد التفاعل حرارة وضوءاً فإذا أدخل الصوديوم المنصهر في جو من بخار الكبريت فإنه يشتعل بشدة ويولد حرارة تكفي لثقب الملعقة التي يكون عليها. وتشتعل برادة النحاس باسقاطها في دورق به كبريت في حالة غليان. ويتفاعل الكبريت مع بعض الفلزات في الدرجة الاعتيادية إذا كان رطباً، فإذا بلل مخلوط من زهر الكبريت وبرادة الحديد يتولد من تفاعلها حرارة كافية لتساعد كمية كبيرة من بخار الماء.

يختزل الكبريت بعض المركبات الأكسجينية؛ فإنه يتأكسد إلى ثاني أكسيد الكبريت بتسخينه مع حامض الكبريتيك المركز (٤٠٠°):-



ويتأكسد إلى حامض الكبريتيك بتسخينه مع حامض النتريك. وتسخين الكبريت مع محاليل القلويات يتكون مخلوط من ثيوكبريتاتات، وكبريتيدات ايدروجينية، وكبريتيدات عديدة الكبريت:-



### استعماره

يحول الكبريت الخام إلى ثنائي أكسيد الكبريت ويصنع منه حامض كبريتيك . ويستعمل الكبريت الخام أيضا في تحضير كبريتيد الكربون .  
وأما الكبريت الممحص فيستعمل في صناعة البارود ، ويضاف إلى المطاط بنسبة ١ - ٢ ٪ أثناء صناعته لكي يكسبه مرونة لا تفقد بتغير الحرارة ( vulcanisation ) ويستعمل الكبريت بكثرة لمقاومة الأمراض الفطرية وخصوصا أمراض الكرم ( oidium ) ، ولزهر الكبريت والكبريت المرسب استعمالا في الطب .

### كبريتيد الأيدروجين

د.م ك ب = ٣٤,٠٧٦

### وجوده

يوجد كبريتيد الأيدروجين في بعض المياه المعدنية الكبريتية على حالة انفراد ، وتحتوى بعض المياه على كبريتيدات فيتصاعد منها كبريتيد الأيدروجين بتأثير ثنائي أكسيد الكربون الموجود في الجو . يتكون كبريتيد الأيدروجين عند تحلل المواد العضوية التي تحتوى على كبريت كالبيض والمواد البرازية ، وهو يوجد أيضاً ضمن الغازات التي تتصاعد من الأرض في الجهات البركانية .

(١) يحضر كبريتيد الأيدروجين في المعمل بمعاملة كبريتيد الحديدوز بحامض الأيدروكلوريك المخفف :-

ح ك ب + ٢ د كل ← ح كل + د.م ب

وتجرى العملية في جهاز ( ك ب ) لكي يمكن إيقاف التفاعل بحسب الارادة . ( يمكن جمع كبريتيد الأيدروجين فوق الماء الساخن ) .

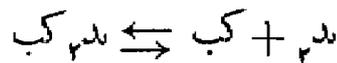
ويتحصل على كبريتيد الحديدوز بإسقاط مخلوط من برادة الحديد وزهر الكبريت ( بنسبة مناسبة ) في بودقة مسخنة للاحمرار ، وعند الانصهار تصب المادة على صفايح فتتجمد ، ويكون بها دائما قليل من الحديد على حالة إنفراد. لا يكون كبريتيد الأيدروجين المحضر بهذه الكيفية نقيا ، إذ يكون به غاز الأيدروجين الناتج من تأثير الحامض في الحديد المنفرد الموجود في الكبريتيد ، ولكنه يصلح في التفاعلات العادية التي يستعمل من أجلها (التحليل الوصفي) (٢) يحضر كبريتيد الأيدروجين النقي بتسخين كبريتيد الأنتيمون مع حامض الأيدروكلوريك المركز تسخيننا هينا :-



ويمر الغاز الناتج في محلول من كبريتيد الأيدروجين أو من كبريتيد النابثيوم ليجز ما يحمله الغاز من آثار حامض الأيدروكلوريك ، ثم يجفف بامزازه على كلوريد الكالسيوم أو خامس أكسيد الفوسفور ، ويجمع فوق الزئبق .

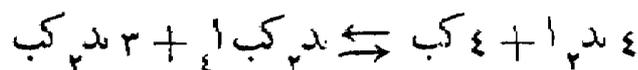
لا يمكن تجفيف كبريتيد الأيدروجين بواسطة حامض الكبريتيك المركز الذي يمتزله ، ولا بواسطة البوتاس الكاوية التي تمتصه .

(٣) يتكون كبريتيد الأيدروجين بالاتحاد المباشر لعناصره ، فإذا أمر تيار من الأيدروجين على قليل من الكبريت في حالة غليان يتكون نسبة قليلة من كبريتيد الأيدروجين :-



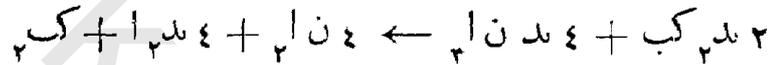
ويكون التفاعل كاملا باستعمال عامل ملامسة (قطع من حجر الخفاف) والتسخين على درجة ٦٠٠°

(٤) يتكون كبريتيد الأيدروجين بغليان الماء مع الكبريت :-



وعموما يحضر كبريتيد الأيدروجين بتحليل الكبريتيدات بالأحماض .  
وتكون الكبريتيدات طبيعية أو محضرة صناعيا ، فمن الكبريتيدات الصناعية،  
يستعمل في العادة كبريتيد الحديدوز لخص ثمنه . وأما الكبريتيدات الطبيعية،  
فإنها لا تتأثر بسهولة بالأحماض ما عدا كبريتيد الأنتيمون .

وأما الأحماض ، فلا يصلح بعضها في تحضير كبريتيد الأيدروجين ،  
كحماض النتريك لأنه يختزل :-



ويصلح حامض الكبريتيك للكبريتيدات التي تؤثر فيها الأحماض المخففة  
فيتجنب استعماله مع الكبريتيدات التي لا تتحلل إلا بالتسخين مع الأحماض  
المركزة لأن كبريتيد الأيدروجين المتكون يختزل في هذه الحالة حامض  
الكبريتيك مكونا ثاني أكسيد كبريت وكبريت .

ويمكن استعمال حامض الأيدروكلوريك المخفف أو المركز في جميع  
الأحوال .

### خواصه

كبريتيد الأيدروجين غاز عديم اللون ، ذو رائحة كريهة تشبه رائحة البيض  
المتعفن ، سام ، حلو الطعم نوعا ؛ كثافته ١,١٩١ ، يمكن إسالته في الدرجة  
الاعتيادية تحت ضغط ١٦ جوآ ، ويغلي الغاز المسال في درجة -٦١,٦ تحت  
ضغط ١٦ جوآ بالتبريد ( درجة الانصهار - ٥٨,٦ ) .

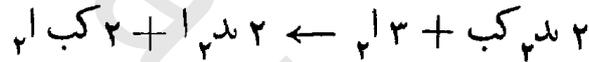
يذوب كبريتيد الأيدروجين بقلّة في الماء ، فيذيب الحجم الواحد من الماء  
٤,٣٧ حجم منه في درجة صفر ، ويمكن طرد الغاز كلية بالغليان ؛ وهو يذوب  
بقلة في الكحول ، ينحل بالحرارة أو بتأثير شرارات كهربائية إلى ايدروجين  
وكبريت (  $\rightleftharpoons$  ) .

يؤثر كبريتيد الأيدروجين في عدد كبير من العناصر : - فإنه يتفاعل مع الكلور والبروم سواء كان في الحالة الغازية أو على هيئة محلول :-



وأما اليود فإنه لا يؤثر فيه إلا في وجود الماء .

( يستعمل هذا التفاعل في تقدير الكبريت في المياه المعدنية الكبريتية ) .  
لا يؤثر الأوكسجين أو الهواء الجافين في كبريتيد الأيدروجين الجاف في الحرارة الاعتيادية ، ولكن بالتسخين ( تعريض جسم ساخن للمخلوط ) يشتعل كبريتيد الأيدروجين بلهب أزرق :



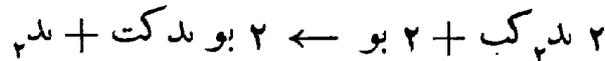
وإذا كانت كمية الأوكسجين غير كافية ، باشعال الغاز مثلا في مخبر ضيق ، فيتكون كبريت :-



ويتحد كبريتيد الأيدروجين بالأوكسجين في الدرجة الاعتيادية بوجود الرطوبة مكونا ماء وكبريتا ، ولذا تتعكر محاليل الغاز بتعريضها للجو ( وإذا أريد منع حدوث التعكير يضاف الجليسرين إلى المحلول المشبع بكبريتيد الأيدروجين بنسبة ٢ : ٥٠ ) .

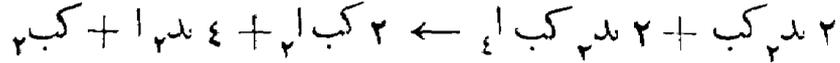
وفي حالة وجود أجسام مسامية والرطوبة ، يتحد كبريتيد الأيدروجين بالأوكسجين والماء ويكون حامض كبريتيك ، وينسب إلى ذلك سرعة فناء الأنسجة ( القوط وغيرها ) التي تستعمل في حمامات المياه الكبريتية .

يؤثر كبريتيد الأيدروجين في الفلزات ما عدا الذهب والبلاتين ، فيكون مع المعادن القلوية كبريتيدات ايدروجينية :-

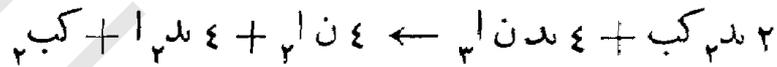


ويؤثر في الخارصين . والنحاس ، والقصدير حتى في الحرارة الاعتيادية ، وأما الفضة و الزئبق فلا يؤثر فيهما إلا بالتسخين ( ٥٠٠° ) .

يخزل كبريتيد الايدروجين عددا كبيرا من المركبات الاكسيجينية، فيؤثر في حامض الكبريتيك المركز في الدرجة الاعتيادية ، بسرعة أكبر بالنسخين :-



ويشتعل كبريتيد الايدروجين إذا صب فيه قليل من حامض النتريك المتبخر :-



وأما مع حامض النتريك المخفف نوعا فلا يحدث اشتعال ويكون الناتج حامض كبريتيك ، وكبريت ، وأمونيا ، وأكاسيد نتروجين .

تمتص محاليل القلويات الكاوية كبريتيد الايدروجين :-



بأمرار ( بد ك ) في محلول من الصودا الكاوية حتى يبطل امتصاصه يتكون ( ص بد ك ) ، فاذا عومل المحلول بكمية من الصودا الكاوية مساوية للكمية التي استعملت في الأصل يتكون ( ص ك ) .

يؤثر كبريتيد الايدروجين في كثير من الأملاح المعدنية ، فيرسب الفلزات من محاليل أملاحها على هيئة كبريتيدات ، يختلف لونها باختلاف الفلز ، ويستفاد من هذه الخاصة في التحليل الوصفي لكشف الاصول القاعدية للاملاح .

يرسب عدد كبير من الكبريتيدات بواسطة ( بد ك ) في المحاليل الحمضية بحامض الايدروكلوريك :-

فتكون كبريتيدات النحاس ، والرصاص ، والزنبيق ، والبرموت سوداء للون ( البرموت بني مسود ) وتكون كبريتيدات الكاديوم ، والقصديريك الزرنيخ صفراء ، وأما كبريتيد الانتيمون فلونه أحمر برتقالي .

وفي بعض الأحوال لا ترسب الكبريتيدات إلا في وسط قلوى . فترسب بواسطة كبريتيد الأمونيوم ، أو تعامل محاليلها بكلوريد الأمونيوم والأمونيا قبل أمرار كبريتيد الأيدروجين فيها :-

كبريتيد الخارصين أبيض اللون ، وكبريتيد المنجنيز وردي اللون ، وكبريتيدات النيكل والكوبلت والحديد سوداء اللون .

ويعتبر كبريتيد الأيدروجين حامضاً ضعيفاً ، ففي محلول ١,٠ س منه تكون نسبة التاين إلى (  $\text{H}^+$  ) و (  $\text{S}^{2-}$  ) تساوى ٠,٠٩٥ ٪ . ويختبر له بواسطة ورقة مبللة بمخلات الرصاص قنسود .

لا تذوب الكبريتيدات في الماء ماعدا كبريتيدات المعادن القلوية ومعادن الأراضي القلوية .

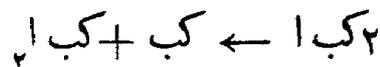
#### استعمالات

يستخدم كبريتيد الأيدروجين في المعامل في التحليل الوصفي للأملاح المعدنية .

### أكاسيد الكبريت وأحماضه الأكسيجينيه

يكون الكبريت مع الأكسجين أكاسيد مختلفة :-

(١) أول أكسيد الكبريت (ك١) : وهو غاز يتكون بفعل التفريغ الكهربائي في مزيج من ثاني أكسيد الكبريت وبخار الكبريت تحت ضغط منخفض ( ١٠ ملليمترات ) وهو يتحلل في درجة ١٠٠° :



(ب) (ك٢) sulphur sesquioxide - وهو يناسب حامض تحت الكبريتوز .

(ج) (ك٣) - ويتكون بمعاملة ثالث أكسيد الكبريت المنصهر يزهر الكبريت في درجة ١٠°

(ح) ثاني أكسيد الكبريت sulphur dioxide (كب ٢) ، وهو أندريد حامض الكبريتوز (بد ٢ كب ٢) .

(د) ثالث أكسيد الكبريت sulphur trioxide (كب ٣) : وهو أندريد حامض الكبريتيك (بد ٢ كب ٤) .

(هـ) (كب ٤) sulphur tetroxide و (كب ٧) sulphur heptoxide وهما غير معروفين تماما .

وأحماض الكبريت الأوكسيجينية هي :-

(أ) حامض تحت الكبريتوز hydrosulphuric or hyposulphurous acid (بد ٢ كب ٤) ، أو حامض الأيدروكبريتيك : وهو مشتق من (كب ٢) .

(ب) حامض الكبريتوز sulphurous acid (بد ٢ كب ٢) : وهو مشتق من (كب ٢) .

(ج) حامض الكبريتيك sulphuric acid (بد ٢ كب ٤) : وهو مشتق من (كب ٢) .

(د) حامض الثيوكبريتيك thiosulphuric acid (بد ٢ كب ٣) .

(هـ) حامض البيروكبريتيك pyrosulphuric acid (بد ٢ كب ٧) .

(و) حامض فوق الكبريتيك الثنائي perdisulphuric acid (بد ٢ كب ٨) وهو مشتق من (كب ٢) .

(ز) حامض فوق الكبريتيك الأحادي permonosulphuric acid (بد ٢ كب ٨) : وهو مشتق من (كب ٤) .

(ح) الأحماض الثيونية :-

الحامض الثيونى الثانى dithionic acid (بد ٢ كب ٦)

الثالث trithionic acid (بد ٢ كب ٦)

الرابع tetrathionic acid (بد ٢ كب ٤)

الحامض الثيوني الخامس pentathionic acid (٥ ك ب ١)

السادس hexathionic acid (٦ ك ب ١)

ثاني أكسيد الكبريت او اندريد الكبريتوز

( ك ب ١ ) = ٦٤,٠٦

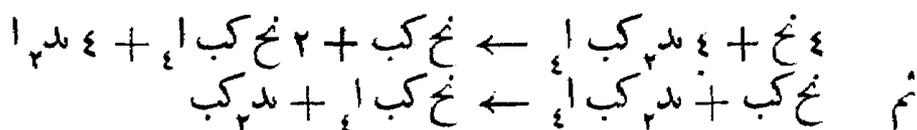
تاريخه

إن ثاني أكسيد الكبريت معروف من عهد قديم جداً حيث كان يستعمل في تنظيف الملابس . وحضر (بريستلي) سنة ١٧٧٤ الغاز النقي بتسخين حامض الكبريتيك المركز مع الزئبق ، وأثبت ( لافوازيير ) تركيبه سنة ١٧٧٧ . وهو وجد ضمن الغازات التي تتصاعد من البراكين .

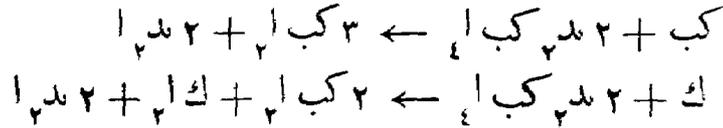
تحضير ثاني أكسيد الكبريت

تحضيره في المعمل

يحضر ثاني أكسيد الكبريت في المعمل باحتزال حامض الكبريتيك بتسخينه مع بعض الفلزات أو اللافلزات . ويختار من الفلزات تلك التي لا تؤثر فيها الأحماض المخففة كالنحاس ، والزئبق (والفضة) ويجمع الغاز الناتج فوق الزئبق .  
نح + ٢ ك ب ١ ← نح ك ب ١ + ٢ ك ب ١ + ٢ ك ب ١  
٢ ف + ٢ ك ب ١ ← ٢ ف ك ب ١ + ٢ ك ب ١ + ٢ ك ب ١  
ويكون التفاعل مع الزئبق منتظماً جداً وينتج غازاً نقياً ، وأما مع النحاس فيحسن إيقاف التسخين بمجرد ابتداء تصاعد الغاز منعا للفوران .  
ينسب الفوران لتكوين كمية من كبريتيد الايدروجين ، وذلك لحدوث تفاعلات عرضية :-



ومن اللافلزات يستعمل عادة الكبريت أو الكربون :-



#### تضميره في الصناعة

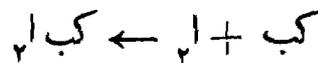
ويحضر ثاني أكسيد الكبريت المسال في الصناعة باختزال حامض الكبريتيك بالكبريت ، فيسخن الكبريت في معوجة من الحديد الزهر في درجة ٤٠٠° ، ويصب عليه حامض الكبريتيك تدريجياً كما في طريقة ( بيكتيه - Pictet ) .

وتحضر محاليل من ثاني أكسيد الكبريت في الصناعة باختزال حامض الكبريتيك بالكربون ، فيذوب ثاني أكسيد الكبريت في الماء ، وأما ثاني أكسيد الكربون فهو يبقى ( لكثافته المرتفعة بالنسبة للهواء ) على سطح المحلول ويمنع تأكسده بالهواء الجوى .

ويحضر ثاني أكسيد الكبريت بكميات كبيرة في الصناعة بتحميص بعض الكبريتيدات الطبيعية ، فيتحول كبريتها إلى ثاني أكسيد كبريت والفلز الذى بها إلى أكسيد . والكبريتيد الأكثر استعمالاً هو كبريتيد الحديد الطبيعى ( ح ك ب ٢ ) :-



لا تستعمل هذه الطريقة إلا إذا لم يكن هناك مانع من وجود غازى الأوكسيجين والنتروجين مختلطين بثانى أكسيد الكبريت ؛ كما في حالة استعمال الغاز الناتج في صناعة حامض الكبريتيك أو في عمليات التطهير والتبييض . ويتكون ثاني أكسيد الكبريت باحراق الكبريت في الهواء الجوى :-



وعند تسخين الكبريت ينصهر ويشعل بلهب ضعيف ( ٢٣٠° ) يكاد

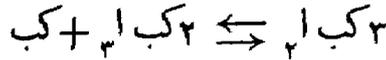
يكون غير ظاهر ، وهو لهب أبخرة الكبريت ، وبارتفاع الحرارة ( ٣٦٣ ° )  
يحترق الكبريت بلهب أزرق مكوناً ( ك ب م ) وقليلاً من ( ك ب م )  
( يلاحظ أنه باحتراق الكبريت في حجم معين من الأوكسيجين أو من  
الهواء لا يحدث تغير محسوس في الحجم ؛ لأن كل حجم واحد من الأوكسيجين  
يكون حجماً واحداً من ثاني أكسيد الكبريت ) .

#### خواصه

ثاني أكسيد الكبريت غاز عديم اللون ، ذو رائحة خانقة ، سام ، كثافته  
٢,٦٤ بالنسبة للهواء الجوي ، فيمكن جمعه بازاحة الهواء كجميع الغازات  
الثقيلة . وهو سهل الاسالة ، فيسيل في درجة ١٥ ° تحت ضغط ٢,٥ جو ،  
( ويمكن الحصول على ثاني أكسيد الكبريت المسال بأمرار الغاز في حلزون  
محاط بمزيج مبرد من الثلج والملح ) . ودرجة غليان السائل - ١٠ ° ، ويتجمد  
السائل عند تبخره بسرعة مكوناً مادة ثلجية تنصهر في درجة - ٧٢,٧ ° ( فيستعمل  
ثاني أكسيد الكبريت المسال للحصول على حرارة منخفضة ) . كثافة الغاز  
المسال ١,٤٣٤ في درجة صفر وهو يذوب الكبريت ، واليود ، والفوسفور ،  
والراتنجات وبعض الأملاح .

يذوب ثاني أكسيد الكبريت في الماء بسهولة ، فيذيب الحجم الواحد من  
الماء ٨٠ حجماً من الغاز في درجة صفر ، و ٥٠ حجماً في درجة ١٥ ° . ومحلوله  
يحمر عباد الشمس ويكون به في الغالب حامض كبريتوز ( بد م ك ب م ) وهو  
حامض غير ثابت لم يمكن عزله . وبغليان المحلول يتطاير ثاني أكسيد الكبريت  
وأما بتبريده فتكون بلورات من ( ك ب م ، ٧ بد م ) . ويعتبر حامض  
الكبريتوز حامضاً ثنائياً القاعدية ، ويشق منه نوعان من الأملاح :  
الكبريتينات المتعادلة والكبريتينات الحامضية ( مثل ص م ك ب م و ص بد م ك ب م )  
يقاوم ثاني أكسيد الكبريت فعل الحرارة ؛ ولكنه ينحل جزئياً في

حرارة مرتفعة جداً ( سانت كلير ديفيل - Sainte-Claire Deville ) ، أو بتأثير الشرر الكهربائي :-

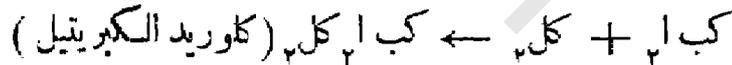


وهو ينحل أيضا بتأثير ضوء الشمس المباشر ، فبتوجيه شعاع شمسي على أنبوبة طويلة مملوءة بثاني أكسيد الكبريت ، يتكون بها سحب أبيض وهو عبارة عن الجزيئات الصلبة الدقيقة من ثالث أكسيد الكبريت والكبريت . يتفاعل مع الايدروجين في حرارة مرتفعة ، فيأمرار مخلوط من الغازين في أنبوبة من الصيني مسخنة للأحمرار ، يتكون كبريت وماء :-

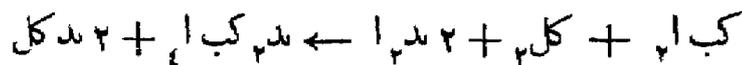


ويكون مع الايدروجين الناشئ كبريتيد ايدروجين ( بدون تسخين ) ، ويثبت ذلك بادخال كمية من محلول ثاني أكسيد الكبريت ( أو كبريتيت ) في جهاز تحضير الايدروجين ، ثم تعرض ورقة مبللة بخلات الرصاص للغاز المتصاعد قن سود .

يتحد ثاني أكسيد الكبريت بالكلور الجاف بتأثير ضوء الشمس :-



وكلوريد الكبريتيل sulphuryl chloride سائل عديم اللون ، متبخر يتحلل بتأثير الماء مكوناً حامض الكبريتيك والاييدروكلوريك ، ويتكون هذان الحامضان مباشرة إذا كانت الغازات المتفاعلة غير جافة ، حتى بدون وجود الضوء :-



لا يتحد ثاني أكسيد الكبريت بالاكسيجين في حالة عدم وجود رطوبة حتى في حرارة مرتفعة ، ويحدث التفاعل بالتسخين في وجود عامل ملامسة ( اسود البلاطين ) ، أو بدون تسخين في وجود الماء . ولهذا السبب يكون

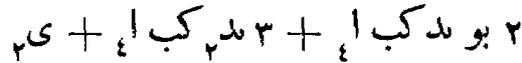
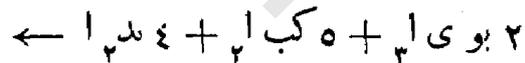
بمحاليل حامض الكبريتوز كمية من حامض الكبريتيك عندما يصل اليها الهواء (ويمكن حفظ هذه المحاليل من التأكسد باضافة قليل من الجليسرين أو الفينول أو كلوريد القصديروز إليها).

يؤثر ثاني أكسيد الكبريت في بعض الفلزات بالتسخين ، ويستمر احتراق البوتاسيوم إذا أشعل وأدخل في جو من ثاني أكسيد الكبريت :-  
٤ بو + ٣ كب ا٣ ← بو٣ كب ا٣ + بو٣ كب ا٣ (ثيو كبريتات) .  
ويحترق القصدير والحديد المجزءان بتسخينهما في جو من ثاني أكسيد الكبريت ، ويتكون مخلوط من أكسيد وكبريتيد المعدن . ويحترق المغنسيوم فيه مكوناً أكسيد المغنسيوم وكبريت . وأما محلول حامض الكبريتوز فانه يؤثر في المغنسيوم مكوناً أيدروجين .

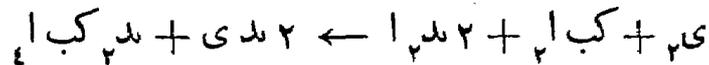
#### تأثيره المنزل

ترجع خواص الاختزال في ثاني أكسيد الكبريت إلى سهولة تأكسده إلى ثالث أكسيد كبريت في وجود الماء .

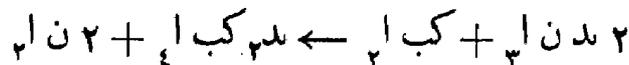
فانه يختزل حامض الكلوريك واليوديك وأملاحهما مكوناً كلور ويود :-



ولكن إذا كانت كمية ثاني أكسيد الكبريت كبيرة ، يحتقن لون اليود :-



ويختزل حامض النتريك ، فيصب كمية من حامض النتريك المركز في دورق معلوم بثاني أكسيد الكبريت ، تتكون أبخرة حمرة اللون من فوق أكسيد النتروجين :-



وإذا كانت كمية حامض النتريك قليلة فيتكون أيضا على جدران الدورق

بلورات عديدة اللون من كبريتات النتروزيل الحامضية acid nitrosyl sulphate  
[ ( ن ا ) بد ك ب ا ] :-

بد ن ا + ك ب ا ← ( ن ا ) بد ك ب ا  
وأما إذا كان حامض النتريك مخففاً ، فيتكون أكسيد النتريك ( ن ا ) :-  
٢ بد ن ا + ٣ ك ب ا + ٢ بد ٣ ا ← ٣ بد ٣ ك ب ا + ٢ ن ا  
( تفاعل بطيء في الدرجة العالية ) .  
ويختزل محلول ثاني أكسيد الكبريت أملاح الحديدك إلى أملاح حديدوز  
ويختزل فوق كرومات البوتاسيوم مكوناً كبريتات الكروم ( لون أخضر ) ،  
ويختزل فوق منجنات البوتاسيوم فيقصر لونها :-

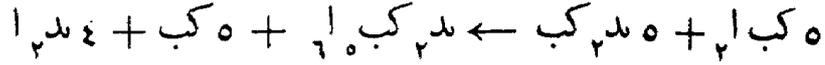
٢ بو من ا + ٥ ك ب ا + ٢ بد ٣ ا ←  
بو ٣ ك ب ا + ٢ من ك ب ا + ٢ بد ٣ ك ب ا  
تقصر محاليل حامض الكبريتوز لون كثير من المواد كالصوف والقش  
وغيرهما كمحلول الفكسين fuchsine or magenta . ( بتعريض زهرة حمراء  
مبللة إلى الغاز المتصاعد من احتراق الكبريت يقصر لونها ، ويعود اللون ثانية  
بغمسها في حامض الكبريتيك ) . وتعلل خاصة قصر الألوان في محاليل ثاني  
أكسيد الكبريت إلى تكوين أيديروجين ناشيء .

( ك ب ا + ٢ بد ٣ ا ← بد ٣ ك ب ا + ٢ بد )  
أو إلى تكوين مركبات عديدة اللون من اتحاد المواد الملونة بثاني أكسيد  
الكبريت .

يمتص فوق أكسيد الرصاص ثاني أكسيد الكبريت بسرعة ، ويحدث  
التفاعل بتوهج إذا كان الغاز نقياً :-

ر ا + ك ب ا ← مركب ا  
ويعمل ثاني أكسيد الكبريت أحياناً كعامل مؤكسد حيث  
تختزله بعض المركبات فيؤثر فيه ككبريتيد الأيديروجين ببطء في الحرارة

الاعتيادية إذا كانت الغازات جافة ويكون التفاعل سريعاً في درجة الاحمرار أو في وجود الماء :-



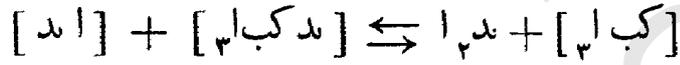
ويؤثر فيه أيضاً حامض الفوسفوروز وتحت الفوسفوروز اللذان يتحولان إلى حامض فوسفوريك وكبريت .

### الكبريتات

يكون حامض الكبريتوز نوعين من الأملاح :- الكبريتات الحامضية والكبريتات المتعادلة فبتشجيع محلول من الصودا الكاوية بثاني أكسيد الكبريت تتكون كبريتات الصوديوم الحامضية :-



ويكون تأثير كبريتات الصوديوم الأيدروجينية حامضياً ضعيفاً ، وأما محلول كبريتات الصوديوم المتعادلة ، فيكون قلويًا ضعيفاً لحدوث تحليل مائي فيه :-

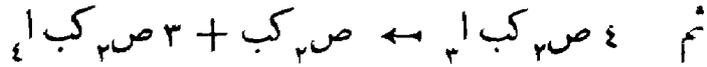
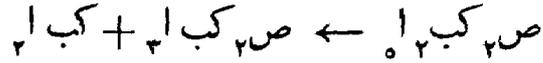


لا تذوب الكبريتات في الماء ما عدا كبريتات المعادن القلوية ، وهي تكون ثاني أكسيد كبريت بمعاملتها بالأحماض .

وبمعاملة محلول كبريتات الصوديوم بكلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم ويندوب في حامض الأيدروكلوريك . ( أما إذا أضيف ماء الكلور فتتأكسد الكبريتات إلى كبريتات وترسب كبريتات الباريوم ) .

وتبخير محلول من كبريتات الصوديوم الحامضية المحتوى على كمية زائدة من ثاني أكسيد كبريت [ أو بإمرار ثاني أكسيد الكبريت في بلورات من كربونات الصوديوم ( ص ٣ ك ٣ ، ند ١ ) ] ، يتكون ملح يسمى

بميتا كبريتيت الصوديوم ( ص ٢ ك ب ٢ ا هـ أو ص ٢ ا ، ٢ ك ب ٢ ا ) وبتسخين هذا الملح يتحلل :-



وأما الكبريتيتات الحامضية فهي غير معروفة على الحالة الصلبة .  
تقصر محاليل الكبريتيتات لون فوق منجنات البوتاسيوم المحمضة ،  
وتتحول إلى كبريتاتات ( لا داعي لأضافة حامض إلى محلول فوق المنجنات في  
الكبريتيتات الحامضية ) .

#### استعماره

يستعمل ثاني أكسيد الكبريت في صناعة حامض الكبريتيك ، وفي  
تبييض الحرير والصوف والريش والأسفنج الخ . فتغسل هذه المواد بالماء  
وتعلق في حجر يحرق فيها الكبريت ثم تغسل بالماء لأزالة حامض الكبريتيك  
المتكون عليها . ويستعمل ثاني أكسيد الكبريت كمطهر لمنع التخمرات في  
البراميل التي يحفظ فيها النبيذ والسوائل الكحولية ، وفي تطهير غرف المستشفيات  
والاصطبلات ( مرض الجرب ) . . . . ويستعمل ثاني أكسيد الكبريت المسال  
في صناعة الثلج للحصول على درجة حرارة منخفضة .

### ثالث أكسيد الكبريت

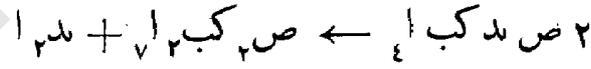
( ك ب ٢ ا )

#### تضيره

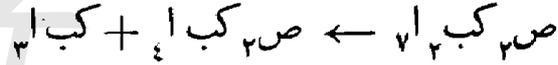
( ١ ) يمكن تحضير ثالث أكسيد الكبريت في المعمل بتسخين حامض  
الكبريتيك المتبخر في معوجة متصلة رقبها بأنبوبة ( U ) محاطة بمزيج مبرد ،

فيستكاثف فيها سائل يتجمد بسرعة وهو ( ك ب ا<sub>١</sub> ) ( يقفل طرفا الأنبوبة بواسطة البورى بمجرد تجمع ثالث أكسيد الكبريت فيها لحفظه ) .

(ب) يمكن تحضيره أيضا بتسخين كبريتات الصوديوم الأيدروجينية ، فإنها تتحول في درجة ٢٠٠° إلى بيروكبريتات صوديوم :-



ثم بارتفاع الحرارة ( ٥٠٠° ) تتحلل البيروكبريتات :-

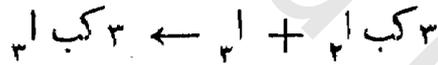


(ج) يتكون ثالث أكسيد الكبريت بتسخين حامض الكبريتيك المركز مع خامس أكسيد الفوسفور :-

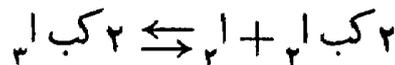


(د) يتحد ثاني أكسيد الكبريت مباشرة بالأوزون مكونا ثالث أكسيد

كبريت :



(هـ) يحضر ثالث أكسيد الكبريت بكميات كبيرة في الصناعة ( صناعة حامض الكبريتيك ) باتحاد ثان أكسيد الكبريت بأكسيجين الهواء فيحدث التفاعل في حرارة غير مرتفعة كثيرا في وجود عامل ملائمة كالأستوس البلايني ( ٥٠٠° ) أو أكسيد الحديد ، والنحاس ، والكروم ، والفناديوم ، أو فنادات الفضة ( ٦٠٠ - ٧٠٠° ) :-



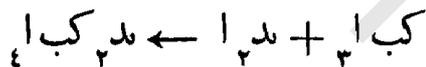
ولا يحدث اتحاد ثاني أكسيد الكبريت بالأكسيجين في وجود البلايني في درجة حرارة أقل من ٤٠٠° لضعف سرعة التفاعل في درجات الحرارة المنخفضة ، ولكن بارتفاع الحرارة ينحل جزء من ثالث أكسيد الكبريت ، فيتسخن هذا المركب في درجة ٧٠٠° مثلا ينحل ٤٠٪ منه . فكان إرتفاع الحرارة الذى يزيد سرعة التفاعل من جهة يساعد على انحلال المركب الناتج من

جهة أخرى . ووجد أن درجة الحرارة الأكثر موافقة تكون ما بين ٤٠٠° و ٤٥٠° مع وجود البلاتين كعامل مساعد ووجود كمية وافرة من أكسجين الهواء . فيإمرار المخلوط الغازي الناتج من إحراق كبريتيد الحديد الطبيعي في تيار من الهواء - والمحتوى على نحو ٧ ٪ بالحجم من ثاني أكسيد الكبريت و ١٠,٤ ٪ من الأكسجين ، و ٨٢,٦ ٪ من النتروجين - ؛ على البلاتين في درجة ٤٣٤° ؛ تكون نسبة ثاني أكسيد الكبريت المؤكسد في حالة الاتزان ٩٩ ٪ وتكون هذه النسبة ٨٥ ٪ في درجة ٥٥٠° ، و ٦٠ ٪ في درجة ٦٤٥° .

#### مواضع

ثالث أكسيد الكبريت مادة صلبة متبلورة شفافة ، تنصهر في درجة ١٦,٨° كثافتها ١,٩٢٥٥ في درجة ٢٠° ، وتتحول هذه البلورات بعد مدة ، بشرط وجود الرطوبة ولو بكمية قليلة ، إلى بلورات أبرية حريرية كالأمينت (صورة تنأصلية) .

ويستدل من كثافة بخاره أن جزيء ثالث أكسيد الكبريت هو (ك<sub>٣</sub>ا) يمتص ثالث أكسيد الكبريت الرطوبة بشدة مكوناً أبخرة كثيفة بيضاء :-



وهو يذوب في الماء محدثاً أزيزاً وارتفاعاً شديداً في الحرارة ، و يذوب في حامض الكبريتيك المركز [ بتبريد الحامض تتكون بلورات من حامض البيروكبريتيك (بد<sub>٣</sub>ك<sub>٣</sub>ا) ]

ينحل ثالث أكسيد الكبريت بالتسخين ، فيإمراره في أنبوبة من الصيني مسخنة للاحمرار ، يكون ثاني أكسيد كبريت وأكسجين ، ولا تتحد ناتجات الانحلال ببعضها ثانية في عدم وجود عامل مساعد . وهو يتحد بالأكسجين بتأثير التفريغ الكهربائي [ مكوناً (ك<sub>٣</sub>ا<sub>٧</sub>) أي (ك<sub>٣</sub>ا + ك<sub>٣</sub>ا<sub>٤</sub>) ] ، ويتحد بالكبريت مكوناً (ك<sub>٣</sub>ا<sub>٣</sub>) .

بما أن ثالث أكسيد الكبريت أندريد حامض الكبريتيك فيعمل عمله ،

ويحدث تفاعله مع بعض القواعد ارتفاعاً شديداً في الحرارة ، فيتوهج أكسيد الباريوم بامرار تيار من ثالث أكسيد الكبريت عليه : -  
با + ك ب ا ← با ك ب ا

### استعمال

يستعمل ثالث أكسيد الكبريت في تحضير بعض المواد الملونة الصناعية .

## حامض الكبريتيك

د ك ب ا = ٩٨,٠٧٦

### تاريخه

أن حامض الكبريتيك معروف من عهد قديم جداً فكان يحضر في القرن الثامن عشر بتقطير الشب أو كبريتات الحديدوز تقطيراً جافاً ، وكان يسمى بزيت الفتريول oil of vitriol أو زيت الزاج .

ح ك ب ا ← ح ك ب ا + ك ب ا

وحضره ( ليمري ) سنة ١٦٧٥ بتسخين مزيج من الكبريت و نترات البوتاسيوم تحت ناقوس زجاجي تحته وعاء مملوء بالماء ، وبدأت صناعة الحامض بهذه الطريقة في سنة ١٧٤٠ ، وفي سنة ١٧٤٦ استبدلت الأجهزة الزجاجية بحجر صغيرة من الرصاص ثم أدخلت تحسينات مختلفة في صناعته كاستعمال تيار من بخار الماء في الحجر الرصاصية ( لافوللي - La Follie ) سنة ١٧٧٤ ، واستعمال تيار من الهواء فيها ( كليمان وديسورمس - Clement & Desormes ) سنة ١٧٩٣ .  
وفي سنة ١٨١٨ بدأ استعمال الكبريتيدات الطبيعية ( بيريت ) للحصول على ثاني أكسيد الكبريت ، واستعملت بعد ذلك أبراج ( جاي - لوساك ) ( سنة ١٨٢٧ ) و جلوفر ، سنة ١٨٥٩ في صناعة حامض الكبريتيك وهي مازالت تستعمل الآن .

دمج

لا يوجد حامض الكبريتيك على حالة إنفراد في الطبيعة إلا بكمية قليلة جداً ، فيوجد في مياه بعض الأنهار التي يبدأ مجراها في الجهات البركانية . ولكن أملاحه - الكبريتات - منتشرة جداً ، والجبس ( كبريتات الكالسيوم ) أكثرها انتشاراً .

تحضير حامض الكبريتيك في الصناعة

تنتج الصناعة نوعين من حامض الكبريتيك : - الحامض العادي ذو كثافة تتراوح ما بين ١,٥٦ و ١,٨٤ ، والحامض المتبخر (أوليوم) ذو كثافة قريبة من ١,٩٠ . وكانت الطرق المستعملة في تحضيرهما تختلف عن بعضها اختلافاً كبيراً فكان يحضر الحامض العادي بطريقة الحجر الرصاصية lead chamber process والحامض المتبخر بتقطير كبريتات الحديدوز ، ويمكن الآن تحضير كليهما بطريقة الملامسة contact process .

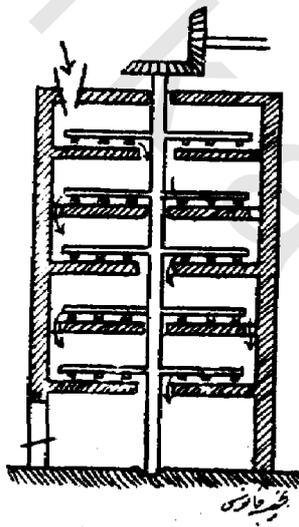
(١) طريقة الحجر الرصاصية

تتوقف هذه الطريقة على أكسدة ثاني أكسيد الكبريت بواسطة الهواء الرطب . ويكون التفاعل بطيئاً جداً في الظروف العادية ، ولذا تستعمل بعض المركبات التي لها خاصية الاتحاد بالأوكسجين ثم أعطاه لثاني أكسيد الكبريت ، فتعمل كواسطة في التأكسد . والمركبات التي تستعمل هي أكاسيد النروجين الغنية في الأوكسجين ، فتؤكسد أنديد الكبريتوز وتتحول إلى أكسيد نروجينية فقيرة في الأوكسجين ، ثم تسترد هذا العنصر من أكسجين الهواء الخ . . ولو أنه يجب نظرياً أن تبقى كمية أكسيد النروجين ثابتة لأنها لا تعمل إلا كواسطة في التأكسد ، إلا أنه يفقد منها باستمرار كمية يلزم تعويضها .

وتشمل صناعة حامض الكبريتيك بهذه الطريقة عمليتين : - تحضير ثاني أكسيد الكبريت ، وأكسدة . ويحضر ثاني أكسيد الكبريت عادة من

الكبريتيدات الطبيعية وعلى الأخص كبريتيدات الحديد (ح ك ب م) وكبريتيد الخارصين .

أن تحضير ثاني أكسيد الكبريت من الكبريت غير اقتصادي ، ولكنه ينتج غازاً نقياً ، خالياً خصوصاً من مركبات الزرنيخ ، فتستعمله بعض المصانع المختصة في تحضير حامض الكبريتيك النقي الذي تحتاج إليه الصيدلة .



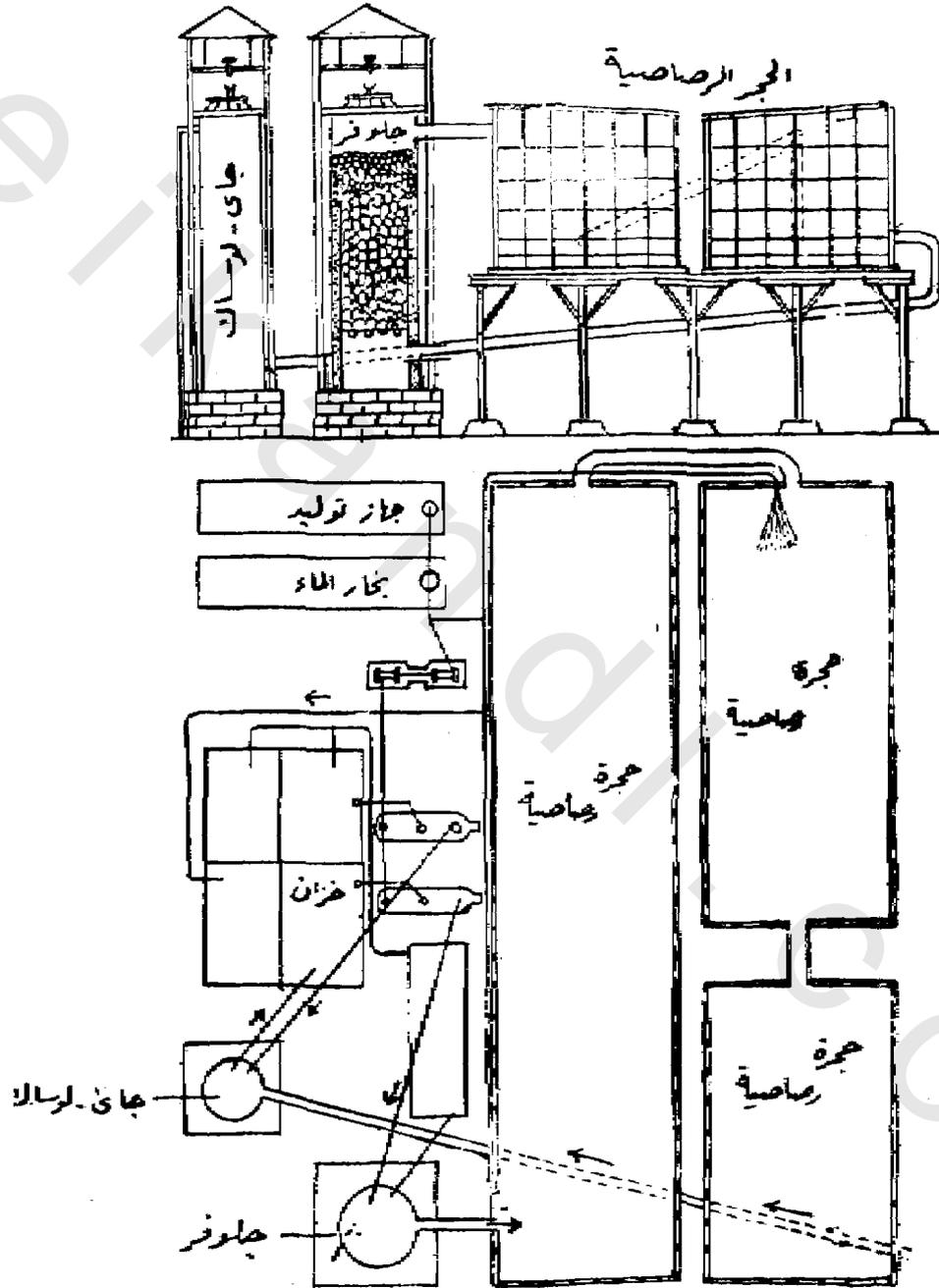
( شكل ٢٨ )

يجرى تحميل كبريتيد الحديد بعد سحقه في أفران رأسية ( شكل ٢٨ ) ذات أرفف بها فتحة مركزية ، ويوجد بالفرن عمود مركزي يحمل ذراعين أفقيين فوق كل رف ، وبكل ذراع أسنان مائلة لنقل ودفع المسحوق لكي يسقط على الرف الأسفل . فينتقل الكبريتيد المسخن تدريجياً من أعلى إلى أسفل الفرن بينما يقابله تيار منظم من الهواء يسير من أسفل إلى أعلى ، فيؤكسده ويحمل ثاني أكسيد الكبريت إلى خارج الفرن . ثم تمرر الغازات بداخل قناة

ترسب فيها المواد الترابية التي يكون التيار قد حملها ، وتوجه إلى الجهاز المعد لأكسدها . وتحتوى هذه الغازات حينئذ على نحو ٧ ٪ ثاني أكسيد كبريت و ١٠ ٪ أكسجين ، و ٨٣ ٪ نيتروجين .

ويجرب تأكسد ثاني أكسيد الكبريت في جهاز ( شكل ٢٩ ) مكون من ثلاثة أجزاء رئيسية ، وهي ( برج جلوفر - Glover's tower ) والحجر الرصاصية lead-chamber و ( برج جاى - لوساك - Gay-Lussac's tower ) : فان برج (جلوفر) مكون من غلاف خارجي من الرصاص مبطن بأحجار سليكاتية لا تؤثر فيها الأحماض وبه قطع من الطوب المزجج ، ويوجد بالبرج خزان ينصب فيه حامض الكبريتيك المحمل بأكسيد النيتروجين الآتي من برج

(جای - لوساک)، والحامض الآتي من الحجر الرصاصية لكي يتركز .  
وتسيل هذه الأحماض بانتظام من الخزان إلى داخل برج جلوبرفر . .

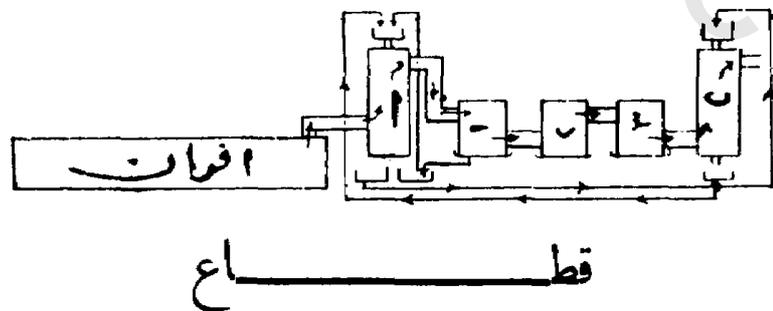


(شكل ٢٩)

وأما الحجر الرصاصية فيبلغ عددها ثلاثة أو أربعة وحجمها الكلى ٤٠٠٠-٥٠٠٠ مترًا مكعباً ، وهى مصنوعة من الرصاص الكلى لا يؤثر فيها حامض الكبريتيك ولا المركبات التى يتكون منها . وليس لهذه الحجر قاع بل ترتكز على أحواض كبيرة من الرصاص مملوءة بالحامض . وتتصل الحجر الرصاصية إحداها بالأخرى - كما تتصل أيضا ببرج ( جلوفر ) وبرج ( جاى - لوساك ) بواسطة قنوات من الرصاص بحيث تدخل الغازات إلى الحجر من أعلى وتخرج من أسفل . ويوجد بالغرفتين الأولىتين بقرب فتحة مرور الغازات فتحات لدخول بخار الماء .

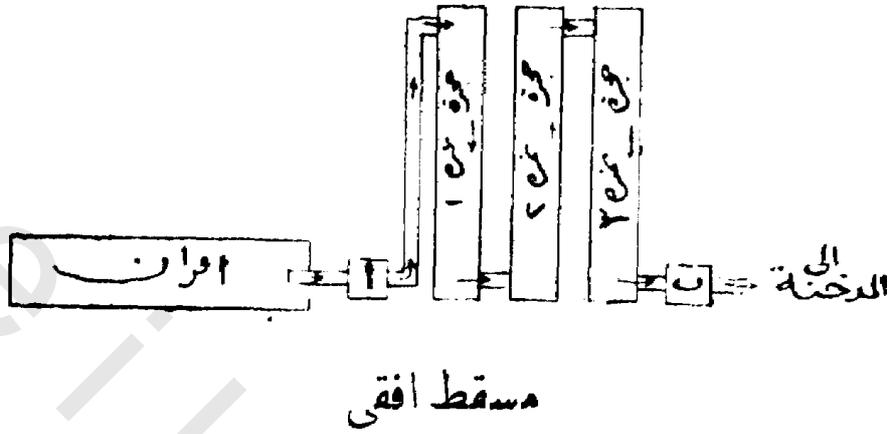
وأما برج ( جاى - لوساك ) فهو مكون من غلاف خارجى من الرصاص مبطن بالطوب [ لا داعى لاستعمال أحجار سليكاتية فى برج ( جاى - لوساك ) كما فى برج ( جلوفر ) لأن حرارة الغازات التى تمر به لا تكون مرتفعة ] ، ويملا البرج بقطع من فحم الكوك ، ويوجد بأعلاه خزان ينصب فيه حامض الكبريتيك الآتى من برج ( جلوفر ) .

والشكل الآتى يمثل قطاع ومسقط أفقى لصناعة حامض الكبريتيك :



( أ ) برج جلوفر

( ب ) برج جاى - لوساك



( أ ) برج جلوفر

( ب ) برج جاى - لوساك

تحتوى الغازات الخارجة من أفران تحميلص كبريتيد الحديد على ثاني أكسيد كبريت وأكسجين ونروجين ، وبعد فصل الأتربة منها ، تخرج بها أكاسيد النروجين ( لتعويض ما يفقد منها في الأدوار المختلفة للعملية ) بامرارها في غرفة توضع فيها أواني مملوءة بحامض الكبريتيك مضافا إليه نترات الصوديوم وتكون حرارة الغازات حينئذ ما بين ٣٠٠ و ٤٠٠ ° ، فتدخل في برج ( جلوفر ) من أسفل وتتجه إلى أعلاه حيث يقابلها في الاتجاه المنعكس حامض الكبريتيك المحمل بأكاسيد النروجين الآتى من برج ( جاى - لوساك ) مضافاً إليه حامض الكبريتيك الآتى من الحجر الرصاصية ( لى يتركز ) ، والعمليات التى تحدث في برج ( جلوفر ) تكون :-

( أ ) يتخلص الحامض المتساقط فيه من أكاسيد النروجين حيث تحملها الغازات الساخنة التى تمر بالبرج من أسفل إلى أعلى .

( ب ) يتركز الحامض المتساقط فيه بفعل الغازات الساخنة ، حيث يبلغ تركيزه عند خروجه من البرج نحو ٨٧ ٪ .

( ح ) تبرد الغازات التى تمر بالبرج فتكون حرارتها عند خروجها منه

ما بين ٦٠ و ٨٠° وهي الحرارة المناسبة لتكوين حامض الكبريتيك . يتكون في برج ( جلوفر ) نحو ١٥ - ٢٥ ٪ من الحامض الناتج في العملية .

وتمر الغازات الخارجة من برج ( جلوفر ) ( ثنائي أكسيد كبريت ، أكسيد نتروجين ، هواء ، بخار ماء ) في الحجر الرصاصية الأولى حيث تحدث فيها التفاعلات التي تكون حامض الكبريتيك ( المشار إليها فيما بعد ) وتم هذه التفاعلات في الحجر الرصاصية الثانية ( وبنسبة قليلة في الحجر الثالثة ) . وأما الحجر الثالثة فإنها تعمل خصوصاً في تبريد وتخفيف الغازات قبل مرورها في برج ( جاى - لوساك ) ( ولهذا الغرض لا تحتوى هذه الغرفة على قنوات توصل بخار الماء إليها ) . ويتكون حامض الكبريتيك في هذه الحجر ويتجمع في الأحواض التي أسفلها والتي يتصل أحدها بالآخر ، ويكون تركيز الحامض الناتج حوالي ٦٥ - ٧٠ ٪ وهو يركز في برج ( جلوفر ) أو مباشرة في أجهزة تركيز خاصة .

وأما الغازات التي تخرج من الحجر الرصاصية الأخيرة والمكونة من نتروجين وأكسيد النتروجين وكمية قليلة من الاكسيجين وأثار من ثنائي أكسيد الكبريت ، فتمر في برج ( جاى - لوساك ) من أسفل وترتفع فيه حيث يقابلها في الاتجاه المنعكس تيار بارد من حامض الكبريتيك ( ٧٨ ٪ ) آت من برج ( جلوفر ) يمتص منها أكسيد النتروجين التي تمر بها . وتمرر الغازات بعد خروجها عادة في برج ( جاى - لوساك ) آخر قبل إرسالها إلى المدخنة .

وفائدة برج ( جاى - لوساك ) هي استرجاع أكسيد النتروجين الموجودة في الغازات الخارجة من الحجر الرصاصية لإعادة استعمالها . والحامض المحمل بأكسيد النتروجين هذه ( ١ - ٢ ٪ ن<sub>٢</sub> أ ) ، الذي يخرج من أسفل برج ( جاى - لوساك ) فيرسل بواسطة طلمبة إلى الخزان الموجود بأعلى برج ( جلوفر ) للدخول في دورة الصناعة ثانية .

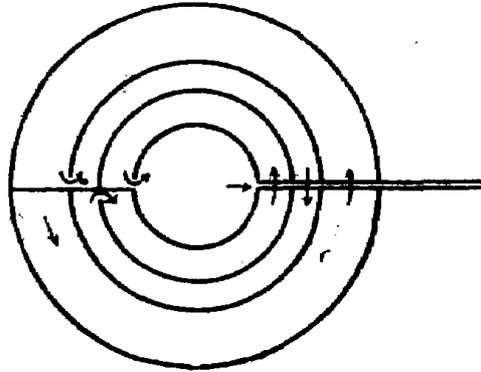
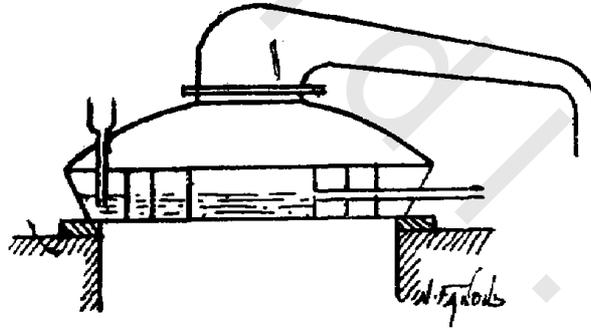
والنظرية التي يبنى عليها تحضير حامض الكبريتيك بطريقة الحجر الرصاصية



في اجهزة من الرصاص ( تسخن عادة بواسطة حرارة أفران التحميص ) حتى تبلغ نسبة ( بدم ك ب اء ) فيه ٧٨ ٪ ، ويسمى الحامض الناتج ( بزيت الفتربول البنى ) بالنسبة للشوائب التي تكسبه هذا اللون . ثم يركز هذا الحامض في اوعية من البلاطين او - كما يعمل الآن عادة - في أجهزة تركيز خاصة كجهاز ( كسلر - Kessler ) أو ( برج جايار Gaillard tower ) .

والجهاز البلاطينى المستعمل لتركيز حامض الكبريتيك عبارة عن مجموعة مقسمة إلى أربعة حجر مركزية كما في الشكل ( شكل ٣٠ ) يسير فيها الحامض بحسب اتجاهات الأسهم

وأما برج ( جايار ) فهو برج مصنوع من أحجار نارية يمر فيه الحامض من أعلى إلى أسفل على هيئة رشاش دقيق ويقابله في الاتجاه المنعكس تيار من غازات ساخنة ( ناتجة من فرن يحرق فيه فحم السكوك ) .



( شكل ٣٠ )

يحتوى الحامض بعد تركيزه باحدى الطرق المذكورة على نحو ٩٣ - ٩٥ ٪  
( بدم ك ب ا ) ، وهو الحامض التجارى العادى .

وقد يركز هذا الحامض أيضاً بعد ذلك بتسخينه فى أوعية من الحديد الزهر  
على اللهب مباشرة . فيوضع فى هذه الأوعية كمية كبيرة من حامض مركز  
( ٩٨ ٪ ) وتسخن الأوعية ثم يصب فيها الحامض المراد تركيزه على هيئة تيار  
ضعيف فيتركز . ويوجد بالأوعية قناة ملتوية تصل إلى أسفل الوعاء ينصب  
منها الحامض المركز إلى خارج الوعاء باستمرار . ( يلاحظ أن الحامض ذى  
تركيز ٩٨ ٪ لا يؤثر فى الحديد الزهر بينما يؤثر فيه الحامض ذى تركيز  
٩٣ - ٩٥ ٪ ) .

لا يكون حامض الكبريتيك الناتج من الصناعة المذكورة نقياً بل توجد  
به عدة شوائب منها : - أكاسيد نتروجين ، كبريتات رصاص ، حامض  
الزرنينخوز أو الزرنينخيك ( ناتج من البيريت ) .

يمكن التحقق من وجود أكاسيد النتروجين بالحامض بواسطة بلورة من  
كبريتات الحديدوز تغمر فيه فتمتلون باللون الوردى أو البنى ، ومن وجود  
كبريتات الرصاص بتخفيف الحامض بالماء فيرسب هذا الملح ( لأنه قابل  
للذوبان فى الحامض المركز وقليل الذوبان جداً فى الماء ) ، وأما أحماض  
الزرنينخ فتختبر بواسطة جهاز ( مارش - Marsh ) .

ينقى الحامض قبل تركيزه وذلك بمعاملته أولاً بكمية قليلة من كبريتات  
الأمونيوم وتسخينه تسخيناً هيناً ، فتحلل أكاسيد النتروجين : -

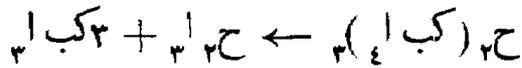
( ن ب د ) + ك ب ا + ٢ دن ا ← بدم ك ب ا + ٤ بدم ا + ٢ دن ٢  
ثم يضاف إليه قليل من كبريتيد الباريوم ويسخن على درجة ٨٠ ° ،  
فيتكون راسب من كبريتات الباريوم ، وينفرد كبريتيد الأيدروجين الذى  
يرسب الزرنينخ والرصاص ( والسلينيوم ) على هيئة كبريتيدات .

وقد يستعمل عوضاً من ذلك تيار من كبريتيد الأيدروجين المحضر بفعل

حامض الكبريتيك المخفف في كبريتيد الحديد . وللحصول على الحامض النقي تماماً يقطر بعد ذلك .

(ب) تحضير حامض الكبريتيك المتبخر بنقطير كبريتات الحديدوز

يتحصل على كبريتات الحديدوز بترك خام ( البيريت الطبيعي ) ( المختلط بمادة طينية ) على أرض غير منفذة معرضاً للهواء والرطوبة ، فيتأكسد ويكون مخلوطاً من كبريتات الحديدوز وكبريتات الحديد . ثم تعامل المادة بالماء ويبخر المحلول لكي يتبلور منه جزء من كبريتات الحديدوز الذي يباع في السوق . وأما المحلول المتبقى (محلول الأم) ، فيستمر تبخيره حتى يصير شرابي القوام ويسكب على سطح الأرض ، فيتجمد ويكون مادة صفراء مخضرة اللون مكونة من كبريتات الحديدوز والحديد . تجمص هذه المادة في درجة حرارة متهاودة لطرد ماء التبلور وتحويل كبريتات الحديدوز إلى كبريتات حديدية قاعدية ، ثم تسخن تدريجياً في معوجات صغيرة من الفخار ( ٣٠٠ معوجة في الفرن الواحد ) حتى يبدأ تصاعد ثالث أكسيد الكبريت منها ، فتوصل حينئذ رقبة المعوجات بأوعية من الفخار بها قليل من الماء أو من حامض الكبريتيك لتكاثف الإبخرة فيها . فان كبريتات الحديد تتحلل إلى ثالث أكسيد كبريت وسسكوى أكسيد حديد iron sesquioxide



والحامض المحضر بهذه الطريقة يكون به كمية زائدة من ثالث أكسيد الكبريت مذابة فيه ، ويسمى بحامض الكبريتيك المتبخر أو ( الأوليوم ) . وأما سسكوى أكسيد الحديد المتبقى في المعوجات فيسمى بالكلكوتار colcothar ويستعمل في صقل المرايات .

ينحصر استعمال هذه الطريقة الآن في بوهيميا وهي تكاد تتلاشى لامكان تحضير الحامض المتبخر بطريقة الملامسة .

( ح ) تحضير حامض الكبريتيك بطريقة الملامسة

يتحد ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين لحد ما عند تسخينهما معا بتكوين ثالث أكسيد الكبريت . والتفاعل الذى تمثله المعادلة : -



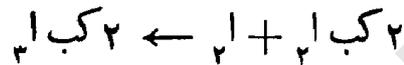
تتصاعد أثناءه كمية من الحرارة وتبعاً لقانون لى شاتيلير ( ص ١٤٧ ) تقل كمية ثالث أكسيد الكبريت الموجودة على حالة إيزان كلما ارتفعت درجة الحرارة . والتفاعل يكون بطيئاً جداً فى عدم وجود عامل ملامسة وبين ( برجرين فيلبس - Pergerine Phillips ) عام ١٨٣١ أن البلاتين عامل ملامسة فعال لهذا التفاعل ، ويمكن تحويل جميع ثاني أكسيد الكبريت تقريباً إلى ثالث أكسيد الكبريت على درجات حرارة ٤٠٠ - ٥٠٠° فى مدة معقولة . والتفاعل على درجات حرارة أقل من هذه يكون بطيئاً جداً ، وعلى درجات حرارة أعلى تقل كمية ثالث أكسيد الكبريت التى تتكون وقد تصل الكمية إلى صفر على أعلى من ١٠٠٠° .

وهذا التفاعل هو أساس صناعة حامض الكبريتيك بطريقة الملامسة لأن ثالث أكسيد الكبريت يتحد مع الماء مكوناً حامض الكبريتيك . وجد فى حالة ما تكون الغازات غير نقية أن عامل الملامسة يفقد فعله بسرعة ( تسمم عوامل الملامسة ) ، فلا يمكن استعمال الغازات الناتجة من تحميص ( البيريت ) كما تستعمل فى طريقة الحجر الرصاصية ، بل يلزم تنقيتها أولاً . وجد أن الشوائب التى تسمم عامل الملامسة بصفة خاصة هى مركبات الفوسفور ، والزرنيخ ، والزرنيق . ولذلك يمرر فى الغازات الساخنة الناتجة من أفران ( البيريت ) تيار قوى من الهواء لتحريكها واحراق الشوائب الدقيقة القابلة للاحتراق ، وتيار من بخار الماء ، ثم تبرد الغازات بتمريرها فى أنابيب حتى تصير حرارتها حوالى ١٠٠° وتغسل فى برج يتساقط فيه ماء مذاب فيه ثاني أكسيد الكبريت ( أو كبريتات الصوديوم الحامضية ) ثم تجفف بأمرارها

في برج به حامض كبريتيك . وتختبر نقاوة الغازات حينذاك بامرارها في أنبوبة يبلغ طولها عدة أمتار مضاءة من أحد طرفيها ، فيلزم أن تكون شفافة تماما خالية من السحاب . تمرر الغازات النقية بعد ذلك على عامل الملامسة ، وهو عادة مكون من الأمينت البلايني *platinised asbestos* ، في جملة أنابيب من الحديد .

وتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسيجين لا يحدث في حرارة أقل من ٣٠٠° . ولكنه يولد حرارة مرتفعة ، فيلزم تبريد الأنابيب التي يحدث فيها التفاعل لأنه ينشأ من ارتفاع حرارتها انحلال ثالث أكسيد الكبريت المتكون . وتبرد الأنابيب عادة بأن تمرر على سطحها الخارجى الغازات المنقاة الباردة نوعاً والتي تكتسب الحرارة المناسبة قبل مرورها بداخل الأنابيب ، فتبقى حرارة الجهاز باستمرار حوالى ٤٠٠° - ٤٥٠° .

وبمرور المخلوط الغازى المكون من ثاني أكسيد الكبريت والهواء ( نسبة الهواء تكون ضعف النسبة التي تلزم نظرياً لتأكسد ثاني أكسيد الكبريت ) على عامل الملامسة ، يتكون ثالث أكسيد الكبريت :-

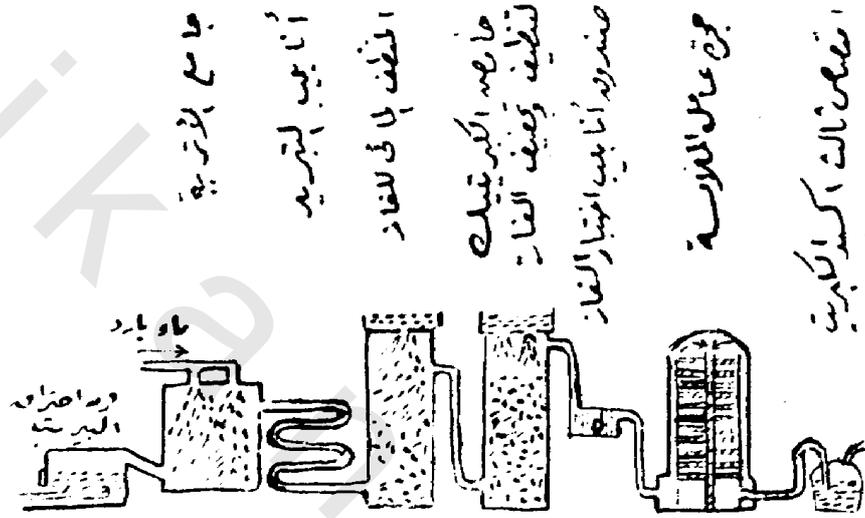


وترسل الغازات الخارجة من جهاز الملامسة إلى ( برج التكاثف *condensation tower* ) حيث يتساقط تيار من الماء تنظم قوته بحسب تركيز الحامض المراد الحصول عليه . ويكون الحامض المحضر بهذه الطريقة خالياً من الزرنيخ ومن أكسيد النتروجين .

توجد أجهزة مختلفة لتحضير ثالث أكسيد الكبريت بطريقة الملامسة ، منها أجهزة ( باديش - *Badische* ) يستعمل فيها الأمينت البلايني ، وأجهزة ( شرودر - جريلو - *Schroder Grillo* ) بها عامل ملامسة يحضر بتسخين كبريتات المغنسيوم مع كلوريد البلاتين ، وأجهزة ( مانهايم - *Mannheim* )

وهي تستخدم مادة قلوية من أكسيد الحديد وقليل من أكسيد النحاس  
كعامل ملامسة الخ.

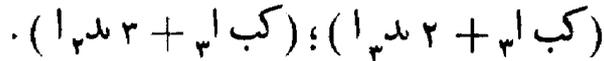
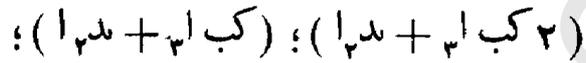
والشكل الآتي يوضح تركيب الأجهزة المستعملة في صناعة حامض  
الكبريتيك بطريقة الملامسة.



صناعة حامض الكبريتيك بطريقة الملامسة

#### مخاليط المائية

تعمل المحاليل المائية كخاليط من ثالث أكسيد الكبريت والماء ، وتسلك  
هذه المحاليل أثناء تقطيرها مسلك حامض الأيدروكلوريك ، وتبريد المحاليل  
المائية لثالث أكسيد الكبريت أمكن فصل أربعة مركبات صلبة (إيدراتات) :-



ويعتبر الأيدرات الأول (٢ ك ب + ٣ هـ + ١) كحامض خاص يسمى  
بحامض البيروكبريتيك (٣ ك ب + ٣ هـ + ١) وتعرف له أملاح ثابتة مثل بيروكبريتات  
الصوديوم أو البوتاسيوم .

والأيدرات الثاني (٣ ك ب + ٣ هـ + ١) فهو يعتبر حامض الكبريتيك

العادي (بد<sub>٣</sub> كب<sub>١</sub>) [ وهو يكون صلباً ينصهر في درجة ١٠,٤٩° ، ولكنه يبقى في حالة سائلة ( فوق انصهار ) بالتبريد حتى في درجة صفر ]  
وأما الأيدرات الثالث ( كب<sub>٣</sub> + ٢ بد<sub>١</sub> ) ، فتنسب إليه الكبريتات القاعدية ، والأيدرات الرابع ( كب<sub>٣</sub> + ٤ بد<sub>١</sub> ) فهو صلب ينصهر في -٢٨,٩°  
و بتقطير محاليل ثالث أكسيد الكبريت يختلف تركيب الأبخرة المتصاعدة وتختلف درجة الغليان باختلاف تركيز المحلول . وتكون أعلى درجة غليان ( تحت الضغط الجوي ) ٣٣٨° وهي درجة غليان محلول من ( كب<sub>٣</sub> + بد<sub>١</sub> ) به زيادة من الماء تبلغ ١/٣ من الجزيء تقريباً ، فيكون الحامض المركز العادي المتحصل عليه بالتقطير عبارة عن ( كب<sub>٣</sub> + ١/٣ بد<sub>١</sub> ) أو ( بد<sub>٣</sub> كب<sub>١</sub> + ١/٣ بد<sub>١</sub> )

#### فرواصد

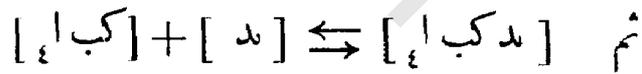
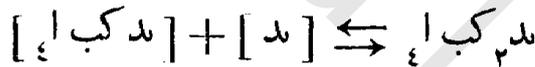
حامض الكبريتيك العادي سائل عديم اللون والرائحة ، كاو ، ذو قوام زيتي ، وهو يحتوي على ٩٨ ٪ ( بد<sub>٣</sub> كب<sub>١</sub> ) ، ينحل بالنسخين :-  
بد<sub>٣</sub> كب<sub>١</sub> ⇌ كب<sub>٣</sub> + بد<sub>١</sub>  
وتكون نسبة ثالث أكسيد الكبريت في الأبخرة أعلى من نسبتها في السائل ولذا لا يمكن تركيز الحامض أكثر من ذلك بالنسخين . تعتبر درجة غليان حامض الكبريتيك ٣٣٨° وهي الدرجة التي يغلي فيها سائل به ٩٨,٣ ٪ ( بد<sub>٣</sub> كب<sub>١</sub> ) ( يغلي الحامض ذو تركيز ٩٥ ٪ في درجة ٢٩٥° ) . يتجمد حامض الكبريتيك العادي بتبريده في مزيج مبرد مكون من الثلج والملح ؛ وتنصهر بلوراته في درجة ١٠,٤٩° . لحامض الكبريتيك المركز ميل شديد للماء ، ويتولد من اتحاد الماء بدرجة شديدة قد تؤدي إلى غليان السائل (ولذا راعي عند تخفيف الحامض أن يصب دائماً الحامض في الماء تدريجياً - على جدران الوعاء - مع استمرار التحريك ولا يصب الماء في الحامض أبداً) . يكون دائماً حجم محلول حامض الكبريتيك أقل من مجموع حجمي الحامض المركز والماء ، وتكون النهاية العظمى للانكماش في تكوين ( بد<sub>٣</sub> كب<sub>١</sub> + ٢ بد<sub>١</sub> )

كثافة حامض الكبريتيك النقي ١,٨٣٨٤ في درجة ١٥° ، وتختلف الكثافة باختلاف نسبة الماء ، وهي تبلغ أقصاها في الحامض ذي تركيز يساوي ٩٧,٧٪ إذ تكون ١,٨٤١٥ ، وأما كثافة الحامض العادي ( ٩٨ ٪ ) فهي ١,٨٤١١ ( وكثافة الأوليوم تبلغ أقصاها في وجود ٦٠ في المائة ثالث أكسيد كبريت منفرد في حامض الكبريتيك وهي تساوي حينئذ ٢,٢٠ ) .

ولميل حامض الكبريتيك الشديد للماء ، يستعمل في تخفيف الغازات التي لا يتفاعل معها ؛ ويفضل إمرار الغاز في أجهزة تخفيف تملأ بقطع من حجر الخفاف تغلى مع الحامض المركز .

وتنسب لميل الحامض الشديد للماء ، الخاصية التي له في اتلاف المواد العضوية فان كثيراً منها . كالخشب والورق والأنسجة ذات أصل نباتي ، تتفحم بمعاملتها بحامض الكبريتيك ، وهو يحدث حروقا مؤلمة في الجلد .

محاليل حامض الكبريتيك تتأين بشدة ، ولذا يعتبر الحامض من الأحماض القوية ، ويحدث التأين على دورين :



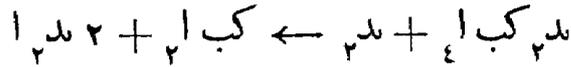
ولا يحدث الدور الثاني من التأين بصفة محسوسة إلا في التخفيف الشديد

ويكون الحامض نوعين من الأملاح : - الحامضية مثل ( ص سد كب ا ) والأملاح المتعادلة أو العادية مثل ( ص سد كب ا ) .

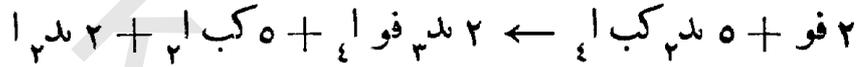
يوجد كثير من أملاح حامض الكبريتيك في الطبيعة ، كالجبس ( كا كب ا ) ، ٢ سد ا ) ، وإلاندريت anhydrite ( كا كب ا ) . والباريتس barites ( با كب ا ) والجلوبريت glauberite ( كا كب ا ، ص سد كب ا ) ، والكيزريت kieserite ( مغ كب ا ، سد ا ) الخ

ويختزل كثير من اللافلزات حامض الكبريتيك بالتسخين بأمرار مخلوط

من الأيدروجين وأبخرة حامض الكبريتيك في أنبوبة من الصيني مسخنة للاحمرار ، يتكون ثاني أكسيد كبريت وماء :-

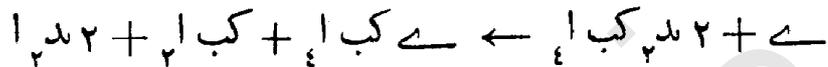


ويختزل الكبريت والكربون حامض الكبريتيك بالتسخين ؛ ويشتمل الفوسفور في أبخرة حامض الكبريتيك وهو يختزل أيضاً الحامض السائل بالتسخين .

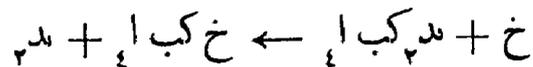


ويمكن أن يقال عموماً أن حامض الكبريتيك يؤثر في جميع الفلزات ماعدا الذهب بشرط إيجاد الحرارة المناسبة ( فان الحامض المركز يؤثر حتى في البلاتين في حرارة قريبة من درجة غليانه ) .

والفلزات التي لا تحلل الماء في أي حرارة كالفضة ، والزنابق ؛ والنحاس ، والرصاص لا يؤثر فيها حامض الكبريتيك بصفة محسوسة في الحرارة الاعتيادية ، ولكن يؤثر فيها الحامض المركز الساخن مكوناً كبريتات المعدن وثاني أكسيد كبريت :-



والفلزات التي تتأكسد بسهولة كالحديد ، والخاصين ، والمغنسيوم تتفاعل مع الحامض المخفف البارد مكونة ايدروجين :-



وأما في حرارة مرتفعة . فان الأيدروجين المتكون يختزل الحامض المخفف وتتكون كمية من كبريتيد الأيدروجين . وإذا سخنت هذه الفلزات مع الحامض المركز ينتج من تفاعلها ثاني أكسيد كبريت وكبريت .

( يعتبر حامض الكبريتيك عاملاً مؤكسداً ) .

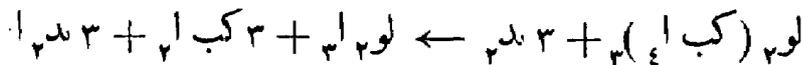
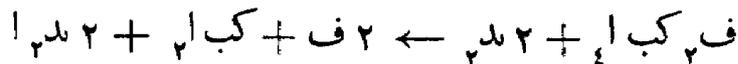
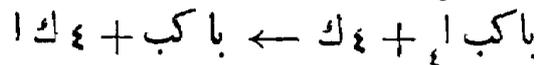
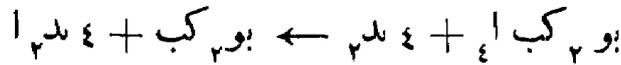
## الكبريتات

تسمى أملاح حامض الكبريتيك بالكبريتات ، وهي إما أن تكون حامضية أو عادية ( متعادلة ) . جميع الكبريتات قابلة للذوبان في الماء ما عدا كبريتات الباريوم العديمة الذوبان وكبريتات الكالسيوم والاسترنشيوم والرصاص القليلة الذوبان جداً فلكشف أيون الكبريتيك  $[Kb]$  في محلول ماء يحمض بحامض الأيدروكلوريك ويعامل بكلوريد الباريوم ، فيتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم ( يراعى عدم إضافة كمية كبيرة من حامض الأيدروكلوريك المركز لأنه يتكون في هذه الحالة راسب متبلور من كلوريد الباريوم ) .

تكون كبريتات المعادن القلوية ومعادن الأراضي القلوية ثابتة حتى بالنسخين ، ولا تتحلل إلا في حرارة مرتفعة جداً . وأما كبريتات الخارصين والنحاس ، والحديد ، فإنها تتحلل في حرارة مرتفعة مكونة ثالث وثاني أكسيد الكبريت وأكسجين وتتحلل كبريتات الكالسيوم في حرارة مرتفعة بخلاف كبريتات الباريوم والاسترنشيوم .

وتختزل معظم الكبريتات بتسخينها مع الكربون أو في تيار من

الأيدروجين : -



استعمال

يستعمل حامض الكبريتيك لأغراض عديدة جداً جعلت له المركز الأول

بين الأحماض عمرما ، فيدخل في صناعة الأحماض الأخرى كالأحماض الأيدروكلوريك والنتريك ، والخليك ، والأحماض الدهنية ، الخ . ويحضر منه أيضاً عدد كبير من الكبريتات ، ككبريتات الصوديوم ، وكبريتات الألومنيوم ، والشب الخ ويدخل الحامض المتبخر في صناعة كثير من مواد الصباغة الصناعية .

ويستعمل حامض الكبريتيك أيضاً للتجفيف .

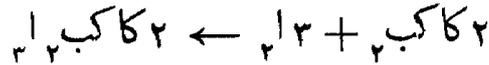
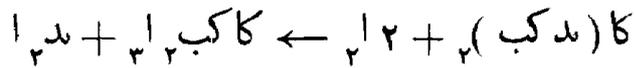
### حامض الثيو كبريتيك ( سد ٣ كب ٢ ا ٣ )

إن حامض الثيو كبريتيك غير معروف على حالة إنفراد ، فعند محاولة فصله من محلول أحد أملاحه بمعاملته بحامض ما ، يتحلل فيرسب الكبريت ويبقى بالمحلول ثنائي أكسيد كبريت :-

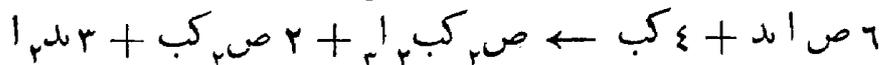
ص ٣ كب ٢ ا ٣ + ٢ د كل ← ٢ ص كل + كب + ٣ ا + سد ٣ ا  
ولكنه يكون أملاحاً ثابتة تسمى بالثيو كبريتات . ( يمكن اعتبارها ككبريتات استبدلت فيها ذرة أكسجين بذرة كبريت ) .  
تتكون الثيو كبريتات من تفاعلات مختلفة مثل :-

( ا ) تأكسد الكبريتيدات الثنائية أو الكبريتيدات الأيدروجينية في

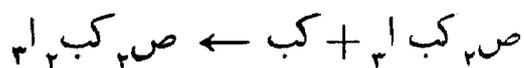
الهواء الجوي :-



( ب ) غليان محلول أيدروكسيد قلوب مع الكبريت :-

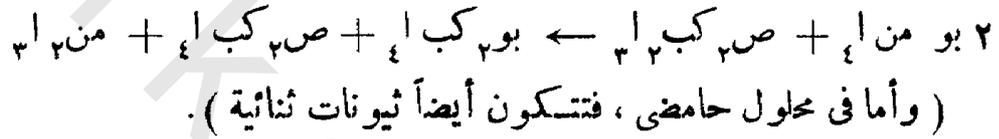


( ج ) غليان محلول كبريتيت مع الكبريت :-

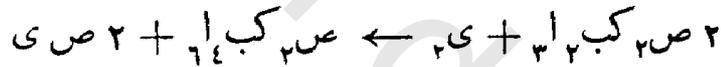




تتأكسد الثيوكبريتات بمعاملتها بالكلور أو البروم ، مكونة مركبات مختلفة (كبريتات ، ثيونات رباعية وثلاثية ، وكبريت ، وإذا كانت كمية الهالوجين وافرة يتكون كمية من حامض الكبريتيك ) . ولذا تستعمل لفصل الكلور من الأنسجة أو من عجينة الورق بعد استعماله في تبييضها .  
وتتأكسد إلى كبريتات بمعاملتها بحامض النتريك أو بفوق منجنات البوتاسيوم في محلول متعادل :-



وتعتبر الثيوكبريتات أقل قابلية للتأكسد من الكبريتات ، فلاتتأكسد بتأثير الهواء ؛ وأما اليود فلا يبلغ تأثيره المؤكسد فيها حد تكوين كبريتات بل مركبات متوسطة التأكسد وهي الثيونات الرباعية :-



يستفاد من هذا التفاعل في تقدير اليود بواسطة محلول عياري من ثيوكبريتات الصوديوم .

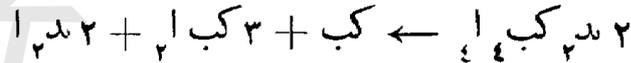
لمحاليل الثيوكبريتات خاصة إذابة بعض الأملاح العديمة الذوبان في الماء ؛ مثل كلوريد وبروميد ويوديد الفضة ، مكونة ملحاً مزدوجاً ص [ ف ٣ ( ك ب ا ٣ ) ] ، ٣ بد ١ ويستفاد من هذه الخاصية في التصوير لإذابة هاليدات الفضة من على الصور السالبة ( التثبيت fixing )

يستعمل في التصوير ملح ثيوكبريتات الصوديوم ( ص ٢ ك ب ا ٣ ، ٥ بد ١ ) ويسمى تجارياً بتحت كبريت الصوديوم hyposulphite وهي تسمية خطأ لأن تحت الكبريت عبارة عن ( ص ٢ ك ب ا ٤ ) .

تمتاز الثيوكبريتات عن الكبريتات بكونها تكون مع الأحماض المخففة ثنائي أكسيد كبريت ورأسياً من الكبريت .

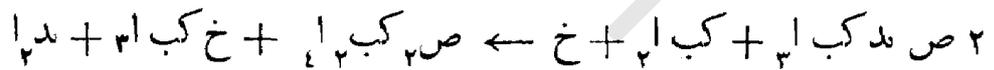
حامض الايدروكبريتيك أو تحت الكبريتوز (بد ٣ كب ١) ،

إن حامض تحت الكبريتوز غير معروف على حالة نقية ، بل على هيئة محلول وهو يتحلل بسرعة . ويتكون بمعاملة محلول مركز من حامض الكبريتوز بالخارصين في عدم وجود الهواء ( لا يتصاعد ايدروجين ) ، فيتكون محلول أصفر اللون ذو قوة اختزال وتبييض أشد من قوة حامض الكبريتوز ، ولكنه يتحلل بسرعة ويرسب منه الكبريت :-

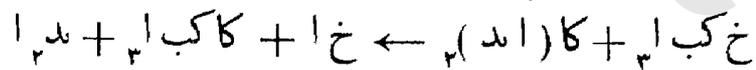


ويتكون الحامض أيضاً بمعاملة تحت كبريتيت الصوديوم (ص ٣ كب ١) بحامض الأكسليك .

ومن أملاحه المهمة تحت كبريتيت الصوديوم ( أو أيدروكبريتات الصوديوم ) ، وهو يحضر بوضع كمية من الخارصين في زجاجة ثم ملأها بمخلوط مكون من محلول مركز بارد من بيكبريتيت الصوديوم ومحلول من حامض الكبريتوز بنسب معينة كما في المعادلة :-



وتسد الزجاجة وتوضع في الماء البارد مدة من الزمن حتى يتم التفاعل ، ثم يضاف للزجاج كمية من ابن الجير لترسيب كبريتيت الخارصين :-



ويرشح المحلول الذي يكون به تحت كبريتيت الصوديوم ويسخن تسخيناً هيناً ثم يضاف اليه كلوريد الصوديوم الذي يساعد على ترسيب تحت الكبريتيت على هيئة بلورات منشورية .

تتأكسد تحت كبريتيت الصوديوم بسهولة في الهواء الجوى أو بتأثير المواد القابلة لأعطائها الأكسجين أو أخذ الايدروجين منها . ولذلك فإنها تستعمل في الصباغة .

فإنها تختزل النيلة الزرقاء العديمة الذوبان إلى مركب أبيض قابل للذوبان ( النيلة البيضاء ) وبذا يمكن جعل المحلول ينفذ في الأنسجة المراد صباغتها ، ثم بتعريض الأنسجة للهواء تتأكسد النيلة البيضاء وتتحول ثانية إلى النيلة الزرقاء العديمة الذوبان وتبقى ملاصقة للنسيج .

### سابع أكسيد الكبريت ( ك ب ٣ ) وحمض فوق الكبريتيك

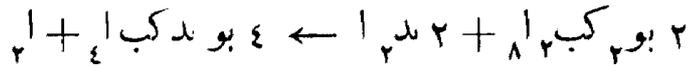
لاحظ ( برتلو ) سنة ( ١٨٧٨ ) أنه بتعريض مخلوط من ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين للتفريغ الكهربائي الصامت يحدث انكماش في الحجم الغازي وتتكون كمية من سائل لزج القوام يتجمد في درجة صفر ، واعتبر ( برتلو ) هذا المركب أندريد فوق الكبريتيك ( ك ب ٣ ) . اعتبر بعض الباحثين فيما بعد أن المركب المشار إليه هو مخلوط من ( ك ب ٣ ) و ( ك ب ٤ ) . وعلى كل فإنه يتحلل بسرعة ، فبارتفاع الحرارة قليلا يكون أكسجين وثالث أكسيد كبريت ، ويتحول في الهواء الرطب إلى حامض كبريتيك .

ويتكون حامض فوق الكبريتيك الثنائي ( ك ب ٣ ) بالتحليل الكهربائي لمحلول به ٥٠ ٪ حامض كبريتيك واستعمال سلك من البلاتين محاط بأنبوبة زجاجية كقطب موجب ، وسلك من النحاس يلف حول الأنبوبة الزجاجية بمثابة قطب سالب . ( يغمر الجهاز في الثلج أثناء العملية ) .

ويتكون الحامض أيضاً عند مزج حامض الكبريتيك المركز باحتراس بفوق أكسيد الأيدروجين . وهو يتحلل بسهولة مكوناً أكسجين ، فهو عامل مؤكسد ، يؤكسد ثاني أكسيد الكبريت في الدرجة الاعتيادية ( مكوناً حامض كبريتيك وحامض الثيونيك الثالث ) ، ويؤكسد يوديد البوتاسيوم ، وكبريتات الحديدوز ، ولكنه لا يؤكسد حامض الزرنيخوز ، وحامض الكروميك ، وفوق منجنات البوتاسيوم ( ويميزه ذلك عن فوق أكسيد الأيدروجين ) .

وتحضر أملاحه - فوق الكبريتات - في الصناعة بالتحليل الكهربائي

لمحاليل الكبريتات مضافا اليها حامض الكبريتيك . وفوق كبريتات البوتاسيوم والامونيوم ملحان يحضران بكثرة وهما ثابتان على الحالة الصلبة ، ولكنهما يتحللان ببطء عند عمل محلول منهما ، فيتصاعد أكسجين أوزونى .



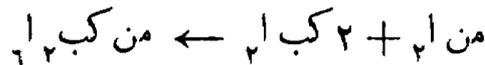
وتؤكسد فوق الكبريتات جميع الفلزات ما عدا الذهب والبلاتين ، كما تؤكسد أملاح الفلزات المختلفة ، فتكون فوق أكسيد مع أملاح المنجنيز والكوبلت والنيكل والرصاص ، وتكون فوق كبريتات البوتاسيوم مع نترات الفضة راسباً أسود اللون من فوق أكسيد الفضة .

حضر ( كارو ) سنة ١٨٩٨ حامض فوق الكبريتيك الاحادى ( بد ٢ كب ٤ ) باذابة فوق كبريتات البوتاسيوم ( بو ٢ كب ٨ ) فى حامض الكبريتيك المركز ويسمى هذا الحامض ( بحامض كارو ) وهو يؤكسد اليوديدات فينفصل اليود منها مباشرة بينما يكون تأثير حامض فوق الكبريتيك الثنائى ( بد ٢ كب ٨ ) بطيئاً جداً فيها .

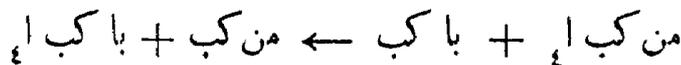
## الاحماض الثيونية

( ١ ) حامض الثيونيك الثنائى ( بد ٢ كب ٤ )

يعامل ثانى أكسيد المنجنيز وهو فى حالة تعليق فى الماء المبرد فى الثلج بتيار بطيء من ثانى أكسيد الكبريت :-

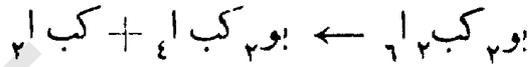


فيتكون ثانى ثيونات المنجنيز وكمية من كبريتات المنجنيز ، ثم يضاف كبريتيد الباريوم للتخلص من الكبريتات ، وتحول ثانى ثيونات المنجنيز إلى ثانى ثيونات الباريوم :-



فيرسب كبريتيد المنجنيز وكبريتات الباريوم وتبقى ثيونات الباريوم في المحلول ( باكب ٢ ١ ) . ويمكن الحصول على حامض الثيونيك الثنائي من هذا المحلول بمعاملته بحامض الكبريتيك شيئاً فشيئاً ثم تركيز المحلول المترشح تحت ضغط منخفض .

تتحلل الثيونات الثنائية بالتسخين :-

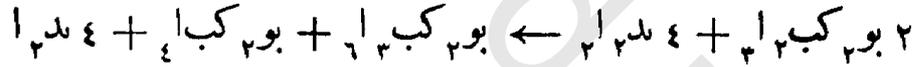


( ٢ ) حامض الثيونيك الثلاثي ( ند ٣ كب ١ )

تحضر ثيونات البوتاسيوم الثلاثية بأمرار ثاني أكسيد الكبريت في محلول من ثيوكبريتات البوتاسيوم :-



وهي تتكون أيضاً بأكسدة الثيوكبريتات بفوق أكسيد الأيدروجين :-



( ٣ ) حامض الثيونيك الرباعي ( ند ٤ كب ١ )

تتكون ثيونات الصوديوم الرباعية بمعاملة محلول من اليود بمحلول من

ثيوكبريتات الصوديوم :-



فيختفي لون اليود، وبما أن هذا التفاعل كمي فيستعمل في تقدير اليود محلول

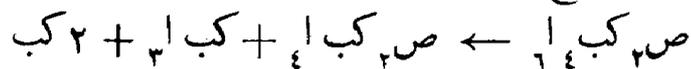
عيارى من ثيوكبريتات الصوديوم . ولتحضير رابع ثيونات الصوديوم يذاب

اليود في الكحول ويبرد المحلول ، ثم يضاف اليه نقطة فنقطة محلول مشبع من

ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصير لون المحلول أصفر فاتح . فتتبلور رابع

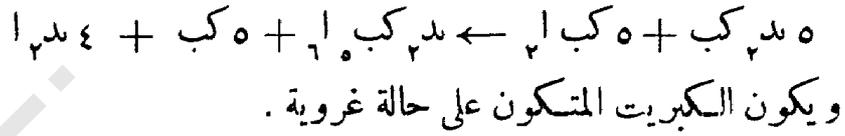
الثيونات من المحلول وتغسل بالكحول وتجفف على حامض الكبريتيك .

تتحلل محاليل رابع الثيونات تدريجياً :-



( ٤ ) حامض الثيونيك الخماسى ( بد ٢ كب ٥ ا ٦ )

يتكون هذا الحامض بأمرار تيار من كبريتيد الايدروجين وثانى أكسيد الكبريت بحجم متساو فى الماء الدافىء :-



( ٥ ) حامض الثيونيك السداسى ( بد ٢ كب ٦ ا ٦ )

تتكون ثيونات البوتاسيوم السداسية بمعاملة محلول من نترت البوتاسيوم بمحلول من ثيوكبريتات البوتاسيوم ( بنسبه ١ : ٣ جزئياً ) ، وصب المزيج فى حامض الايدروكلوريك المركز المبرد ، ثم رج المخلوط بشدة . ويمرر تيار من الهواء فى المحلول لطرد أكاسيد النروجين ثم يبرد ، فيتبلور كلوريد البوتاسيوم وبتركيز المحلول تحت ضغط منخفض ، تبلور منه ثيونات البوتاسيوم السداسية .

