جامعة البعث الجمعية الكيميائية السورية كلية العلوم قسم الكيمياء كباته و الصناعات ال<mark>ق</mark> عليه مد عامر الأخرس اشراف الأستاذ طارق إسماعيل كاخيا

الكبريت الذري Z=16

مدخل: يقع الكبريت في الفصيلة السادسة من الجدول الدوري وهو عنصر الامعدني ولا يتفوق عليه في الكهرسلبية سوى الهالوجينات والأكسجين و الآزوت



تنتهي الطبقة الالكترونية الخارجية لهذا العنصر بالشكل الخارجية لهذا العنصر بالشكل الزوجية أكسدته الزوجية أكثر ثباتا من غيرها (6, 4, 2) وذلك لأنه يشترك الكتروني حازبين وزوج الكتروني حر أو زوجين في تشكيل الروابط الكيميائية , إلا أن درجتي الأكسدة العظمى لعنصر الكبريت.

## لمحة تاريخية:

للكبريت تاريخ قديم كأية مادة كيميائية أخرى فقد تطور من مادة صفراء غامضة لدى الكيميائي القديم إلى وإحدة من أكثر المواد فائدة في الحضارة الحديثة .

كان يحرق في الطقوس الوثنية القديمة لطرد الأرواح الشريرة , واستخدمت أبخرته لتبييض القماش والقش و واصلت شركة فرنسية احتكارها لهذه المادة على مدى سنوات عن طريق سيطرتها على الإمداد العالمي من صقلية .

لعب الكبريت دورا هاما في الكيمياء العربية ، وكان يظن أنه جزء أساسي في كل المعادن و أن المواد تتكون من الزئبق والكبريت و استعاروا اسما له , وقد اكتشف الكيميائيون أنواعا كثيرة منه و أطلقوا عليها مسميات جمّة مثل: العروس الصفراء والسر الإلهي والزعفران , و الكبريت مصطلح عربي مأخوذ من كلمة كبريتو الأكادية عن طريق اللفظ الآرامي كوابهرينا، وقد عُرف كل من الكبريت الرسوبي والبركاني , وفي كتاب المرشد إلى جواهر الأغذية وقوى المفردات من الأدوية للتميمي الذي لا

يزال مخطوطا بالمكتبة الوطنية بباريس إشارة إلى موضع يوجد به النوع الرسوبي الأبيض ، وهو واقع على ساحل البحر الميت بجوار القدس والواقع أن كميات من النوع الرسوبي موجودة في الصلصال مختلطة بالجبس و كربيد الكالسيوم على الشاطئ الأيمن لنهر الأردن على بعد ميل من البحر الميت ، ويشير الخزرجي في كتابه الرسالة إلى وجود نبع كبريت على جبل " دماوند " وقد تبلورت حوله الرسوبيات ، ويعرف منابع سلفر ( كبريت دورق ) في خورستان. وعلى العموم فهناك أربعة أنواع من النوع الرسوبي يختلف كل منها عن الآخر في اللون ما بين أصفر وأبيض وأسود وأحمر، بل إن الرازي يعدد منها ستة أنواع: النوع الأول الرسوبي النقي الضخم، والنوع الثاني هو الرسوبي النقي المحبب أي إنه على شكل حبيبات ، والنوع الثالث هو الأبيض العاجي اللون ، والنوع الرابع الرسوبي المختلط بالتراب ، والنوع الخامس الرسوبي الأسود الموجود بالأحجار والنوع السادس الرسوبي الأحمر، وكذلك تختلف الأسماء من حيث صفته ، فهناك الكبريت القاني والكبريت الذهبي وكبريت الذكر وكبريت بحري وكبريت نهري. الخ والكبريت الأحمر كما يقول أرسطو و ابن البيطار يضيء ليلا ويرى ضوءه على بعد (فراسخ) عدة ما بقى في موضعه ، ويذهب آخرون للقول بأن الكبريت الأحمر إنما هو معدن يوجد في وادى النمل الذي سار فيه النبي سليمان عليه السلام ، وقد عرف الرازي أن الكبريت الأحمر لا يوجد على شكل معدن ، ويقرر الجاحظ في كتابه: رسالة في الجدّ والهزل ندرة هذا النوع من الكبريت

وقد تحدث مجموعة من الأطباء المسلمين عن فائدة الكبريت الطبية ومنهم: الطبري وابن البيطار، و الكندي و ابن سينا. فالكبريت كعلاج يشفي من الكحة والتقيحات، ويلصق بالصدر لعلاج الربو، ويعالج الجذام وأمراض الجلد بالكبريت ولو خلط بالنظرون أفاد في علاج الجرب، و يستعمل ضد لسعة الحيوانات السامة، وضد اليرقان والبرد والعرق والنقرس وآلام الأذن والصمم و التيتانوس.

وفي كتاب الحاوي في الطب و التداوي للرازي أن الكبريت يشفي الفالج وداء الفيل, وقد امتدح الخزرجي التداوي بالمياه الكبريتية و أشار إلى العيون الكبريتية وكيف أنها تشفى كثيرا من الأمراض.

و الكبريت من العناصر القديمة المعروفة واستعمله الرومان واليونان لتبييض الملابس كما أنه استعمل في العصور الوسطى كمادة طبية حيث يعتبر الكبريت مادة

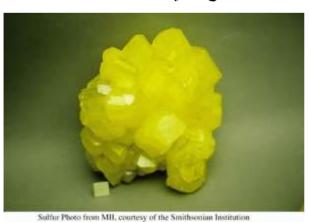
مسهلة وملينة للأمعاء , واستعمل في مسحوق البارود في القرن الرابع عشر وقد استخدم عنصر الكبريت قبل عام 1914 على نطاق ضيق في الولايات المتحدة الأمريكية السببين أولا: ارتفاع أسعاره نتيجة الاحتكار



Sulphur crystal

و ثانيا : وفرة البيريتات pyrites

وعلى الرغم من اكتشافه في خليج الولايات المتحدة في منطقة مكسيكو عام 1869 فإن استخراجه كان صعبا بسبب الطبقات الفوقية من الوعث quicksand وكانت الولايات المتحدة الأمريكية قبل عام 1914 تصنع معظم حمض الكبريت من البيريت المحلى والمستورد و من ثاني أكسيد الكبريت كناتج ثانوي من مصاهر النحاس والزنك



, وتزايد تعدين الكبريت في تكساس ولويزيانا بطريقة فراش 1914 لحيث عام 1914 حيث غطت معظم الاحتياجات المحلية ودخلت الأسواق العالمية ومؤخرا أصبح 1928 هو المصدر الرئيسي لعنصر الكبريت وهو ناتج ثانوي من

عملية نزع الكبريت من الغاز الطبيعي والنفط وتعبر كندا وفرنسا والولايات المتحدة من أكبر منتجى الكبريت المسترجع .

## وجوده في الطبيعة:

إن أهم خامات الكبريت هي الكبريت الحر المتوضع على القشرة الأرضية و في



باطنها و الكبريتيدات و أهمها البيريت و أهمها البيريت و أهمها البيريت (FeS2) و السفاليريت (ZnS) sphalerite (CuFeS2) و الككوبيريت (FeS و البالاند PbS وكبريت والغالين Sb2S3 وكبريت الميزرنيخ Sb2S3 وكبريت الميزرنيخ AS2S3 وكبريت

الزئبق HgS وكبريتات الكالسيوم ( الجبس ) أو الجص HgS و كبريتات المغنيزيوم و الفحم الحجري بنسبة 1.5 % و البترول بنسبة 4 - 6 ) % و الغازات الطبيعية بنسبة 17.2 % و لا تتوزع هذه الخامات توزعا متساويا في سطح القشرة الأرضية لذلك تعتمد الصناعات الكبريتية على الخامات الموجودة في مكان الصناعة . ولا يوجد إحصاء كامل ودقيق حول الاحتياطي العالمي



من الكبريت, و إنما هي إحصاءات تقريبية حيث يتركز الكبريت الطبيعي أو الحر في مناطق البراكين, فهو يتواجد في أيسلنده و إيطاليا و جزيرة مايلو اليونانية Milo وفي روسيا و النمسا

والمجر وجنوب فرنسا وفي إسبانيا و إيران والهند وفلسطين والجزائر و المغرب واليابان ( جزيرة الكبريت Sulphur Island ) و في المكسيك وتشيلي و البيرو وكذلك في

الولايات المتحدة الأمريكية و يوجد أيضا في نيوزيلندا وكل هذه البلدان إما تحوي مناطق بركانية أو قربية منها .

#### تحضير الكبريت:

أولا: يحضر من غاز H2S الموجود في الغاز الأرضي أو من الغازات الناتجة عن معالجة الكلور الخام وذلك بأكسدته بأكسيد الحديد الثلاثي , فيتشكل لدينا بنتيجة التفاعل كبريتيد الحديد الثنائي FeS والكبريت الحر والماء ويؤكسد الناتج بأكسجين المواء فيتشكل أكسيد الحديد من جديد والكبريت الحر وفق المعادلة:

$$H2S + Fe2O3 = 2 FeS + S + 3 H2O$$

والطريقة الصناعية المتبعة في تحضير الكبريت من غاز H2S:

يحرق كبريت الهيدروجين ليحول في الهواء إلى كبريت حر في فرن يدعى فرن كلاوس وفق المعادلة التالية:

#### $3 H_2S + 1.5 O_2 = 3 S + 3 H_2O$

يتألف فرن كلاوس من غلاف حديدي يتوسطه شبكة يتوضع عليها وسيط من البوكسيت أو الفحم الفعال , ويرسل مزيج ثلثه من كبريتيد الهيدروجين وثلثاه الآخران هواء ويجب الالتزام بهذه النسبة حتى لا يتشكل ثنائي أكسيد الكبريت خلال التفاعل . وخلال التفاعل تنتشر كمية من الحرارة .

من مساوئ هذه الطريقة القديمة هو عدم إمكانية الاستفادة من هذه الحرارة ولذلك أحدثت طريقة كلاوس الجديدة والتي يتم فيها تفاعل الأكسدة على مرحلتين .

في الأولى يحرق ثلث كمية غاز كبريتيد الهيدروجين ليحول بالهواء إلى ثاني أكسيد الكبريت وفق المعادلة:

$$H_2S + 1.5 O_2 = SO_2 + H_2O$$

حيث تتشر طاقة كبيرة يستفاد منها في تسخين الوسيط وتوليد البخار.

أما ثلثا الكمية الباقية من الغاز فتمزج مع ثنائي أكسيد الكبريت الناتج ثم يمرر بوسيط البوكسيت لبتشكل الكبربت الحروفق المعادلة:

$$SO_2 + 2 H_2S = 3S + 2 H_2O$$

ثانيا: يمكن تحضيره من الفلزات الحاوية على الكبريت وذلك بمعالجتها بـ CO2 فيتشكل الكبريت الحر فيتشكل الكبريت الحر

$$ZnS + CO2 = ZnO + CO + S$$

والطريقة الصناعية المتبعة في تحضير الكبريت من الكبريتيدات:

- بتسخين البيريت بمعزل عن الهواء وبوجود جسم مرجع حيث يسخن البيريت حتى درجة حرارة  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  البيريت وفق المعادلة التالية :

#### $FeS_2 = FeS + S$

كما يمكن معالجة البيريت تحت تأثير بخار الماء كمرجع ويتم التفاعل التالي:

$$3 \text{ FeS}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 3 \text{ FeS} + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$$

ثم يفاعل غاز كبريتيد الهيدروجين و ثنائي أكسيد الكبريت المتشكلين مع وسيط البوكسيت عند درجة حرارة  $^{\circ}$  600 فيتم إرجاع الغازات الكبريتية والحصول منها على الكبريت الحر .

# - طريقة أوركلا:

حيث يصهر البيريت مع كل من الفحم و كربونات الكالسيوم و أكسيد السيليسيوم في فرن عال حيث يرجع ثنائي أكسيد الكبريت المتشكل في أسفل الفرن إلى الكبريت الحر بالفحم المتوهج ويتشكل في أسفل الفرن السيليكات و تتصاعد غازات مختلفة مثل: 425, SO2, CO, CO2, COS

يتم تبريد هذه الغازات بغية فصل الكبريت أولا ثم فصل أول و ثاني أكسيد الكربون ثم إرجاع بقية الغازات الكبريتية بوجود وسيط البوكسيت إلى الكبريت .

# - معالجة البيريت بغاز الكلور أو كلوريد الهيدروجين:

يتحول البيريت تحت تأثير الكلور إلى كلوريد الحديد و كلوريد الكبريت وفق المعادلة التالية :

#### $2 \text{ FeS}_2 + 5 \text{ Cl}_2 = 2 \text{ FeCl}_3 + 2 \text{ S}_2\text{Cl}_2$

حيث يتحول \$2Cl2 في ظل الحرارة العالية إلى الكلور و الكبريت ويحول كلوريد الحديد إلى أكسيد الحديد و الكلور الناتج من الحالتين يجمع و يعاد استخدامه.

ثاثثا: يمكن تحضيره من تفاعل إرجاع كبريتات الكالسيوم بالكربون فيتشكل , CO في الدرجة SO2 , CO في الدرجة وفق المعادلات التالية : 800 °C وينطلق CO2 وفق المعادلات التالية :

$$2 \text{ CaSO4} + 2 \text{ C} = 2 \text{ CaO} + \text{ SO2} + 2 \text{ CO} + \text{ S}$$
  
 $\text{SO2} + 2 \text{ CO} = \text{ S} + \text{ CO2}$ 

والطريقة الصناعية المتبعة في تحضير الكبريت من الكبريتات:

لاستحصال الكبريت من الكبريتات تستعمل عدة مركبات: كبريتات الكالسيوم المائية و اللامائية و كبريتات المغنيزيوم و كبريتات الباريوم. وفي هذه الطريقة يمتم إرجاع الكبريتات إلى كبريتيد المعدن الذي يعالج بالماء و ثاني أكسيد الكربون ليتحول إلى كربونات المعدن و كبريتيد الهيدروجين:

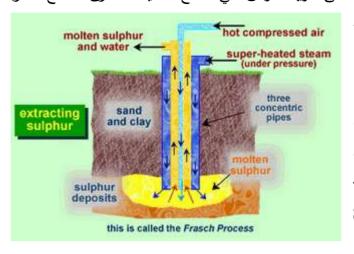
# كما يحض الكبريت بعدة طرق صناعية أخرى نذكر منها:

#### \* إستحصال الكبريت من خاماته العنصرية:

يستحصل على الكبريت منذ القدم في أوروبا من الكبريت الحر الموجود بين الصخور وذلك بحرق قسم منه (حوالي % 25) لتوليد الطاقة اللازمة لانصبهار القسم الآخر, ويسيل الكبريت المصبهور وهو معزول عن الهواء ويكون مشوبا ولذلك تتم تتقيته في أماكن استخراجه.

كما يوجد الكبريت في خليج المكسيك على شكل رواسب تشبه العدسات بطول يبلغ 120 Km و سماكة تتراوح ما بين m 50 – 25. و يتوضع حجر الكبريت على طبقة من الكبريتات و كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم اللامائية و كلوريد الصوديوم كما يعلو حجر الكبريت طبقات من الرمل و الغضار و التربة , ويصعب استخراج هذا الكبريت بالطريقة السابقة وذلك بسبب وجود الطبقات

الرملية لذلك تعتمد طريقة تسمى طريقة فراش ففي مطلع تسعينات القرن التاسع عشر

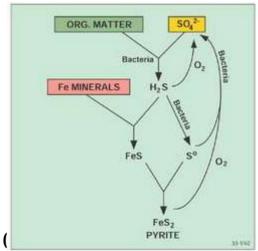


ابتكر هرمان فراش طريقته البارعة في صهر الكبريت تحــت الأرض أو تحــت البحر ومن ثم ضخه إلى السطح ومـن الطبيعـي استخدام معدات آبار النفط لحفـر ثقـوب إلــي قـاع الطبقـات التــي تحمــل الطبقـات التــي تحمــل الطبقـات التــي تحمــل الطبقـات التــي تحمــل

الكبريت وهي على مسافة m 750-750 تحت سطح الأرض , حيث يحفر في باطن الأرض حتى الوصول إلى طبقات حجر الكبريت ثم تدخل في الحفرة ثلاثة أنابيب معدنية متداخلة يرسل في الأنبوب الخارجي بخار الماء المسخن إلى الدرجة -160  $^{\circ}$  180 وبضغط يتراوح ما بين -10 ضغطا جويا فينصهر الكبريت من حجارته ويصعد في الأنبوب المتوسط نتيجة ضغط هواء مضغوط في الأنبوب الداخلي حيث يجمع على سطح الأرض على شكل كتل كبيرة وذات أوزان هائلة لا تقل عن ألف طن ويتطلب استخراج طن واحد من الكبريت بهذه الطريقة إلى حوالي -10 طن من الماء الساخن .

قبل ظهور طريقة فراش كان يجري تعدين الخامات الأولية للكبريت يدويا حيث يتم

تركيزها عن طريق حرق جزء منها في أكوام لصهر الباقي وسحب السائل وصبه في قوالب, وتطوير طريقة فراش جعل هذا الشكل من التعدين مكلفا بشكل لا يطاق يجري تعدين رواسب الكبريت آليا في بلدان الكتلة الشرقية وبمجال أضيق في بلدان أخرى وينتج الكبريت القابل للتسويق



عن طريق التسخين في محمات موصدة وسحب السائل وصبه في قوالب كبيرة ويحصل عليه في النهاية كمادة صلبة ويحول بعضه إلى زهر الكبريت بالتصعيد, ويمكن تحميص الخامات (من الرواسب البركانية ومثيلاتها) دون تحسين نوعيته لصنع غاز ثاني أكسيد الكبريت الذي يستخدم لإنتاج حمض الكبريت ولأغراض أخرى \* إستحصال الكبريت من ثاني أكسيد الكبريت:

يرجع ثاني أكسيد الكبريت بالفحم أو أحادي أكسيد الكربون إلى الكبريت الحر . و يستحصل على ثنائي أكسيد الكبريت اللازم من حرق كبريتيدات المعادن أو شيها أو إرجاع الكبريتات :

$$2 MeS + 3 O_2 = 2 MeO + 2 SO_2$$
 $MeSO_4 + C = MeO + SO_2 + CO$ 
 $2 SO_2 + 2 C = S_2 + 2 CO$ 
 $CO_2 + C = 2 CO$ 
 $2 SO_2 + 4 CO = S_2 + 4 CO_2$ 

ويرسل ثنائي أكسيد الكبريت مع الهواء و مسحوق الفحم إلى فرن تبلغ درجة حرارته حوالي °C حيث يتحول القسم الأكبر من ثنائي أكسيد الكبريت إلى - 950 °C حوالي °C بعدئذ يفصل هباب الفحم عن الغازات الكبريتية وتقاد إلى وسيط البوكسيت المسخن حتى درجة حرارة °C 600 حيث يتم الإرجاع الكلي لهذه الغازات ثم تؤخذ الغازات الناتجة و تبرد ونحصل على الكبريت السائل , يمكن تصليب الكبريت في أحواض تخزين كبيرة أو إبقاؤه سائلا في صهاريج تخزين مسخنة بالبخار و ينقل أكثر من إجمالي الكبريت في الولايات المتحدة على شكل سائل في عربات صهريجية ومراكب أو سفن مسخنة , يخفض هذا الإجراء تكاليف الشحن ويقدم للمشتري كبريتا نقيا .

وتتضمن الموارد الأخرى للكبريت ( الموجودة أو المحتملة ) غازات أفران فحم الكوك والزيوت الخام التركيبية من الرمال القطرانية أو الزيت الحجري , تعمل مصانع الرمال القطرانية والزيت الحجري في كندا والبرازيل ويسترجع الكبريت حاليا بكميات ضئيلة جدا من الفحم ولكن الجهود لتخفيف إطلاق غاز ثاني أكسيد الكبريت عن طريق

تطوير فيولات نظيفة من الفحم قد تنتج كميات هامة في المستقبل و يمكن لتقنية تنظيف الفحم أن تزيل حوالي نصف الكبريت الموجود في الفحم ويمكن إزالة الكبريت العضوي فقط بمعالجات التغويز والإسالة والهدرجة.

الكبريت من مصادر أخرى: بسبب الأنظمة الصارمة لمنع تلوث الهواء, أنشئت مصانع حمض الكبريت لتزيل وتستخدم SO2 الذي تحمله الغازات الناتجة من تحميص خامات السلفيد وصهر تلك الخامات وحرق الحمض المستهلك وبقايا الحمض الناتجة من مصافي البترول, إن ثاني أكسيد الكبريت السائل من هذه المصادر هو الناتج المفضل أحيانا, وقد قلصت بعض المصاهر التقليدية للنحاس من قدرتها على استرجاع الكبريت لأن تركيز ثاني أكسيد الكبريت في بعض الغازات المنطلقة منخفض جدا مما يجعل صناعة حمض الكبريت غير اقتصادية, بينما تتتج الأفران الكهربائية والمصاهر الومضية ثاني أكسيد الكبريت بتركيز أعلى مما يجعله مناسبا لاسترجاع عنصر الكبريت أو حمض الكبريت, فطريقة المصاهر الومضية لوتوكومبو وحدها تستخدم تجاريا.

يستخدم مصهر أوتوكومبو الومضي Outokump, إضافة إلى مصاهر متسوبيشي و نورندا المتواصلة من أجل الصهر المتواصل لخامات النحاس وتوصيل غازات ثاني أكسيد الكبريت ذات التركيز العالي لتصنيع حمض الكبريت .

و لم يتم استرجاع الكبريت من غازات المداخن في محطات الطاقة إلا في بعض المنشئات الصغيرة وعندما تحتاج وحدات الطاقة إلى معالجة غازات المداخن فيها فإنها تقوم عادة بمعالجة الغازات بالمحاليل القلوية للجير والصوديوم وتطرح الثمالة وهي في العادة سلفات الكالسيوم أو سلفيت الكالسيوم أو كلاهما معا .

وصل الإنتاج العالمي من الكبريت المستخلص من الغازات المنطقة من محامص وصل الإنتاج العالمي من الكبريت المستخلص من الغازات المنطقة من محامص ومصاهر البيريت إلى 000 000 000 طنا عام 1980 و يتجاوز المخزون الاحتياطي العالمي للكبريت 000 000 26 طنا وسيزداد هذا المخزون مع اكتشاف الموارد الجديدة في السعودية والعراق وبولونيا.

#### الخواص الفيزيائية:

للكبريت ثلاثة نظائر 34, 33, 34 وهو يوجد بعدة أشكال متأصلة ففي درجة الحرارة التي تزيد عن $^{\circ}$  95.5 يكون لدينا الكبريت أحادي الميل أما في درجات الحرارة أقل من  $^{\circ}$  95.5 يكون لدينا الكبريت المعيني والكبريت في جميع حالاته

Element Properties for Sulfur (S)			
<b>Element Property</b>	Value	Units	
Atomic Number	16		
Atomic Weight	32.066		
Melting Point	386.	K	
Boiling Point	717.824	K	
Heat of Fusion	1.23	J Kg mol <sup>-1</sup>	
Heat of Vaporization	9.62	J Kg mol <sup>-1</sup>	
Density	2070.	kg m <sup>-3</sup>	
Thermal Conductivity	0.269	W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	
Ionization Potential	10.36	eV	
Specific Heat	0.71	J K g <sup>-1</sup>	
Solar System Abundance	0.0000326		

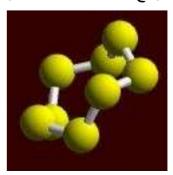
(صلب, سائل, غاز) يتألف من 8 ذرات والكبريت مادة هشة صفراء اللون لا ينحل في الماء ولكنه ينحل في محلول CS2 والمحلات اللاقطبية الأخرى, و يبين الجدول التالي أهم الخصائص الفيزيائية

## الكبريت المعيني :

يحضر هذا النوع من الكبريت ببلورة الكبريت من محلوله في ثنائي كبريتيد

الكربون فنحصل في نهاية البلورة على بلورات سطوحها بشكل معيني ينصهر في الكربون فنحصل في نهاية البلورة على بلورات سطوحها بشكل معيني ينصهر في 112.8 °C وتكون جزيئاته مؤلفة من 8 ذرات حيث يرجع تشكيل مثل هذه الجزيئات الكبيرة إلى ميل عناصر المجموعة السادسة لتشكيل

رابطتين مشتركتين بدلا من رابطة مضاعفة واحدة و يمكن الحصول على جزيئات ثنائية الذرة S2 إذا سخن بخار الكبريت إلى درجات الحرارة العالية إلا أن هذه



الجزيئات  $S_2$  تكون أقل ثباتا من الجزيئات الكبيرة الحاوية على روابط أحادية . الكبريت الموشوري :يكون ثابت في درجات حرارة أعلى من 95.5 حيث تمثل هذه الدرجة نقطة التحول أو درجة التوازن بين الكبريت الموشوري والكبريت المعيني, ينصهر الكبريت الموشوري عند  $C_0$   $C_0$  عند  $C_0$   $C_0$  وكثافته (  $C_0$   $C_0$  الكبريت الموشوري عند  $C_0$  عند  $C_0$   $C_0$  وكثافته (  $C_0$   $C_0$  أقل أحادية الموشوري عند  $C_0$  أدرجة التوازن بين الكبريت الموشوري عند  $C_0$ 

ويكون السائل الناتج متحركا وذو لون أصفر ولزوجته منخفضة لأن الجزيئات المؤلفة له \$8 تكون كروية الشكل تقريبا لذلك يمكن أن تنزلق فوق بعضها البعض بسهولة كبيرة, وعند رفع درجة حرارتها إلى 200 فان لونه يصبح عاتما وقد يتحول إلى أحمر عاتم وتزداد لزوجته, وعند تبريد هذا السائل وذلك بصب مصهوره في ماء بارد يتشكل لدينا سائل مطاطي يدعى بالكبريت البلاستيكي, لا ينحل هذا النوع من الكبريت في المحل \$100 لا أنه يتحول بعد بضع ساعات إلى الكبريت المعيني.

يغلي الكبريت عند الدرجة °C مشكلا بخارا وعند قياس كثافة هذا البخار تبين أنه يتألف من S2 S4 S6 S8 حيث نسبة S2 تزداد بازدياد درجة الحرارة فهذا البخار يتغير بتغير درجة الحرارة حيث يمر من اللون الأسود إلى الأحمر فالأصفر ويعد الكبريت جسما غير ناقل للحرارة والكهرباء ويستخدم كمادة عازلة.

وقد لوحظ أنه بازدياد درجة الحرارة فان لزوجة الكبريت المصهور تتخفض من 152 [1.5 من 118 إلى 152 [1.5 من 118 إلى 152 كرجة وبعد هذه الدرجة تزداد اللزوجة بشكل مفاجىء ويفسر ذلك بتغيرات الحرارة النوعية للكبريت السائل مع تغيرات درجة الحرارة حيث ترتفع الحرارة النوعية للكبريت السائل بارتفاع درجة الحرارة لغاية الدرجة من 160 وبعد ذلك تبدأ بالتناقص وهذه الظاهرة تؤدي إلى التزايد السريع جدا للزوجة الكبريت السائل لذلك لا تستخدم في الصناعة درجات حرارة أعلى من 0° 152 لصهر الكبريت.

#### الخواص الكيميائية:

الكبريت عنصر فعال نسبة إلى زميله الأكسجين وهو يتحد مع أكثر العناصر بسهولة مشكلا مركبات متعددة لها أهميتها في عالم الصناعة والكيمياء أي أن الكبريت ينضم

إلى العناصر ضما وهو يعتبر فعالا من الناحية الكيميائية فيتحد مباشرة مع العناصر عدا الآزوت و التيليريوم واليود والذهب والبلاتين والإيريديوم.

#### بتصف الكبربت بعدة خواص:

- اتحاده مع أشباه المعادن :
- 1. مع H2: يتحد الهيدروجين مع بخار الكبريت ويتشكل بالنتيجة H2S ويكون التفاعل متوازنا:

#### $H_2 + S = H_2S$

- 2. مع الهالوجينات: مع الكلور يتحد ويشكل عدة نواتج مختلفة منها: SCl2, S3Cl2, SCl4, CISSCl أما مع الفلور فيشكل عدة مركبات مثل 8F4, SF6, S2F10, SSF2, FSSF, S2F4 وغيرها من المركبات و مع البروم يشكل S2Br2 ومع اليود S2I2 و سوف نتحدث عنها لاحقا .
- 3. مع الأكسجين: يتحد الكبريت مع الأكسجين ويشكل SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, so . S2O, S2O3, S2O7, SO4 وسنتحدث عنها لاحقا
  - 4. مع الكربون: يتحد بخار الكبريت مع الكربون ويتشكل لدينا CS2 .
- اتحاده مع المعادن: يتحد الكبريت مع جميع المعادن تقريبا باستثناء المعادن الثمينة مشكلا الكبربتيد الموافق.
- اتحاده مع الماء: لا يتفاعل الكبريت مع الماء البارد إلا أنه يتفاعل مع بخار الماء وهو في حالة الغليان مشكلا غاز كبريتيد الهيدروجين وغاز 502

#### $2 S + 2 H_2O = SO_2 + 2 H_2S$

• تفاعله مع الأسس: يتحد الكبريت مع الأسس والقلويات وهي في حالة الغليان ويتشكل بالنتيجة نوعين من الأملاح:أملاح الكبريتيد وأملاح الكبريتيت وفق المثال التالي:

#### $3 S + 6 KOH = 2 K_2S + K_2SO_4 + 3 H_2O$

• الخواص الإرجاعية للكبريت: يعد الكبريت عاملا مرجعا قويا فعند تفاعله مع حمض الكبريت وحمض الآزوت يتشكل لدينا غاز ثاني أكسيد الكبريت بالنسبة

لحمض الكبريت ويتشكل لدينا حمض الكبريت عند تفاعله مع حمض الآزوت وفق المعادلات التالية:

#### $S + 2 H_2SO_4 = 3 SO_2 + 2 H_2O$ $S + 6 HNO_3 = H_2SO_4 + 6 NO_2 + 2 H_2O$

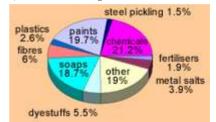
كما يمكن للكبريت أن يرجع ملح ثاني كرومات البوتاسيوم إلى ملح الكبريتات ويتشكل أكسيد الكروم:

$$S + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

#### استعمالات الكبريت:

للكبريت استعمالات شتى فاستعمل منذ القديم في البارود الأسود وهو أحد عناصره الهامة واستعمل في الطب كمرهم بحالة كبريت غروى لمداواة الأمراض الجلدية كما

تستعمل مياهه لهذه الغاية أيضا أما في الزراعة ويدم الأواعة في شتى أشجار في شتى أشجار في شتى أشجار الكرمة وغيرها لحفظها من بعض الآفات الزراعية وفي الصناعة لصناعة حمض الكبريت والمركبات



الكبريتية المختلفة مثال كبريت الكربيت الكربيت الكربون وكلما زادت وكبريت الكلور S2Cl2 وفي صناعة أعواد الثقاب وصناعة الكاوتشوك وكلما زادت نسبة الكبريت فيه كلما ازداد تصلبا حتى يصبح صلبا ويدعى بالأيونيت حيث تصنع منه أجهزة الهاتف وغيرها ويدخل الكبريت في تركيب الأصبغة الكبريتية .

يجري تحويل أكثر من %90 من الكبريت إلى حمض الكبريت ولكن الاستخدامات

الصناعية الأخرى كثيرة منها :عجينة الخشب وثاني سلفيد الكربون ومبيدات الحشرات ومبيدات الفطور وعوامل التبييض والمطاط المفلكن والمنظفات والمستحضرات الصيدلانية والمواد الصباغية .

ومن الاستخدامات الجديدة التي تمت دراستها:

- مادة باسطة لإسفلت الرصف
- كونكربتات البيتون و ملاطات الكبربت



- معالجة النبات والتربة
- البطاريات المعدنية التي تحتوي على الكبريت والقلي
  - العزل بالكبريت الرغوي

# المركبات الهيدروجينية للكبريت (H2S)

#### تحضير H2S:

من تفاعل كبريتيد الحديد الثنائي FeS مع الحموض الممددة مثل حمض كلور الماء أو حمص الكبريت أو مصن الاتحاد المباشر بين العنصرين S و S عند الدرجة S 000 ويكون التفاعل متوازنا أو من تفاعل بعض الكبريتيدات مع الماء :

$$FeS + 2 HCl = FeCl_2 + H_2S$$
  
 $S + H_2 = H_2S$   
 $Al_2S_3 + 6 H_2O = 3 H_2S + 2 Al(OH)_3$ 

## خواص H2S الفيزيائية:

hydrogen (I) sulfide

غاز كبريت الهيدروجين هو غاز عديم اللون له رائحة كريهة تشبه رائحة البيض الفاسد وهو ينحل بشكل جيد في الماء وهو أثقل من الهواء كما أن المحلول المائي له يدعى بحمض كبريتيد الهيدروجين وهو يختلف عن الماء

من حيث الثبات فهو أقل ثباتا منه والسبب في ذلك يعود إلى نصف قطر ذرة الكبريت الكبير بالمقارنة مع نصف قطر ذرة الأكسجين ولذلك تكون الرابطة OH في الماء أقصر وأمتن من الرابطة SH كما أن محاليله المائية لا يمكن حفظها لفترة طويلة وذلك لأن هذا المركب جسم مرجع حيث تتأكسد محاليله شيئا فشيئا متحولا إلى الكبريت الحر والذي نستدل عليه من تعكر المحلول .ويبين الجدول التالي أهم خواصه الفيزبائية:

ر الحدول الدوري / 16 /	ساسلة عناصا
------------------------	-------------

General		
Name	Hydrogen sulfide	
Chemical formula	<u>H<sub>2</sub>S</u>	
<u>Appearance</u>	Colourless gas	
Physical		
Formula weight	34.1 <u>amu</u>	
Melting point	187 <u>K</u> (-86 <u>°C</u> )	
Boiling point	213 <u>K</u> (-60 <u>°C</u> )	
Solubility	0.33 g in 100g water	
Thermo chemistry		
$\Delta_{\underline{f}}\underline{H}^{0}_{\underline{gas}}$	-20.5 <u>kJ/mol</u>	
S <sup>0</sup> gas, 1 bar	205.77 J/mol·K	
Safety		
Ingestion	May cause nausea and vomiting.	
Inhalation	Dangerous, may be fatal. Symptoms are diverse - see reference.	
Skin	May cause severe pain and itching.	
Eyes	May cause burns.	

ويعطى طيف الكتلة له بالشكل التالي :

mass %
34 100.0
\_\_\_\_\_\_
35 0.8
36 4.4 \_\_\_
37 0.0
38 0.0

# خواص H2S الكيميائية:

#### 1. الخواص الإرجاعية:

يعد هذا المركب من الأجسام المرجعة القوية وخاصة في المحاليل المائية فهو يشكل الكبريت الحر فمثلا عند تفاعله مع الهالوجينات Cl2, Br2 فانه يحرر الكبريت وعند تفاعله مع I2 يكون بصورة أقل ويشكل الكبريت الحر ويستخدم التفاعل الأخير في معايرة اليود

#### $H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$

كذلك يستطيع H2S أن يرجع المؤكسدات القوية مثل برمنغنات البوتاسيوم حيث يتشكل الكبريت والمركبات الأخرى والوسط يكون حمضيا وليكن ( H2SO4 ) وفق المعادلة:

KMnO4 + 5 H2S + 3 H2SO4 = 5 S + K2SO4 + 2 MnSO4 + 8 H2O

أما عند تفاعله مع الأكسجين فيتشكل نوعين من المركبات وهذه المركبات تتعلق بكمية الأكسجين فعندما تكون كمية الأكسجين قليلة يتشكل الكبريت الحر وعندما تكون كبيرة يتشكل SO2 وفق ما يلي:

$$H_2S + O_2 = 2 S + 2 H_2O$$
  
 $H_2S + 3/2 O_2 = SO_2 + H_2O$ 

كما أن تفاعل غاز H2S يتأكسد بالكلور ويتشكل الكبريت ويتأكسد بحمض الكبريت ويتشكل لدينا الكبريت الحر وغاز ثاني أكسيد الكبريت والماء ...غاز SO2 الناتج يتفاعل مرة أخرى مع غاز H2S ويتشكل الكبريت الحر والماء أما عند تفاعله مع الآزوت يتشكل الكبريت الحر و NO2 وفق ما يلي:

$$H_2S + Cl_2 = S + 2 HCl$$
 $H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2 H_2O$ 
 $H_2S + SO_2 = 2S + 2 H_2$ 
 $H_2S + 2 HNO_3 = S + 2 NO_2 + 2 H_2O$ 

#### 2. تشكيله للكبريتيدات:

يمكن أن يشكل غاز كبريتيد الهيدروجين H2S الكبريتيدات الموافقة بعدة طرق مثل تأثير غاز H2S وأملاحه على محلول أملاح المعادن كما في المثال التالي:

$$Cu^{+2} + H_2S + 2 H_2O = CuS + 2 H_3O^{+}$$

# 3. خواصه الحمضية:

تكون المحاليل المائية لغاز كبريتيد الهيدروجين حمضية إذ يعد هذا المركب حمضا ضعيفا ثنائي الوظيفة حيث تتأكسد محاليله المائية تلقائيا بأكسجين الهواء ويتشكل الكبريت والماء ويلاحظ أن H2S يتخلى عن الكتروناته بسهولة في المحلول المائي إلى الأكسجين

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

المركبات الأكسيجينية للكبريت (الأكاسيد)

يشكل الكبريت عدة أكاسيد عند اتحاده مع الأكسجين منها:

: SO2 ثاني أكسيد الكبريت sulfur(IV) oxide

#### بنیته:

يتمتع ثاني أكسيد الكبريت ببنية زاوية ذات نمط تهجين من الشكل

كما هو موضح في الشكل المجاور ويكون رقم أكسدة  ${\rm SP}^3$  الأكسجين في هذا المركب -2 و نسبته المئوية %

أما الكبريت فيكون رقم أكسدته +4 و نسبته المئوية % 50.05.

#### تحضير SO2 مخبريا:

يحضر من إرجاع حمض الكبريت إما بالكربون أو الكبريت أو النحاس وفق المعادلات:

أو يحضر من تفاعل حمض الكبريت الممدد مع محلول ملح كبريتيت الصوديوم المعتدل أو الحامضي فيشكل لدينا بالنتيجة الملح الموافق وحمض الكبريتي هذا الحمض غير ثابت بتفكك إلى SO2 والماء

$$H_2SO_4 + N_{a2}SO_3 = N_{a2}SO_4 + H_2SO_3$$
  
 $H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$   
 $20$ 

#### تحضير SO2 صناعيا:

يحضر من تفاعل الكبريت مع الأكسيجين فيشكل SO2 أو من تفاعل ملح الكبريتيد أو متعدد الكبريتيد لأكسيجين الهواء فمثلا عند تفاعل بيريت الحديد مع الأكسيجين يتشكل أكسيد الحديد وثانى أكسيد الكبريت وفق المعادلات التالية:

$$S + O_2 = SO_2$$
  
2 FeS + 11/2 O<sub>2</sub> = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4 SO<sub>2</sub>

Physical		
Formula weight	64.1 <u>amu</u>	
Melting point	( -72.5°C )	
Boiling point	263 <u>K</u> (-10 <u>°C</u> )	
Density	$1.4 \times 10^3 \frac{\text{kg/m}^3}{\text{(liquid)}}$ 2.8 kg m <sup>-3</sup> (gas)	
Solubility	9.4 g in 100g water	
Thermochemistry		
$\Delta_{\underline{f}} \underline{H}^{\theta}_{\underline{gas}}$	-296.84 <u>kJ/mol</u>	
S <sup>0</sup> gas, 1 bar	248.21 J/mol·K	
Safety		
Ingestion	Relatively low toxicity, may cause nausea and vomiting. Long term hazards known.	
Inhalation	Extreme irritation.	
Skin	Hazardous when cryogenic or compressed.	
Eyes	Hazardous when cryogenic or compressed.	

#### الخواص الفيزبائية:

هو عبارة عن غاز عديم اللون له رائحة واخزة وكربهة بنصهر عند 72.5-°C ويغلي عند الدرجة 0-°C وهو ثابت حراربا ولا بتفكك إلا عند الدرجة C و 2800°C وما فوقها وهو سهل التميع وينحل جيدا في الماء ويعد وسطا لا مائيا تجري فيه العديد من التفاعلات الكيميائية وهو غاز مسمم للدم وموذى للنبات الأخضر ويتذمر منه في المناطق والأقاليم المنتجة , و يبين الجدول التالي أهم الخواص الفيزيائية التي يتمتع بها المركب : SO2

#### و يعطى طيف الكتلة له كالتالى:

mas	ss %	
64	100.0	
65	0.9	
66	4.8	
67	0.0	
68	0.0	

#### الخواص الكيميائية:

أهم خاصة يتمتع بها هذا المركب هو الصفة الإرجاعية وأحيانا يلعب هذا المركب دور جسم مؤكسد بوجود مرجعات أقوى منه .

## 1 - الخواص الإرجاعية:

يقوم SO2 بتثبيت العناصر الكهرسلبية وذلك بتفاعلات ضم فمثلا عند تفاعله مع الكلور يتأكسد ويتشكل مركب جديد يدعى كلوريد السلفوريل SO2Cl2 وفق المعادلة:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

المركب الناتج ينحل في الماء ويشكل الحمض الموافقة وهي حمض الكبريت وحمض كلور الماء وفق:

$$SO_2Cl_2 + 2 H_2O = 2 HCl + H_2SO_4$$

# 2 - التفاعل مع الأكسجين:

يتفاعل SO2 مع الأكسجين ويشكل SO3 وفق:

$$SO_2 + O_2 = SO_3$$

3 – يمكن أن يقوم SO2 بدور المرجع عند تفاعله مع المؤكسدات القوية وبوجود الماء فمثلا عند تفاعله مع الكلور يتشكل الحمض الموافقة أما عند تفاعله مع كلوريد حمض الآزوت يتشكل حمض الكبريت وينطلق NO وعند تفاعله مع كلوريد الحديد الثلاثي بوجود الماء يتشكل لدينا ملح كلوريد الحديد الثنائي وفق ما يلي:

$$Cl_2 + 2 H_2O + SO_2 = 2 HCL + H_2SO_4$$
  
 $2 HNO_3 + 3 SO_2 + 2 H_2O = 3 H_2SO_4 + 2 NO$   
 $2 FeCl_3 + SO_2 + 2 H_2O = 2 FeCl_2 + H_2SO_4 + 2 HCl$ 

# 4- الخواص المؤكسدة:

يمكن أن يقوم هذا المركب بدور جسم مؤكسد وبوجود الماء عند تفاعله مع الهيدروجين والكربون و H2S وكذلك يمكن أن يقوم بدور جسم مؤكسد مع ولكن عند درجات حرارة  $0^{\circ}C$  وبوجود وسيط  $0^{\circ}C$  فيتشكل لدينا بالنتيجة الكبريت الحر  $0^{\circ}C$  بالإضافة إلى المركبات الأخرى الموافقة وفق المعادلات التالية :

$$SO_2 + 2 H_2 = S + 2 H_2O$$
  
 $SO_2 + 2 C = S + 2 CO$   
 $SO_2 + 2 H_2S = 3 S + 2 H_2O$   
 $SO_2 + 2 CO = S + 2 CO_2$ 

#### 5 - الخواص الحمضية:

يشكل SO2 مع الماء محلولا حمضيا ضعيفا يدعى بحمض الكبريتي حيث يوجد القسم الأعظمي من SO2 المذاب في المحلول بشكل جزيئات مميهة من الصيغة SO2.nH2O وعند تبريد المحلول تنفصل منه بلورات مائية تركيبها الكيميائي مع سبع جزيئات ماء SO2.7H2O ولا يتفاعل مع الماء سوى عدد قليل من الجزيئات المذابة وفق ما يلى:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 = H^+ + H_2SO_3^- = H^+ + SO_3^{-2}$$
  
 $SO_3 = H_2SO_3 + H_2SO_3^-$  وبوجود القلويات ينزاح التفاعل نحو تشكل

## 6 - قدرته المزيلة للألوان:

يستخدم كمزيل للألوان وذلك بنتيجة إرجاعه في وسط مائي للكثير من الملونات.

#### التلوث البيئي بغاز SO2

يعد ثاني أكسيد الكبريت SO2 واحدا من أهم الغازات وأشدها خطرا على البيئة فهو غاز سام لكل من النباتات والحيوانات وبما أنه غاز حمضي ويعطي أحماضا قوية عند ذوبانه بالماء لذلك فإنه يعد أحد المكونات الأساسية في الأمطار الحامضية التي تسبب أضرارا بالغة لكل مكونات البيئة وعناصرها المختلفة.

وقد ينبعث غاز ثاني أكسيد الكبريت من بعض المصادر الطبيعية, فهو يتصاعد إلى الهواء مع بعض الغازات التي تنطلق من البراكين ومثال ذلك بركان إنتا "Etna" في

جزيرة صقلية الإيطالية فهو يطلق في الهواء حوالي مليوني طن من حمض الكبريت كل عام .

وقد ينبعث هذا الغاز مع الدخان الناتج من حرق بعض المخلفات النباتية أو الزراعية كما قد ينتج من حرائق الغابات أو نتيجة للنشاط الميكروبي لبعض الكائنات الدقيقة عند وجودها في بعض المواد المحتوية على الكبريت.

وكمية غاز SO2 التي تتصاعد في الهواء بهذا الأسلوب الطبيعي كمية صغيرة إلى حد كبير وفي كثير من الأحيان تقل كمية الغاز المتصاعدة بهذه الطريقة نتيجة لتفاعله مع التربة القلوية أو مع بعض الأحجار الجيرية, ولهذا فقد لا يبقى في الهواء من هذا الغاز ما يزيد على جزء واحد من المليون.

وقد لوحظ أن نسبة SO2 في الهواء قد بدأت بالزيادة بشكل ظاهر في بعض الدول وخاصة فوق بعض المناطق الصناعية التي تستخدم الوقود الحفري مثل الفحم أو البترول وهي أنواع من الوقود تحتوي على نسبة معينة من الكبريت أو بعض مركباته.

كذلك اتضح أن الزيادة في نسبة SO2 المتصاعد في الهواء تتشأ من بعض الصناعات الأخرى مثل صناعة استخلاص الفلزات من خاماتها التي توجد عادة على هيئة كبريتيدات مثل كبريتيد النحاس و كبريتيد النيكل وغيرها وذلك لأن هذه الكبريتيدات تتحول في هذه العمليات إلى أكاسيد ويتصاعد الكبريت منها على هيئة غاز ثاني أكسيد الكبريت.

يمثل غاز SO2 الناتج من الأنشطة البشرية أكثر من 80% من الكمية الموجودة منه في الهواء في الوقت الحالي, ويمكن تصور الكميات الهائلة لهذا الغاز التي تصاعدت وما تزال تتصاعد من محطات القوى والمنشآت الصناعية في أوربا إذا علمنا أن هذه الكمية قد بلغت نحو 50 مليون طن في العام الواحد وبلغت في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها 40 مليون طن في العام.

ومن الطبيعي أن هذه الكميات أكثر من ذلك بكثير إذا أخذنا بعين الاعتبار ما تطلقه محطات القوى وغيرها من الدول الأخرى مثل:الصين واليابان والاتحاد السوفيتي سابقا.

ويبقى غاز SO2 في الهواء مدة قصيرة نسبيا لا تزيد عن أسبوعين وهذه المدة القصيرة لا تكفي لانتقال الغاز من مكان إلى آخر أو انتشاره في الغلاف الجوي

ويختلف غاز ثاني أكسيد الكبريت في ذلك عن غاز ثاني أكسيد الكربون الذي ينتشر في كل الغلاف الجوي للأرض أما ثاني أكسيد الكبريت فإن تركيزه يكون في أغلب الأحيان محليا ويكون هذا التركيز أعلى ما يمكن في طبقات الهواء التي تعلو مصادره أي في جو المدن الصناعية وما حولها.

وقد تصور بعض رجال الصناعة أن مشكلة غاز SO2 قد تصبح قابلة للحل إذا اختلط هذا الغاز بالهواء في طبقات الجو العليا مما قد يساعد على تخفيفه وخفض تركيزه إلى حد كبير ولهذا قامت بعض المصانع ببناء مداخن شديدة الارتفاع وبلغ ارتفاع بعض هذه المداخن نحو 400 متر على أمل أن يؤدي ذلك إلى نشر الغاز وتخفيفه في طبقات الجو العليا.

ولم تؤد هذه الطريقة إلى النتائج المرجوة فما حدث هو أن الرياح دفعت غاز SO2 الخارج من هذه المداخن العالية إلى أماكن ومناطق أكثر بعدا عما قبل فقد تحرك هذا الغاز مع الهواء الذي حمله إلى مسافات بعيدة يقع بعضها على بعد نحو 1500 كيلو متر من مصدره الرئيسي.

وقد لوحظ أن هذه الطريقة أدت إلى زيادة تركيز الغاز في السحب العالية ثم سقط بعد ذلك معها على هيئة أمطار حامضية وربما كان النجاح الوحيد الذي حققته هذه الطريقة هو أنها تمكنت من خفض تركيز الغاز فوق المنطقة التي يصدر منها. ومن الممكن أن تتعادل الخواص الحمضية لهذا الغاز ولو بصفة جزئية إذا وجد في الهواء بعض الشوائب العالقة ذات صفات قلوية كذلك قد تمتص هذا الغاز بعض الشوائب الأخرى المتعادلة والعالقة في الهواء وتحمله معها عند سقوطها على سطح التربة وعلى أوراق الأشجار في الجو الجاف.

وقد يذوب هذا الغاز أيضا في الضباب ثم تمتصه بعد ذلك أوراق النباتات وفروعها ولهذا فقد يسبب كثيرا من الأضرار لهذه النباتات ولكن الضرر الحقيقي الناتج من غاز SO2 بالنسبة للنباتات ينتج من سقوط الأمطار الحامضية أو الثلج الحامضي عليها فهذا التساقط ينظف الهواء من الغاز ولكنه يرفع من تركيزه في التربة وفوق أوراق النباتات ويصل بذلك إلى جذورها وما يحيط بها من مياه جوفية.

ويحدث لغاز ثاني أكسيد الكبريت في الهواء عدة تحولات كيميائية وأهم هذه التحولات هو تفاعل الأكسدة الذي يتحول فيه ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت ثم يتحول إلى حمض الكبريت وهو حمض قوي ويتفاعل مع كثير من المواد.

ويتم تفاعل الأكسدة بمساعدة الأشعة فوق البنفسجية أو بمساعدة بعض جذور الهيدروكسيد ( OH ) وكذلك بمساعدة غاز الأوزون وفق المعادلة التالية:

$$SO2 + O3 = SO3 + O2$$

وعندما يختلط كل من ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت بقطرات الماء في الضباب أو في السحب يتكون منهما خليط من حمض الكبريتي H2SO3 وحمض الكبريت

#### H2SO3 + O3 = H2SO4 + O2

وقد لوحظ تكون ضباب من هذا النوع (أي المحمل بحمض الكبريت) في إحدى السنوات فوق مدينة لندن وقد تكون هذا الضباب عندما اختلط دخان الفحم المحتوي على غاز ثاني أكسيد الكبريت مع دقائق الماء والرطوبة العالقة في الهواء وتحول هذا الخليط إلى رذاذ من حمض الكبريت المعلق في الهواء وأطلق على هذه الظاهرة اسم الضباب الدخاني "Smog" لأنها نتجت من اختلاط الدخان بالضباب ويمكن تسميته "الضبخن"

وعادة ما يحتوي هذا الضبخن على بعض الشوائب الأخرى التي تتبعث مع عادم السيارات أو الناتجة من حرق المخلفات وغيرها ولذلك فقد يحتوي هذا الضبخن في بعض الحالات على غاز أول أكسيد الكربون وبعض أكاسيد النتروجين وبعض الهيدروكربونات مثل البنزو بايرين ولذلك يصبح هذا النوع من الضباب شديد الخطورة وبؤثر بشكل واضح على صحة الإنسان.

وينتج عن وجود SO2 في الهواء الرطب حدوث بعض التلف والتآكل لكثير من المباني التي بنيت بالحجر الجيري ويحول الغاز هذه الأحجار إلى كبريتات الكالسيوم ويؤدي إلى تفتتها كذلك يحدث نوع من التآكل في التماثيل والنصب المصنوعة من البرونز أو من الرخام كما قد يتسبب الغاز في هذه الحالة في تلف بعض ألواح الزجاج القديم.

ويؤثر غاز ثاني أكسيد الكبريت تأثيرا كبيرا على الأغشية المخاطية في الأنف و الفم وهو يسبب السعال ودمع العينين ويحدث ذلك عندما يصل تركيزه إلى نحو أجزاء في المليون أو نحو 13 مليجراما في المتر المكعب من الهواء ويلاحظ أن كثيرا من الناس عندهم حساسية شديدة لهذا الغاز حتى عندما يكون تركيزه أقل من ذلك بكثير.

وعندما يدخل غاز SO2 إلى جسم الإنسان يسبب التهابا شديدا للرئتين وهو يتحول إلى حمض الكبريتي H2SO3 الذي يخرج بعد فترة مع البول , مما يؤدي إلى رفع درجة حموضة البول عن درجة حموضته الطبيعية والتي يتراوح عندها الـ PH بين 4.8 و 7.5 .

وتتأثر النباتات أيضا بهذا الغاز فهو يؤثر في أوراق النباتات بشكل مباشر كما يؤثر على كل أنواع النباتات بشكل غير مباشر عندما يصل إلى التربة الزراعية فهو يجعل هذه التربة حمضية الخواص مما يضر كثيرا بما ينمو في هذه التربة وخاصة عندما يصل تركيز ثاني أكسيد الكبريت في هذه التربة إلى نحو 0.017 جزء في المليون أو 0.05 مليجرام في المتر المكعب.

ويحول ثاني أكسيد الكبريت الماء الموجود في خلايا النباتات إلى حمض الكبريتي لأنه سهل الذوبان في الماء ويؤثر بذلك على كثير من التفاعلات الحيوية التي تدور في هذه الخلايا ومع ذلك توجد بعض النباتات التي لا تتأثر كثيرا إلا عندما يصل تركيز الغاز إلى نحو 2 مليجرام في المتر المكعب.

وتؤثر أيونات الكبريت التي تدخل إلى أوراق النباتات على ما بها من مادة الكلوروفيل الخضراء وهي تغير من تركيبها الكيميائي فتصبح هذه الأوراق باهتة اللون

وتفقد قدرتها على القيام بعملية التركيب الضوئي يضاف إلى ذلك أن أيونات الكبريت تؤثر سلبا على نشاط بعض الأنزيمات التي تدخل في عملية التركيب الضوئي وتؤثر أيضا على الأحماض الأمينية الموجودة بجدر خلايا النبات وتمنع بذلك تبادل المواد خلال أغشية هذه الخلايا مما يؤدي إلى تلف أعداد كبيرة من أوراق الشجر والى موت بعض هذه الأشجار في نهاية الأمر.

# طرق خفض انبعاثات ثانى أكسيد الكبريت

تركز أغلب هذه المحاولات على خفض انبعاثات ثاني أكسيد الكبريت في الهواء باعتباره العامل الرئيسي في تكوين الأمطار الحامضية , والعامل الأساسي الذي يؤدي إلى تدمير الغابات وتلف المحاصيل الاقتصادية وتآكل بعض المباني والمنشآت , وقد اقترح البعض أنه يمكن خفض انبعاث غاز ثاني أكسيد الكبريت إلى الهواء بالتخلص من بعض الكبريت الموجود بالوقود الحفري قبل إحراقه .

وتضمنت إحدى هذه الطرق تكسير كتل الفحم الكبيرة إلى كتل صغيرة الحجم , ثم غربلتها وغسلها بالماء , ونظرا إلى أن أغلب الكبريت الموجود بالفحم يوجد على هيئة البيريت أي كبريتيدات الفلزات الذي يتميز بأن وزنه النوعي أعلى من الوزن النوعي للفحم وهو يصل في المعتاد إلى نحو 5-2.5 غرام لكل سنتيمتر مكعب فإن هذا البيريت سوف يرسب في الماء بنسبة أكبر من نسبة حبيبات الفحم , ويمكن عندئذ فصله وحده عن بقية حبيبات الفحم .

ومن الطبيعي أن هذه الطريقة لا تنجح في إزالة كل ما بالفحم من الكبريت ومركباته ولكنها تقلل من كميته إلى حد كبير وقد تصلح لإزالة كبريت الفحم بنسبة 25 على الأكثر.

ويمكن إزالة الكبريت ومركباته من مشتقات البترول مثل الجازولين بمعاملتها بغاز الهيدروجين تحت الضغط وهي عملية تعرف باسم الهدرجة ويتحول فيها الكبريت إلى غاز كبريتيد الهيدروجين الذي يبقى في الطور الغازي أو البخاري عند تبريد نواتج هذه العملية , ويمكن فصله بسهولة عن المشتقات السائلة .

كذلك يمكن معالجة مقطرات البترول ببعض القواعد أو بمركب بلمبيت الصوديوم Na2PbO2 الذي يمتص الكبريت من السوائل البترولية ويحوله إلى كبريتيد الرصاص الذي يمكن فصله بعد ذلك .

ويلاحظ أن مثل هذه الطرق لا تستطيع أن تزيل كل آثار الكبريت ومركباته من الوقود بل يتبقى دائما بعض هذا الكبريت في تركيب الوقود وهو الجزء الذي يتحول إلى ثاني أكسيد الكبريت الذي ينطلق في الهواء .

كذلك تحتوي بعض أنواع الوقود على نسبة ولو ضئيلة من المركبات النتروجينية أي مركبات عضوية محتوية على النتروجين , وتتحول هذه المركبات عند إحراق الوقود إلى أكسيد النتروجين , وتشترك أكاسيد النتروجين مع أكاسيد الكبريت في تكوين الأمطار الحامضية .

وبناء على ذلك لا بد من إيجاد طرق أخرى تنقي غازات الاحتراق الناتجة من حرق الوقود من كل من أكاسيد النتروجين وثاني أكسيد الكبريت ومن الغبار المحتوي على بعض الفلزات الثقيلة قبل انطلاق هذه الغازات في الهواء.

وتستخدم إحدى هذه الطرق غاز النشادر الذي يضاف إلى الغازات الناتجة من الاحتراق ويتفاعل النشادر مع أكاسيد النتروجين مكونة نترات الأمونيوم , كما يتفاعل النشادر مع ثانى أكسيد الكبريت وبخار الماء مكونة كبريتات الأمونيوم .

#### $SO_2 + 2NH_3 + H_2O + 1/2O_2 = 2(NH_4)2SO_4$

ويمكن فصل كبريتات الأمونيوم الناتجة واستخدامها في إخصاب التربة الزراعية بشرط خلوها من الفلزات الثقيلة ومن بعض المركبات الهالوجينية .

وتصلح هذه الطريقة لإزالة غاز ثاني أكسيد الكبريت من غازات الاحتراق الناتجة من محطات القوى الثابتة في مكانها, ولكنها لا تصلح طبعا في إزالة هذا الغبار من عادم السيارات.

وتوجد طريقة أخرى يستخدم فيها غاز كبريتيد الهيدروجين فتضاف منه كميات محسوبة بدقة إلى غازات الاحتراق المحتوية على كمية مكافئة له من غاز ثاني أكسيد

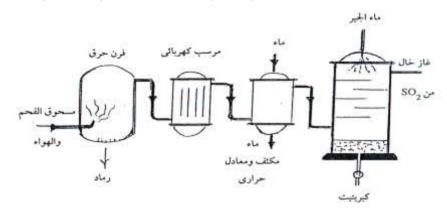
الكبريت , فيحدث بينهما تفاعل كيميائي يتكون فيه الكبريت والماء , ويمكن فصل الكبريت وحده بعد ذلك .

#### $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$

وتحتاج هذه الطريقة إلى قدر كبير من الدقة لأن أي زيادة من غاز كبريتيد الهيدروجين تضيف غازا حمضيا آخر إلى غازات الاحتراق.

وتوجد أيضا طريقة يستخدم فيها مرسب كهربائي ومحلول الجير وتعرف باسم طريقة كوتريل "Cottrell" ويتكون المرسب الكهربائي من ألواح مشحونة بالكهرباء تقوم بالتقاط جسيمات الغبار العالقة بغازات الاحتراق, ثم تبرد الغازات بعد ذلك إلى نحو 50 C وترش بمحلول الجير ويتكون من هذه الطريقة كبريتيت الكالسيوم الذي يؤكسد بعد ذلك إلى كبريتات الكالسيوم وفق المعادلات التالية:

$$SO_2 + Ca (OH)_2 = CaSO_3 + H_2O$$
  
 $CaSO_3 + SO_2 + H_2O = Ca (HSO_3)_2$   
 $Ca (HSO_3)_2 + O_2 + Ca (OH)_2 = 2CaSO_4 + 2H_2O$ 



طريقة اكوتريل ويزال فيها الغبار بمرسب كهرباتى ثم تحويل ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريتيت الكالسيوم بماء الجير

توجد أيضا طرق أخرى لإزالة غاز ثاني أكسيد الكبريت , ويطلق عليها اسم الطرق الجافة حيث يدفع فيها خليط من حبيبات الفحم ومسحوق الجير إلى فرن الاحتراق مع تيار من الهواء الساخن , ويتفاعل في هذه الطريقة الجير مع كل من الكبريت و

الهالوجينات إن وجدت , كما يتفاعل أيضا مع أكاسيد النتروجين وبذلك تخلو غازات الاحتراق من كل هذه الغازات الضارة بالبيئة .

وتصلح أغلب هذه الطرق لإزالة نسبة كبيرة من غاز ثاني أكسيد الكبريت من غازات الاحتراق, وقد تصل هذه النسبة إلى نحو 95% على وجه التقريب.

ويمكن أيضا أكسدة غاز ثاني أكسيد الكبريت بفوق أكسيد الهيدروجين أي الماء الأكسجيني H2O2 ويتكون في هذه الحالة حمض كبريت على درجة عالية من النقاوة وتعد هذه الطريقة ذات فائدة مزدوجة, فهي تفيد في التخلص من ثاني أكسيد الكبريت كما تفيد في إنتاج حمض كبريت نقى وفق المعادلة:

#### $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$

كذلك يمكن إزالة غاز ثاني أكسيد الكبريت بإمرار غازات الاحتراق على مرشحات بها فحم الكوك المنشط , وهي تساعد على إزالة الهالوجينات والفلزات الثقيلة بجانب إزالة ثاني أكسيد الكبريت ويمكن إعادة استخدام فحم الكوك مرة أخرى بمعاملته بالهواء الساخن فتنطلق منه الهالوجينات وثاني أكسيد الكبريت ويمكن الانتفاع بها في أغراض أخرى .

وقد بينت التجارب أن هذه الطرق يمكن أن تقلل من نسبة غاز ثاني أكسيد الكبريت في غازات الاحتراق إلى أقل من 200 مليجرام في المتر المكعب, كما أنها تساعد على خفض أكاسيد النتروجين إلى نحو 100 مليجرام في المتر المكعب, أنها تساعد على خفض أكاسيد النتروجين إلى نحو 100 مليجرام في المتر المكعب, بالإضافة إلى أنها تؤدي أيضا إلى خفض نسبة الهالوجينات والفلزات الثقيلة في غازات الاحتراق.

تستعاد في الولايات المتحدة الأمريكية كميات كبيرة من الكبريت من الأجزاء البترولية الغازية والخفيفة السائلة وينطلق من حرق الفيول 000 000 طنا من ثاني أكسيد الكبريت مقارنة باستعادة 000 000 2 طن وينطلق 000 7 طن من المعالجات الصناعية وبصورة رئيسية من الصهر مقارنة باستعادة 000 000 طن , وإذا وضعنا في الحسبان الاستعادة الاقتصادية فإن معظم المصادر قليلة جدا أو

مخففة جدا أو معزولة جدا ومع ذلك فإن الأنظمة الجديدة الخاصة بتلوث الهواء تفرض على المصاهر ضرورة استعادة %90 من الكبريت الداخل وتقيد بشدة إطلاق ثاني أكسيد الكبريت من حرق الفيول.

مهدت هذه الأنظمة السبيل أمام تسهيلات جديدة لنزع الكبريت من الفيول وجددت الاهتمام بالسائل ذي المحتوى المنخفض من الكبريت و بالفيولات الغازية المستخرجة

> من الفحم وكثير من الطرق التجريبية لإزالة ثاني أكسيد الكبريت من الغازات المنفلتة من مصانع الطاقة .

> حدد الإطلاق من المصانع الحديثة لحمض الكبريت بـ 2 Kgr من ثاني أكسيد الكبريت و ب 75gr من الضباب الحمضي لكل طن مترى من الحمض المنتج.

> لا يصل الاسترداد بطريقة كلاوس أبدا إلى 100% لأن التفاعل توازني وتختلف القوانين التي تضبط الإطلاق المسموح به من مكان إلى آخر , وهي أشد صرامة بالنسبة المصانع

الكبري .

تم ضبط التلوث في مياه الأنهار والمصادر الأخرى الصالحة للشرب عن طريق الأنظمة التي تحدد الحموضة والـ COD, BOD ...فقد نظم تفريغ أي نفاية سائلة أو غازية أو صلبة بموجب قوانين فيدرالية ومحلية وذلك بفرضها رقابة دقيقة فكل استخدام خاص يحتاج الحصول على ترخيص بالتفريغ وكثيرا ما يكون الحصول عليه صعبا ومكلفا جدا .

ثلاثى أكسيد الكبريت SO3

sulfur(III) trioxide



#### بنيته:

له بنية مثلثية مستوية

 $SP^2$  ويمط تهجينه

كما هو مبين بالشكل

المجاور ويكون رقم أكسدة الأكسجين في

هذا المركب 2- و الآزوت 6+ و النسبة المئوية

للأكسجين % 59.95 أما النسبة المئوية للكبريت فهي %40.05 .

# تحضير ثلاثي أكسيد الكبريت مخبريا:

يحضر من التفكك الحراري لبعض أملاح الكبريتات وبيرو الكبريتات فمثلا عند تفاعل تفكك كبريتات الحديد الثنائي يتشكل أكسيد الحديد وثنائي أكسيد الكبريت وثلاثي أكسيد الكبريت أما عند تفاعل تفكك بيرو كبريتات البوتاسيوم يتشكل ملح الكبريتات وثلاثي أكسيد الكبريت وفق ما يلي:

 $2 \text{ FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{S}_2\text{O}_3$ 

## تحضير ثلاثى أكسيد الكبريت صناعيا:

يحضر هذا المركب من تفاعل SO2 مع الأكسجين بوجود وسيط من البلاتين أو خماسي أكسيد الفاناديوم فيشكل ثلاثي أكسيد الكبريت:

SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = SO<sub>3</sub>

#### الخواص الفيزيائية:

هو عبارة عن سائل عديم اللون كثافته  $^{-3}$   $^{-3}$   $^{-3}$   $^{-3}$  عند الدرجة  $^{-3}$   $^{-3}$   $^{-3}$  و عند تبريده يتحول إلى كثلة بلورية صلبة أما في الحالة الغازية فهو على شكل جزيء أحادي وفي الحالة السائلة يكون على شكل حلقة أما في الحالة الصلبة يكون على شكل بوليمر متعدد , وزنه الجزيئي  $^{-3}$ 

80 100.0 81 0.9 82 5.0 83 0.0 84 0.0

#### الخواص الكيميائية:

#### 1- الخواص المؤكسدة:

عند تسخین SO3 فانه یتفکك إلى SO2 ,02 كما يمكن أن يتأكسد SO2 وفق ما يلى : SC12 وينطلق SO2 وفق ما يلى :

$$PCl_3 + SO_3 = POCl_3 + SO_2$$
  
 $SCl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2$ 

#### 2 - تفاعلات الضم:

يكمن أن يقوم بضم جزيء من HCl ويتشكل مركب جديد يدعى بحمض كلور الكبريت عند حلمهة المركب الناتج في الماء يتشكل لدينا حمض الكبريت وحمض كلور الماء وفق المعادلات التالية:

$$SO_3 + HCl = Cl_2SO_2OH$$
  
 $Cl_2SO_2OH + H_2O = HCl + H_2SO_4$ 

#### 3 - خواصه الحمضية:

عند سكب SO3 في الماء يتشكل محلول حمضي من حمض الكبريت ولكن نلاحظ عمليا أنه لا يتشكل حمض الكبريت لأن رذاذ حمض الكبريت المتشكل لا ينحل في الماء .

# استعمالات SO3:

يتميز بقدرته المزيلة للألوان حيث يستخدم كمزيل للألوان وذلك بنتيجة إرجاعه في وسط مائي للكثير من الملونات ويستخدم في تحضير سلفيت هيدروجين الكالسيوم لإنتاج الورق من عجينة ورق الخشب وهذه الخواص ستجعل من استعماله من البترول ثروة.

# أحادى أكسيد الكبريت SO

ادعى العالم شنك " Schenk " عام 1932 أنه استطاع عزل هذا الأكسيد عن طريق تأثير التفريغ الكهربائي على مزيج من ثاني أكسيد الكبريت والكبريت في ضغط منخفض وبعدها بفترة عام 1935 استطاع تحضيره ممزوجا مع ثاني أكسيد الكبريت بحرق الكبريت بوضعية ملائمة ومناسبة , يوصف هذا الأكسيد بأنه غاز ملون يتفكك بسهولة كبيرة وجزئيا بحضور الماء أو مادة عضوية يتحد مع الأكسجين بوجود شرارة معطيا ثاني أكسيد الكبريت ويشكل الكبريتيدات مع المعادن

## ثلاثى أكسيد ثنائى الكبريت \$203

يفترض أن يتواجد على شكل كتلة بلورية خضراء تشبه فلز الملكيت عند الاتحاد المباشر بين الكبريت وثالث أكسيد الكبريت وكملون أزرق عند تفاعل زهر الكبريت مع حمض الكبريت المدخن , ويشك بعض العلماء في كون هذه الكتلة الخضراء الضاربة الى الزرقة عبارة عن مركب أم أنها عبارة عن مزيج , عند حل هذا الأكسيد في الماء فإنه يعطي الكبريت ومزيج من حمض الكبريت والكبريتي وليس هيبو حمض الكبريتي الكبريتي وليس هيبو حمض الكبريتي هذا لا يثبت كون هذا الأكسيد هو بلا ماء حمض الكبرية يتفكك لاحقا بطريقة مشابهة .

#### رباعى أكسيد الكبريت SO4

ادعى العالمان " Schwarz and Achenbach " عام 1934 أنهما عزلا هذا الأكسيد بتأثير التفريغ المتوهج لمزيج من ثاني أكسيد الكبريت وكمية زائدة من الأكسجين تحت ضغط 0.5mm ويوصف بأنه كتلة جامدة بيضاء تبدأ بالتفكك عند الدرجة 5c وينصهر عند الدرجة 3c مشكلا 5207 وهو عامل مؤكسد جيد .

#### سباعي أكسيد ثنائي الكبريت \$207

وجد العام " M.Berthelot " في العام 1878 أنه حين يعرض مزيج من الأكسجين وثاني أكسيد الكبريت لتأثير الكهرباء الساكنة ( كما في تحضير الأوزون) تتشكل مادة بلورية ملونة يقال أنها \$207 وفق المعادلة :

$$2SO_2 + O_3 = S_2O_7$$

هذه البلورات لا تصدر دخانا في الهواء الرطب وعندما تضاف الى الماء البارد تطوف على سطحه لبعض الوقت قبل أن تشكل معه محلول مؤكسد قوي , وهو يتفكك تدريجيا بالتخزين الى ثالث أكسيد الكبريت و الأكسجين .

# الحموض الأكسوجينية للكبريت

#### حمض H2SO2

لا يتواجد إلا على شكل ملح للكوبالت أو المشتقات للعضوية فقط.

# هيبو حمض الكبريتي H2S2O4

لاحظ العالم " C.L.Bertholle " في عام 1789 أن الحديد ينحل في حمض الكبريتي بدون انطلاق غاز , وقد أكد العالمان

سلكان سلوكا مشابها وقد أوجد العالم " A.F.Fourcroy and L.N.Vauquelin " في عام 1852 بعض يسلكان سلوكا مشابها وقد أوجد العالم " C.F.Schonbein " في عام 1852 بعض التفاعلات مع حمض كبريت مختلف وهو ربما نفسه الذي يدعى الآن بهيبو حمض الكبريتي H2S2O4 وقد اكتشف العالم " P.Schutzenberger " عام 1869 هذا الحمض و يحضر ملح هذا الحمض وهو هيبو كبريتيت الصوديوم تجاريا بمعالجة المحلول المائي لثاني أكسيد الكبريت مع قطع مقسمة بشكل جيد من الزنك فيتشكل هيبو كبريتيت الزنك وفق المعادلة :

#### $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$

يترسب الزنك بواسطة كربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم وبتركيز المحلول وترشيحه تتبلور هيبو كبريتيت الصوديوم ثنائية الإماهة Na2S2O4.2H2O ثم تغسل بالكحول , ويلاحظ أن الملح عديم الإماهة يحفظ بشكل أفضل من الملح المائي , أما حمض هيبو الكبريتي نفسه فيحضر على شكل محلول أصفر بمفاعلة هيبو كبريتيت الكالسيوم مع حمض الأوكزاليك وهو عامل مرجع قوي و يمتز الأكسجين من الهواء بسرعة , يستعمل ملح هيبو كبريتيت الصوديوم مخبريا وصناعيا كعامل مرجع لتبييض السكر مثلا وصبغة الانديغو الزرقاء (النيلة) كما يرجع البرمنغنات وبعض الأملاح المعدنية الى معادنها الموافقة مثل نترات الفضة و كلوريد الذهب و كلوريد

البلاتين ومع كبريتات النحاس حيث يتشكل هيدريد النحاس ذو اللون البني CuH كما أنه يقوم بدور عامل مؤكسد مع كبريتيد الهيدروجين بوجود الرطوبة حيث يترسب الكبريت ويتشكل ثيو كبريتات , تعرف أملاح هيبو كبريتيت تجاريا بهيدرو كبريتيت حتى أن حمض هيبو الكبريتي كان الاسم القديم لحمض ثيو الكبريت وحتى أملاحه كانت تدعى بهيبو كبريتيت ومازال بعض المصورين يطلقون هذا الاسم عليه مما يشكل بعض الالتباس .

#### حمض الكبريتي H2SO3

تحضيره: يحضر من إذابة غاز SO2 في الماء والمحلول الناتج يكون متوسط الحموضة ويدعى بحمض الكبريتي ويعرف هذا الحمض فقط في محاليله وان الكميات المتشكلة منه تكون صغيرة, إن غاز SO2 يوجد في الماء على شكل جزيئات مميهة بالشكل SO2.nH2O ويتشرد هذا الحمض على مرحلتين أي أن هذا الحمض ثنائي الوظيفة الحمضية وفق:

$$SO_2 + H_2O = H^+ + HSO_3^-$$
  
 $HSO_3 = H^+ + SO_3^{-2}$ 

## الأملاح التي يشكلها هذا الحمض:

يشكل هذا الحمض نوعين من الأملاح :الحامضية والمعتدلة وتدعى هذه الأملاح بأملاح الكبريتيت .

تحضيرها: إما من انحلال SO2 في القلويات وليكن NaOH فيتشكل الملح الحامضي والمعتدل وفق ما يلي:

 $SO_2 + NaOH = NaHSO_3$  $NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$ 

أو من خلال تسخين أملاح الكبريتيت الحامضية الصلبة أو عند إمرار غاز SO2 في محاليلها المائية أو محاليل الكبريتيت بكمية زائدة نحصل على ملح بيرو الكبريتيت ( ملح ثنائي الكبريتيت ) وفق ما يلي:

2 NaHSO<sub>3</sub> = Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O
SO<sub>2</sub> + HSO<sub>3</sub> = HS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -

حيث تكون ذرتا الكبريت في ملح بيرو الكبريتيت المعتدل مرتبطتين مع بعضهما البعض وبالتالى بنيتها غير متناظرة  $\mathbf{O2S} - \mathbf{SO3}^-$ 

أما عند تسخين أملاح الكبريتيت المعتدلة يتشكل مركبات مختلفة إما أكاسيد أو أملاح الكبريتيت و الكبريتيت و الكبريتيت فمثلا عند تفاعل تفكك ملح كبريتيت الألمنيوم يتشكل أكسيد الألمنيوم و SO2 وفق المعادلات التالية:

$$Al2(SO_3)_3 = Al_2O_3 + 3SO_2$$
  
 $4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$ 

#### الخواص الكيميائية:

يعد هذا الحمض وأملاحه من المواد المرجعة الجيدة ويعتقد أن هذا الحمض يوجد في المحلول بشكل متوازن:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

1 - يتأكسد بأكسجين الهواء إلى حمض الكبريت وفق:

$$H2SO3 + O2 = H2SO4$$

2 – إن اليود و الكلور يؤكسدان حمض الكبريتي بوجود الماء وكذلك يؤكسدان أملاحه في المحاليل المائية وفق المعادلات التالية:

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2 HI$$
  
 $N_2SO_3 + I_2 + H_2O = N_2SO_4 + 2 HI$ 

3 موكسد ويتشكل بنتيجة التفاعل الكبريتي مع العوامل المرجعة القوية مثل  $^{-2}$  HI , H2S مؤكسد ويتشكل بنتيجة التفاعل الكبريت الحر ويمكن أن يتشكل ثيو الكبريتات  $^{-2}$  SxO6  $^{-2}$  .

#### حمض ثيو الكبريت H2S2O3

لا يوجد هذا الحمض أو محاليله في الحالة الحرة وهو غير ثابت في الدرجات العادية من الحرارة حيث يتفكك إلى SO2 والكبريت الحر ويتصف بخواص حمضية قوية نسبيا وقد أمكن عزله داخل الإيتر في الدرجة  $^{\circ}C$  - من التفاعل مع SO3 وفق المعادلة:

$$SO3 + H2S = H2S2O3$$

لذلك لا يعرف له إلا ملح واحد معتدل هو ثيو كبريتات الصوديوم ويحضر هذا الملح صناعيا من غليان ملح كبريتيت الصوديوم مع الكبريت وتحت ضغط معين فيشكل ملح ثيو كبريتات الصوديوم:

#### Na2SO3 + S = Na2S2O3

أو من أكسدة متعدد الكبريتيت بأكسجين الهواء وفق المعادلة:

 $Na_2S_2 + 3/2 O_2 = Na_2S_2O_3$ 

وكذلك يمكن تحضيرها من تفكك أملاح ثنائي التيونيت مع الماء فيشكل لدينا أملاح ثيو الكبريتات وأملاح الكبريتيت الحامضي:

$$2 S2O4^{-2} + H2O = S2O3^{-2} + 2 HSO3^{-2}$$

## خواص هذه الأملاح:

تتميز أملاح ثيو الكبريتات بأنها ثابتة في وسط قلوي ولكنها تتفكك بالحموض وتختلف سرعة التفكك ونواتجه باختلاف تركيز الهيدروجين فمثلا في تفاعل ثيو كبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت يتشكل ملح كلوريد الصوديوم وحمض ثيو الكبريت هذا الحمض غير ثابت يتفكك إلى الكبريت الحر و SO2 والماء:

$$Na_2S_2O_3 + 2 HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$$
  
 $H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$ 

كما تتصف بخواص إرجاعية حيث تتأكسد بالمؤكسدات إلى أملاح الكبريتات فمثلا عند تفاعل ثيو كبريتات الصوديوم مع الماء و الكلور نجد:

## Na2S2O3 + Cl2 + H2O = Na2SO4 + 2HCl + S

كما تتحول أملاح ثيو الكبريتات بفعل الأجسام المؤكسدة الضعيفة كاليود إلى أملاح رباعي التيونات وفق المعادلات التالية:

#### 2Na2S2O3 + I2 = 2NaI + Na2S4O6

من الخواص الهامة لشوارد التيونات هي قابليتها لتشكيل المعقدات مع عدد من شوارد المعادن الثقيلة مثل Ag, Cd فعند تفاعل هاليد الفضة مع ملح ثيو كبريتات الصوديوم يتشكل ملح معقد وملح هاليد المعدن الموافق وفق ما يلي:

$$Agx + 2 Na2S2O3 = Na3[Ag(S2O3)2] + Nax$$

إن ثبات هذه الشاردة يفسر أهمية ثيو كبريتات الصوديوم في التصوير الفوتوغرافي كمادة مثبتة .

ويالمقارنة إذا عرض المحلول المائي لكبريتيت الصوديوم Na2SO3 إلى الهواء, Na2SO4 بتحد ذرة أكسجين مع كل جزيء لكبريتيت الصوديوم وبالتالي يتشكل Na2SO4, وبشكل مشابه إذا تفاعل كبريتيت الصوديوم مع قطع مقسمة بشكل جيد من الكبريت لبعض الوقت فإن كل جزيء من كبريتيت الصوديوم يتحد مع ذرة كبريت مشكلا ثيو كبريتات الصوديوم :

 $Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$  $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$ 

تبين هذه التفاعلات التناظر في البنية بين ثيو كبريتات و الكبريتات و يؤكد ذلك الاسم نفسه ( ثيو ) أي ( سلفو ) وهو مأخوذ من اليونانية بالمعنى ثيون "

" Theion أي كبريت أما Na2S2O4 فتسمى فوق كبريتات Hyposulphite تتشكل ثيو كبريتات أيضا من تفاعل ماءات المعادن القلوية مع الكبريت كما في المعادلة التالية :

$$4S + 6KOH = K_2S_2O_3 + 2K_2S + 3H_2O$$
  
 $K_2S + 4S = K_2S_5$ 

وكذلك من أكسدة السلفيدات المنحلة مثل كبريتيد البوتاسيوم:

$$2K_2S_2 + 3SO_2 = 2Na_2S_2O_3 + S$$

تصنع الثيوكبريتات سابقا من البقايا القلوية في طريقة لابلانس

" Lablanc process ولكنها الآن تصنع من البقايا الكحولية الناتجة عن صناعة كبريتيد الصوديوم , كما تتشكل ثيو كبريتات الصوديوم عند مزج كبريتيد الصوديوم مع كبريتيت الصوديوم بوجود اليود ويعرف هذا التفاعل أحيانا بتفاعل الربيع "

: Spring's Reaction "

#### $Na_2S + Na_2SO_3 + I_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaI$

إن حمض ثيو الكبريت غير ثابت فعند إضافة حمض معدني ممدد على ثيو كبريتات الصوديوم يظهر حمض ثيو الكبريت و لكن سرعان ما يتفكك الى ثانى أكسيد الكبريت

والكبريت الحر ولا يظهر الكبريت الحر إلا بعض انقضاء وقت محدد (دقائق أو ثواني ) تبعا لتركبز المحلول:

#### $Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$

إن انطلاق غاز ثاني أكسيد الكبريت وترسب الكبريت عند إضافة حمض معدني ممدد الى ثيو الكبريتات يميز ثيو الكبريتات عن الكبريتيت في التحليل الكيفي .

# حمض برا أكسو أحادي الكبريت أو حمض كارو H2SO5

له بنية هرم رباعي وجوه ونمط تهجين  $SP^3$  و يدعى هذا الحمض بحمض كارو نسبة الى مكتشفه N.Caro في عام N

تحضيره: إما من تفاعل حمض الكبريت مع الماء الأكسيجيني %30 في درجة حرارة الغرفة والتفاعل عكوس ومتوازن ولكن إعادة تشكيل المواد المتفاعلة يتم ببطء:

#### H2SO4 + H2O2 = H2SO5 + H2O

أو من حلمهة برا أكسو ثنائي الكبريت فيشكل حمض كارو وحمض الكبريت وفق المعادلة:

## H2S2O8 + H2O = H2SO4 + H2SO5

أو من تفاعل حمض كلور السلفونيك مع الماء الأكسيجيني وفق المعادلة:

#### $ClSO_3H + H_2O_2 = HCl + H_2SO_5$

كما يحضر من تفاعل بير أكسو ثنائي سلفات البوتاسيوم مع حمض الكبريت %40 في مزيج متجمد يضمن عدم ارتفاع درجة الحرارة .

خواصه: يتصف بخواص مؤكسدة قوية وهو حمض أحادي الوظيفة الحمضية ويتفكك بسهولة في الماء إلى حمض الكبريت والماء الأكسيجيني وفق المعادلة:

## H2SO5 + H2O = H2SO4 + H2O2

يشكل الحمض النقي كتلة بلورية بيضاء تنصبهر عند الدرجة 45°C تقريبا وهي ثابتة نسبيا ، إن حمض كارو وبشكل مشابه لحمض بيرو أكسو ثنائي الكبريت يملك خواص مؤكسدة قوية ولكنه يختلف عنه بأنه يحرر اليود من محلول يود البوتاسيوم لمرة واحدة

, كما يؤكسد ثاني أكسيد الكبريت الى ثالث أكسيد الكبريت و أملاح الحديدي الى أملاح الحديد و كلور الهيدروجين الى الكلور ولكنه لا يؤثر على فلور الهيدروجين ولا يرسب فوق الأكاسيد من أملاح الفضة أو النحاس أو المنغنيز أو الكوبالت أو النيكل , كما أنه لا يقصر لون البرمنغنات أو أكسيد الكروم أو أملاح التيتانيوم فهو يتميز عن الماء الأكسجيني بذلك , وقد اختلف بعض العلماء والباحثين في كون حمض كارو أحادي القاعدة (H2SO5 أو ثنائي القاعدة (H2S2O9 فتحليل أملاح البوتاسيوم لم يكن مقنعا عندما بين أن الملح KHSO5 يملك نفس التركيب الأساسي للملح C6H5COC1 يرجع بأملاح البوتاسيوم لحمض كارو مشكلا مشتق البنزويل والذي يعطي بالحلمهة القلوية حمض البوتاسيوم لحمض كارو مشكلا مشتق البنزويل والذي يعطي بالحلمهة القلوية حمض كارو وحمض البنزويك , و بالحلمهة الحمضية يعطي حمض الكبريت وحمض فوق البنزويك .

HO-O-SO2OK + C6H5COCl = C6H5CO-O-OSO2OK + HCl C6H5CO-O-OSO2OK +(alkaline) = C6H5COOH + HO-O-SO2OH C6H5CO-O-OSO2OK + (Acid) = C6H5CO-O-OH + HO-SO2-OH وقد بينت الدراسات أخيرا أن كلا من حمض كارو وحمض بير أوكسو ثنائي الكبريت يملكان الصيغة التالية :

$$O-SO_2-OH$$
 حمض کارو :  $O-SO_2-OH$  حمض بير أكسو ثناني الكبريت  $O-SO_2-OH$   $O-SO_2-OH$   $OH$   $OH$   $OH$   $OH$ 

يمكن تحضيره بتسخين ثنائي سلفات الصوديوم مع حمض الكبريت المركز وفق المعادلة:

#### $Na_2S_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2S_2O_7$

حيث يمكن تحضير ثنائي سلفات الصوديوم من كبريتات الصوديوم الحامضية عند  $2NaHSO4 = Na2S2O7 + H2O 400^{\circ}C$ 

وقد جاء اسم حمض بيرو من المقطع اليوناني (بيرو) والتي تعني النار.

إن حمض الكبريت المدخن عبارة عن سائل لزج زيتي القوام يحوي نسبة متغيرة من ثالث أكسيد الكبريت المذابة في حمض الكبريت المركز , وهذا الدخان المنطلق من الحمض ناشيء عن غاز ثالث أكسيد الكبريت فإذا سخن حمض الكبريت المدخن بشكل لطيف يتطاير ثلاثي أكسيد الكبريت ويترك وراءه حمض الكبريت العضوية البسيطة وقد لهذا الحمض لون بني شاحب وهو مطلوب في التفاعلات العضوية البسيطة وقد يحتوي شوائب , يستعمل حمض الكبريت المدخن في تكرير النفط وفي صناعة الأصبغة والمتفجرات وطلاء الأحذية الأسود وغيرها .

## حمض برا أكسو ثنائي الكبريت H2S2O8

بنیته : رباعیین وجوه متصلین بذرتی أکسجین ونمط تهجین ذرة الکبریت فی کل منهما هو  $SP^3$  .

تحضيره: إما من التحليل الكهربائي لحمض الكبريت المدد أو كبريتات الأمونيوم الحامضية وذلك في درجات حرارة منخفضة فتتأكسد على المصعد الشاردة  ${\rm S2O_8}^{-2}$  وينطلق الهيدروجين على المهبط

$$2 \text{ HSO4}^- = \text{S2O8}^{-2} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$$
 : Land : L

أو يحضر من تفاعل حمض كلور السلفون HSO3Cl مع الماء الأكسيجيني النقي فيتشكل بنتيجة التفاعل حمض برا أكسو ثنائي الكبريت وحمض HCl:

## $2 HSO_3Cl + H_2O_2 = H_2S_2O_8 + 2 HCl$

كما يمكن تحضيره بمعاملة برا أكسو ثنائي سلفات الباريوم مع حمض الكبريت.

#### الأملاح التي يشكلها:

إن هذه الأملاح قليلة الثبات فمثلا برا أوكسو ثنائي سولفات البوتاسيوم تتفكك بالتسخين إلى ثنائي سولفات البوتاسيوم والأكسجين:

#### $2K_2S_2O_8 = 2K_2S_2O_7 + O_2$

إن المحلول المائي لبرا أوكسو ثنائي السلفات يعتبر عامل مؤكسد قوي لذلك فهو يستخدم في الأعمال التحليلية فهو مثلا يرسب أكسيد المنغنيز المائي البني اللون من محلول لأحد أملاح المنغنيز المنحلة, وهي تحرر اليود بشكل بطيء من محلول يود

البوتاسيوم وتؤكسد اليود الى حمض اليود Acid وهكذا ...وكما سبق فإن محلول برا أكسو ثنائي السلفات يرسب أكسيد المنغنيز من محلول لأحد أملاح المنغنيز المنحلة ولكن عند وجود نترات الفضة في المحلول تتأكسد أملاح المنغنيز إلى البرمنغنات ذات اللون الزهري

تفاعل مارشال) " Marshall's Reaction ", إن برا أكسو ثنائي سلفات الباريوم تتحل فورا في الماء وبالتالي فإن كلوريد الباريوم لا يشكل راسب عندما تضاف له برا أكسو ثنائي سلفات على الرغم من تشكيله لراسب عند إضافة كبريتات له, ونلاحظ أنه بالتسخين اللطيف تتفكك البرا أوكسو ثنائي سلفات ويتشكل راسب من كبريتات الباريوم.

وتستعمل أملاح برا أوكسو ثنائي السلفات في التصوير وتحميض الأفلام, وتستخدم برا أكسو ثنائي سلفات الأمونيوم في الكيمياء العضوية التطبيقية مثل استخدامها في صناعة الماء الأكسجيني وفق المعادلات التالية:

هناك سلسلة معروفة من خمسة حموض , يطلق عليها مجتمعة اسم الحموض متعددة الثيونات صيغتها العامة H2SnO6 وهي تدرس عادة كمجموعة واحدة ولكنها في الحقيقة تشكل ثلاث مجموعات مختلفة فمثلا تبين بأشعة X-Ray أن بنية حمض ثنائي التيون H2S2O6 هي H2S2O6 هي H2S2O6 ويشكل مشابه تبين أن بنية حمض ثلاثي التيون H2S3O6 هي H2S3O6 هي H2S3O6 هي H2S3O6 هي تشكل المجموعة الثالثة غير معروفة حتى الآن ولكن يوجد بعض الافتراضات لبنية حمض رباعي التيون وهي :

$$HO_3S - S - S - SO_3H$$
 or  $S = S - SO_3H$  or  $S \leftarrow S - SO_3H$ 

$$| \qquad \qquad |$$
 $SO_3H$ 
 $SO_3H$ 

هذه الحموض هي حموض غير ثابتة وتتفكك بسرعة إلى الكبريت SO2 و أحيانا SO4 و و تشكل هذه الحموض فقط الأملاح النظامية وأهمها أملاح البوتاسيوم والصوديوم أما الأملاح الحامضية فهي غير معروفة لها و الشرسبات التي تطلقها هذه الأملاح أو الحموض لها بنية من الشكل  $^{-2}$  [ SO3SnSO3] حيث  $^{-2}$  من الواحد حتى أربعة , وتسمى هذه الحموض أو شرسباتها تبعا للعدد الكلي لذرات الكبريت فيها مثلا:  $^{-2}S3O6$  تسمى ثلاثي التيونات وهكذا..

## حمض ثنائي التيوني H2S2O4

إن هذا الحمض يعرف فقط على شكل ملح ثنائي التيونيت ( M2S2O4 ) حيث M معدن قلوي وتحضر الأملاح النظامية لهذا الحمض بإرجاع محاليل الكبريتيت الحامضية في غبار التوتياء وبوجود غاز SO2 فيشكل ملح كبريتيت التوتياء وملح ثنائي تيونيت الصوديوم والماء وفق المعادلة التالية:

2 NaHSO3 + Zn + SO2 = ZnSO3 + Na2S2O4 + H2O

إن محاليل ثنائي التيونيد غير ثابتة وهي تتحلمه في الماء إلى ثيو الكبريتات وملح الكبريتيت الحامضي:

$$2 S2O4^{-2} + H2O = S2O3^{-2} + 2 HSO3^{-1}$$

كما أن للشاردة \$204-2 خواص إرجاعية في المحاليل القلوية حيث يتشكل لدينا بنتبجة التفاعل شاردة الكبربتيت

$$S2O4^{-2} + 4 OH^{-} = 2SO3^{-2} + 2 H2O + 2 e^{-}$$
  
 $H2S2O6$  حمض ثنائي التيون

يحضر الملح الصوديومي لهذا الحمض بتفاعل الربيع حيث يتفاعل اليود مع كبريتيت الصوديوم:

#### $2Na_2SO_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_2O_6$

وكذلك يحضر الملح المغنزيومي له بإمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت في معلق لأكسيد المنغنيز في الماء :

# سلسلة عناصر الجدول الدوري / 16 / MnO2 + 2SO2 = MnS2O6

عندما يتفاعل هيدروكسيد الحديد أو هيدروكسيد الكوبالت مع حمض الكبريت في درجة حرارة منخفضة يتشكل كبريتات الحديدي أو الكوبالتي وثنائي ثيونات الحديدي أو الكوبالتي ويمكن أن تتحول ثنائي ثيونات المنغنيز الى ثناني ثيونات الباريوم عند مزجها مع هيدروكسيد الباريوم 2 ( OH )Ba والملح الناتج يمكن تتقيته بالبلورة حيث يتشكل BaS2O6.2H2O وعندما يفاعل هذا الملح مع حمض الكبريت الممدد يتشكل حمض ثنائي التيوني المنحل و كبريتات الباريوم غير المنحلة ويمكن تركيز المحلول المائي للحمض بتبخيره حيث يكون الوزن النوعي المحدد هو 1.35 و أي تركيز آخر يؤدي الى تفككه وفق المعادلة : 2O4 + SO2 + B2SO6 = H2SO4 + SO2

خواصه: حمض قوي ومحاليله الممددة ثابتة في درجة حرارة الغرفة وهذه المحاليل تتفكك فوق °C ومحاليله المركزة غير ثابتة وتتفكك إلى SO2 وحمض الكبريت كما ذكرنا, كما أن محاليل الأملاح التي يشكلها هذا الحمض ثابتة حتى في حالة الغليان وان هذا الحمض وأملاحه عبارة عن مواد خاملة تجاه العوامل المؤكسدة القوية وكذلك نحو العوامل المرجعة وهكذا لا تتأثر المحاليل الممددة لأملاحه بالكلور أو أملاحه في درجة حرارة الغرفة.

#### حمض ثلاثي التيون H2S3O6

يصنع الملح البوتاسيومي لهذا الحمض بإمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت خلال محلول مركز لثيو كبريتات البوتاسيوم:

$$3SO_2 + 2K_2S_2O_3 = S + 2K_2S_3O_6$$

كما تحضر ثلاثي ثيونات الصوديوم بتأثير كلور الكبريت SCl2 على كبريتيت الصوديوم أو بتفاعل زهر الكبريت مع بيسلفيت البوتاسيوم مع التسخين اللطيف:

## $6KHSO_3 + 2S = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$

وعند غلي ثيو كبريتات الفضة مع الماء فإن كل مولين من ثيو كبريتات الفضة يعطي مول واحد من كبريتيد الفضة Ag2S و تتحرر ثلاثي ثيونات الفضة وفق المعادلة:

#### Ag2S2O3 = Ag2S + Ag2S3O6

أما الحمض نفسه فيحضر من إضافة H2SiF6 الى الملح ثلاثي ثيونات البوتاسيوم فتترسب فلورو سيليكات البوتاسيوم ويتحرر حمض ثلاثي الثيوني, علما أن H2SiF6 يحضر وفق التفاعل التالى:

#### $Si + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2$

ويتفكك الحمض ثلاثي الثيون وملحه بسهولة الى الكبريت وحمض الكبريت أو الكبريتات وعند حدوث تفاعل إرجاع لملغمة الصوديوم تتحول ثلاثي ثيونات الصوديوم الى كبريتيت الصوديوم و ثيو سلفات الصوديوم و

" Chancel and Deacon عندما نغلي محلول ثلاثي ثيونات الصوديوم مع كبريتيد الصوديوم تتشكل ثيو كبريتات الصوديوم فهناك علاقة جوهرية وعميقة بين حمض ثلاثي التيون وحمض ثيو الكبريت .

#### حمض رباعي الثيون H2S4O6

يتشكل الملح الصوديومي لهذا الحمض بتفاعل الربيع حيث يتفاعل اليود مع ثيو سلفات الصوديوم:

#### $2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

وكذلك يحضر ملح رباعي ثيونات الباريوم بطريقة مشابهة ومنها يتشكل الحمض نفسه عندما يفاعل هذا الملح مع حمض الكبريت الممدد ويتم تشكيل رباعي الثيونات على مراحل حيث تتشكل ثنائي ثم ثلاثي ثم رباعي الثيونات وكل هذه التفاعلات عكوسة , كما يمكن تصنيع حمض رباعي الثيون من إمرار تيار من غاز كبريتيد الهيدروجين على حمض الكبريتي حتى تختفي رائحة غاز ثاني أكسيد الكبريت , وعندما يدفأ هذا المحلول في حمام مائي ينطلق غاز ثاني أكسيد الكبريت و كبريتيد الهيدروجين , وعندما يمر غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول مركز لحمض الكبريتي عند الدرجة عندما يمر غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول مركز لحمض الكبريتي عند الدرجة واكين رودر " Wackenroder's Solution " , إن وجود الحموض متعددة الثيونات كشفتها دراسة هذا المحلول الذي من أهم مكوناته حمض رباعي الثيون و حمض خماسي الثيون ولكن الحموض متعددة الثيون الأخرى موجودة بالإضافة الى وجود حمض الكبريتي و حمض هذا المحلول الذي من المعلق وقد خضع هذا المحلول

لدراسات و أبحاث عديدة ولكن طبيعة التفاعلات المعقدة ما زالت غير مؤكدة , إن أفضل نظرية لتحضير حمض خماسي الثيونات هو التفكك التلقائي لمحلول حمض ثيو الكبريت تحت الدرجة °°C بوجود كمية قليلة من أكسيد الزرنيخي , ولكن الحمض نفسه غير ملاحظ ولكن يمكن تحضير ملحه البوتاسيومي (خماسي ثيونات البوتاسيوم) بإضافة هيدروكسيد البوتاسيوم الى ذلك المحلول ثم إخضاعه للبلورة , فتحرر بلورات تملك الصيغة المفترضة التالية K2S5O6.3H2O أما 6X2S2O6 والموافقة للحمض غير المعروف حمض سداسي الثيونات فيقال أنها تحضر بشكل غير نقي من المحلول الأم الناتج عن تحرر ملح خماسي ثيونات البوتاسيوم , والمحلول المائي له غير ثابت أبدا .

#### حمض الكبريت

#### تاریخه ووجوده:

يبدو أن حمض الكبريت لم يكن معروفا بالنسبة للعالم القديم فالمنشأ الأول لحمض الكبريت مجهول و يعتقد أن أول ذكر له يعود للعالم جابر بن حيان الذي حضره من تقطير كبريتات الحديدي المتبلورة التي اشتق منها اسم زيت الزاج حمض الكبريت ) وذلك وفق المعادلة:

#### 2FeSO4.7H2O = Fe2O3 + 2H2SO4 + 11H2O

وقد وصف فالنتينوس في القرن الخامس عشر طريقة تحضيره بواسطة حرق الكبريت مع نترات البوتاسيوم Saltpeter وفي عام 1746 أدخل جون رويبوك Roebuck من برمنغهام في إنكلترا طريقة الغرف الرصاصية وهي طريقة مهمة ولكنها أهملت في هذه الأيام لأنها تتتج الحمض بتركيز %78 فقط ولما كانت زيادة التركيز مكلفة لذلك لم يبق في الولايات المتحدة عام 1980 سوى مصنع واحد يعمل بطريقة الغرف الرصاصية قيد التشغيل .

ويوجد حمض الكبريت أحيانا في الطبيعة في الينابيع المعدنية التي تكون مياهها على تماس مع الكبريتات المعدنية مثل ثاني كبريتيت الحديد (بيريت الحديد)

 $2 \text{ FeS}_2 + 7 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ FeSO}_4$ 

إن مياه نهر (ريو تتتو) Rio Tinto تحتوي على كميات لا بأس بها من حمض الكبريت بهذه الطريقة.

#### صناعة حمض الكبريت:

تمر صناعة حمض الكبريت بالمراحل الأساسية التالية:

- تحضير ثنائي أكسيد الكبريت من مصادره المختلفة .
- تحويل ثنائي أكسيد الكبريت إلى ثلاثي أكسيد الكبريت بإحدى الطرق التالية:
  - طريقة الأبراج أو الغرف الرصاصية .
    - طريقة التماس.
- حـل ثلاثــي أكســيد الكبريــت فــي حمــض الكبريــت المركــز لتشــكيل بيرو حمض الكبريت:

$$SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$$
  
 $H_2S_2O_7 + H_2O = 2 H_2SO_4$ 

## أولا: تحضير ثنائي أكسيد الكبريت:

هناك عدة طرق لتحضير هذا الأكسيد نوردها فيما يلى:

#### - من الكبريت الحر:

ولهذه الغاية يستخدم الكبريت الحر النقي الذي يعطي ثنائي أكسيد الكبريت النقي و الذي لا يتطلب تنقية للغازات الناتجة كما في التفاعل:

$$S + O_2 = SO_2$$

ينتج عن التفاعل السابق ثنائي أكسيد الكبريت بتركيز يصل حتى % 100 إن احتراق الكبريت يحدث مع انتشار حرارة و تناقص في حجم المواد و يجب أن تكون درجة حرارة الاحتراق في الشروط المثالية مساوية °C وذلك باستعمال هواء جاف , وبذلك نحصل على غاز ثنائي أكسيد الكبريت .

#### - من الكبريتيدات:

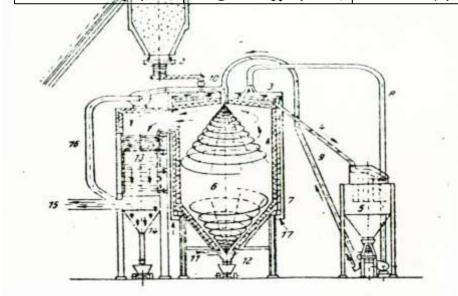
يستخدم البيريت بشكل أساسي في تحضير ثنائي أكسيد الكبريت بالإضافة إلى كبريتيد النحاس و كبريتيد الرصاص وهذه المواد الأساسية لتحضير الغاز من الكبربتيدات .

يجري تحميص الكبريتيدات بإحدى الطرق التالية:

#### \* طريقة التحميص المعلقة:

اكتشفت هذه الطريقة من قبل العالم فريمان في الولايات المتحدة الأمريكية وتصلح هذه الطريقة لتحميص البيريت بشكل خاص و كبريتيد التوتياء الذي يحوي على حوالي 30% من الكبريت, تستخدم في هذه الطريقة درجة حرارة قدرها °C بالإضافة إلى كمية فائضة من الهواء, والشكل التالي يبين شكل المجموعة الصناعية الممثلة

1- مستودع البيريت 6- حجرة الاحتراق 11- مدخل الهواء الثانوي 2- موزع 7- جدار مضاعف عازل 12- مخرج فضلات 3- صحن التجفيف 8- ساحب للهواء الساخن 13- مباخل

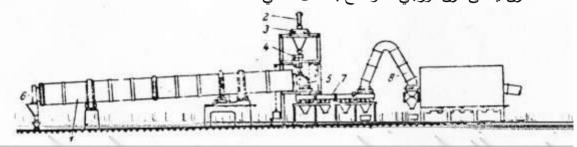


الطـريـ قة :

, = 0	1 2 3 3 4 3	
14_ قمع فضلات	9۔ موزع البيريت	4- قناة البيريت الجاف
15- غاز ثاني أكسيد الكبريت	10- حراق البيريت	5- مستودع البيريت الجاف

## \* طريقة الفرن الدوار:

تستخدم أفران دوارة تحوي في داخلها على ناثرات للبيريت , هذه الناثرات تمتد حتى منتصف الفرن أحيانا لتوفر نثرا ثم تحميصا جيدا للبيريت , ويجري التحميص في فرن يدعى فرن لورجى الموضح بالشكل التالى :



5- طرح الغاز 6- طرح الفضلات 7- لاقط غبار 8- مبرد و عازل هوائي 1- فرن دوار 2- مدخل البيريت

3- مستودع

4- موزع

#### \* طريقة الطبقة الفوارة:

تعتبر طريقة الطبقة الفوارة من أحدث طرق تحميص البيريت لأنها بسيطة و اقتصادية وتصلح لتحميص جميع المركبات الكبريتية بما فبها البيريت بطاقة إنتاجية يومية بحدود 25 طن ويجري التفاعل بهذه الطريقة عند درجة حرارة تتراوح ما بين 0.00 - 0.00 والتفاعل يجري وفق ما يلي :

 $4 \text{ FeS}_2 + 11 \text{ O}_2 = 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{ SO}_2$ 

- من إرجاع الكبريتات:

إن أهم الكبريتات المستعملة للإرجاع هي كبريتات الكالسيوم اللامائية و كبريتات الحديد التي يستحصل عليها من بعض الصناعات من حيث هي ناتج ثانوي لها .

إن كبريتات الكالسيوم المتوضعة في القشرة الأرضية بكميات كبيرة جعلت منها منبعا رئيسيا لصناعة حمض الكبريت , وقد خفضت هذه الطريقة كلفة إنتاج حمض الكبريت بسبب تشكل الناتج الثانوي أكسيد الكالسيوم المستعمل لأغراض متعددة ولاسيما في صناعة الإسمنت لتشكيله مع أكسيد السيليكون مركب سيليكات الكالسيوم الداخلة في صناعة الإسمنت , تعتمد هذه الطريقة على إضافة الغضار و الرمل والفحم إلى كبريتات الكالسيوم حيث تتفكك في الوسط المعتدل و درجة الحرارة البالغة 200°C حسب المعادلة التالية :

$$4 \text{ CaSO}_4 + 2 \text{ C} = 4 \text{ CaO} + 4 \text{ SO}_2 + 2 \text{ CO}_2$$

وهذا التفاعل يتم على مرحلتين هما كما يلى:

 $CaSO_4 + 2 C = CaS + 2 CO_2 : T = 900 \, ^{\circ}C$  $CaS + 3 CaSO_4 = 4 CaO + 4 SO_2 : T = 1200 \, ^{\circ}C$ 

- من حمض الكبريت المطروح (مصارف المصانع):

استعملت هذه الطريقة في الحرب العالمية الثانية حيث تم التخلص من % 70 من الحموض الطينية المتفسخة و تحضير حمض الكبريت منها وتستعمل حاليا للحد من تلوث البيئة , وتتلخص هذه العملية في مزج الفحم المتوهج مع الحموض الطينية المتفسخة ثم إرسال المزيج إلى فرن دوار حيث يرجع حمض الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت ويعاد الفحم الفائض إلى عمله الأول في الإرجاع:

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

ويبين الشكل التالي المخطط الصناعي لعملية إستحصال و تنقية غاز ثاني أكسيد الكبريت من حمض الكبريت وذلك باستعمال الهواء للحرق وفق مرحلتين .

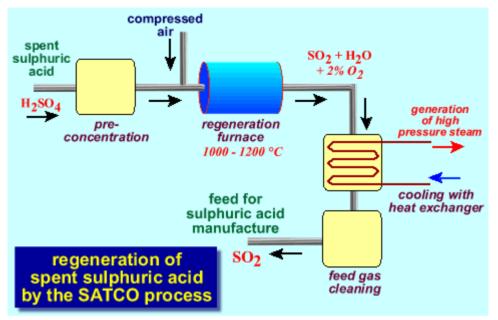
الأولى هي حرق أولي بغية تفكيك الحمض والثانية هي حرق نهائي بغية تفكك ثلاثي أكسيد الكبريت المتشكل من المرحلة الأولى .



1- هواء
 4- فرن تفكيك الحمض الأولي 7- أبراج التبريد
 2- حمض مطروح 5- حراق نهائي 8- فلتر كهربائي
 3- مبادل حراري 9- غاز SO2 النقي

استعادة حمض الكبريت المستعمل: يستعاد حمض الكبريت المستعمل بهدف إعادته إلى الدوران وغالبا ما يطلق على هذا الحمض المستعمل تسمية الحمض المستهاك ولكنها تسمية خاطئة لأن كثيرا من المستخدمين لا يستنفذون الحمض بل يخففونه ولذلك يمكن استعادة بعضه واستخدامه من جديد بكلفة أقل من كلفة الحمض الجديد كما يجب استعادة بعض من هذا الحمض تلبية للقيود البيئية أو لتفادي كلفة التعادل ويعاد استخدام حوالى 2 000 000 طن من الحمض المستهاك كل سنة.

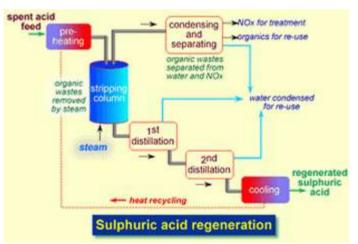
مازال يستخدم بعض من حمض الكبريت في صناعة الفولاذ للتنظيف أي تحضير الصفيحة للقصدرة أو الغلفنة , ونظرا لضرورة التخلص من تفريغ السوائل إلى الأنهار وبسبب صعوبة معالجة هذه السوائل لاستعادة القيم الحمضية , فقد استبدل حمض الكبريت بحمض كلور الماء لأنه يمكن معالجته بعد استخدامه لاستعادة القيم الحمضية وتفادي تلويث الأنهار .



نحصل من مصانع أصبغة التيتانيوم التي تستعمل حمض الكبريت لإنتاج ثاني أكسيد التيتانيوم من الإلمنيت Ilmenite على سائل ثمالي شبيه بسائل التنظيف الحمضي

في مصانع الفولاذ .

تصنع معظم أصبغة ثاني أكسيد التيتانيوم عن طريق الكلوريد لتفسادي مسالة التخلص من المشكلة المرافقة لاستخدام حمض الكبريت.



المستهلك عن طريق رذه وحرقه في فرن وتبريد وتنقية الغازات بطريقة مشابهة للطريقة التي تستخدم مع غازات المصاهر وعندئذ يحول غاز ثاني أكسيد الكبريت الناتج من الاحتراق إلى حمض جديد نقي , وفي العادة يستعاد حمض النترجة المستهلك بالتركيز , ويمكن مزج أحماض الكدارة البترولية مع حمض الألكلة المستهلك وبهذا

يعوض أي نقص للفيول في حمض الألكلة و قبل أن تطور طرق استعادة حمض الألكلة وقبل إنتاجها بكميات كبيرة كانت تستعاد كدارة البترول عن طريق تخفيفها بالماء وزيادة درجة حرارة الوسط أو بالضغط الجوي المفرط وتركيز الطبقة السفلى لاستعادة الحمض.

ثانيا: تحضير ثلاثى أكسيد الكبريت و صناعة حمض الكبريت:

\* تحضير حمض الكبريت بطريقة أكسيد الآزوت ( الغرف الرصاصية ) :

يتشكل حمض الكبريت وفق المعادلة التالية:

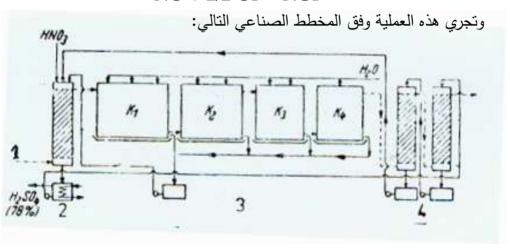
#### $SO_2 + H_2O + 1/2 O_2 = H_2SO_4$

تعتمد هذه الطريقة على أكسدة غاز ثاني أكسيد الكبريت بواسطة ثنائي أكسيد الآزوت وبوجود الماء حيث يلعب ثاني أكسيد الآزوت دور حامل الأكسجين اللازم لأكسدة ثاني أكسيد الكبريت وفق التفاعل التالى:

#### $SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$

ثم يعود فيتأكسد أول أكسيد الازوت الناتج من جديد بأكسجين الهواء ليعطي مرة أخرى ثاني أكسيد الازوت:

#### $NO + 1/2 O_2 = NO_2$



3 - الغرف الرصاصية 4 - أبراج غي لوساك 1 - غازات الاحتراق 2 - برج غلوف

عند احتواء الغازات الآتية من أفران الاحتراق على كمية معينة من الغبار يجب التخلص منها قبل دخولها برج غلوف , وتستخدم لذلك أجهزة كهربائية تعمل على فصل حوالي % 90 من الغبار الشائب .

وتبنى أبراج غلوف (وهي الوحيدة القابلة للتصدع) على شكل اسطوانة تكون جدرانها الداخلية مقاومة للحموض وقسمها الأسفل أقوى من الأعلى بسبب درجات الحرارة العالية في أسفل البرج, ويتألف سقف البرج من أحجار مقاومة للحموض ويملأ البرج بأقراص راشينج.

أما أبراج غي لوساك فتبنى بناء مشابها لأبراج غلوف ويبقى غالبا برجان رصاصيان متجاوران لضمان الامتصاص الكامل لأول و ثانى أكسيد الآزوت .

و يتم في الغرف الرصاصية تشكل حمض الكبريت من غازي ثاني أكسيد الكبريت و ثاني أكسيد الكبريت تنتشر حرارة عالية و ثاني أكسيد الآزوت و الماء , وعندما يتشكل حمض الكبريت تنتشر حرارة عالية و لذلك لا بد من التخلص من الحرارة الناتجة عن التفاعل و يتحقق ذلك بفضل جدران الغرف الرصاصية الواسعة و المجهزة بمبادلات حرارية وتبدل الغرف الرصاصية كل سنة .

تتم العملية بدخول الغازات المتصاعدة من برج غلوف من أسفل كل غرفة بعد سكب الماء من أعلاها ابتداء من الغرفة الأولى و حتى الرابعة بحيث يجمع الحمض من أسفل الغرف الأربعة , ويصلح حمض الكبريت المنتج بهذه الطريقة ( فو التركيز % 60 ) لتحضير أسمدة السوبر فوسفات و كبريتات الأمونيوم .

#### تحضير حمض الكبريت بطريقة التماس:

يتحول ثنائي أكسيد الكبريت بالأكسدة إلى ثلاثي أكسيد الكبريت في وسط غازي متجانس وفق تفاعل عكوس:

#### $SO_2 + 1/2 O_2 = SO_3$

ولا يتم هذا التفاعل عمليا بدون وسيط حتى عند درجات الحرارة العالية وبوجود الوسيط الصلب تزداد سرعة التفاعل السابق , وقد لوحظ تسمم وسيط البلاتين بمركبات الزرنيخ , ولذلك كان لابد من تنقية غازات الاحتراق من مركبات الزرنيخ.

ويمكن تنظيف غازات الاحتراق بإمرارها في برج يحوي فحم جاف ثم يمرر في محلول كبريتيت الصوديوم كما يمكن أيضا استعمال وسيط الفاناديوم ومركباته المقاومة للشوائب المرافقة لغازات الاحتراق, ولكن سيئة هذا الوسيط هي عدم عمله في درجات الحرارة العالية.

ولا تؤثر كمية الوسيط ونوعيته في تغيير التوازن بل تساعدان على الإسراع في التفاعل , وتبين التفاعلات التالية طريقة عمل كل من الوسيطين :

وسيط البلاتين:

 $Pt + 1/2 O_2 = PtO$   $PtO + SO_2 = Pt \cdot SO_3$   $Pt \cdot SO_3 = Pt + SO_3$ 

وسيط الفاناديوم:

 $KVO_3 + SO_2 = KVO_2$ .  $SO_3 = KVO_2 + SO_3$  $KVO_2 + H_2O_2 = KVO_3 + H_2O$ 

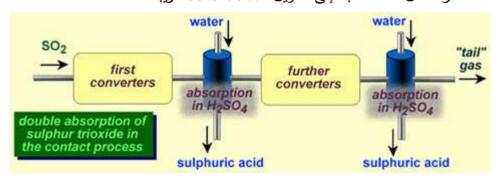
يصلح حمض الكبريت الناتج بطريقة التماس لأغلب الأغراض الصناعية ويحضر حمض الكبريت النقي من تبخير حمض الكبريت التجاري لإعطاء غاز ثلاثي أكسيد الكبريت ثم تحويل الأخير إلى حمض الكبريت, تمتاز طريقة التماس عن طريقة الغرف الرصاصية بإعطائها حمض كبريت نقي يستعمل لتحضير أملاح نقية ولاسيما أملاح حمض الكبريتي مما زاد في تعداد مصانع طريقة التماس, حيث لم يكن قد بني مصنع بطريقة التماس في الولايات المتحدة الأمريكية حتى عام 1900 مع أن هذه الطريقة اكتسبت أهمية في أوروبا بسبب الحاجة إلى الأوليوم و للحموض ذات التراكيز العالية من أجل عملية السلفنة وخصوصا في صناعة الأصبغة, وبني عدد هام من هذه المصانع في الفترة بين 1900 إلى 1925 وكانت تستخدم مواد بلاتينية للتحفيز ودخلت محفزات الفاناديوم ميدان الاستخدام في منتصف العشرينات فحلت بصورة شاملة محل البلاتين واستطاعت طريقة التماس في عام 1930 أن تتنافس طريقة الغرف الرصاصية بغض النظر عن التركيز المطلوب للحمض ومنذ

منتصف العشرينات راحت المنشآت الحديثة تستخدم طريقة التماس مع محفزات الفاناديوم .

أدخلت تعديلات عديدة على المعدات وعلى مواد التحفيز وكان الاهتمام قليلا بالتخطيط لاسترداد الحرارة بشكل فعال بحيث يمكن استرداد كل الحرارة المنبعثة من الاحتراق والتحويل على شكل بخار عالى الضغط نسبيا .



جرى تدريجيا تعديل طريقة التماس لاستخدام امتصاص مضاعف ويدعى أيضا المحفز المضاعف) الذي يزيد في المردود وينقص إطلاق SO2 غير المحول وحددت التنظيمات الحكومية في الولايات المتحدة الأمريكية مؤخرا الإطلاق الأقصى المسموح به في مصانع الحمض الأمر الذي يفرض على كل المصانع الحديثة استخدام طريقة الامتصاص المضاعف أو أن تتكيف مع أجهزة لتنظيف غاز المداخن لتحقيق معدلات إطلاق مماثلة والإطلاق المسموح به في مصانع حرق الكبريت يكافئ تحويل %99.7 من SO2 وفي المصانع التي تستخدم غازات المصاهر تصل هذه النسبة إلى تحويل %99-5.99 تقريبا .



نموذجيا بلغت نسبة التحويلات التي تستخدم طريقة الامتصاص المفرد بالتماس موذجيا بلغت السبة التحويلات التي تستخدم التنظيف القلوي للغازات

المطروحة لإبقائها ضمن الحد فان معظم المصانع الحديثة تستخدم الامتصاص المردوج حيث يعاد تسخين الغازات التي تغادر برج الامتصاص الأول عن طريق التبادل الحراري مع غازات المحول السفلي وتدخل مجددا المرحلة النهائية للمحول وبسبب انخفاض محتوى ثالث أكسيد الكبريت يستطيع التفاعل:

#### $SO_2 + 1/2 O_2 = SO_3$

أن يتقدم إلى حد أبعد في الاتجاه المرغوب وبذلك يمكن التوصل إلى استرداد أعلى يصل إلى همكن التوصل إلى استرداد أعلى يصل إلى 99.7% تبرد الغازات التي تغادر المرحلة النهائية ويجري امتصاص في برج الامتصاص الأخير.

يستفاد من حرارة حرق الكبريت في تسخين المرجل أو المراجل والموفرات التي تسخن بالحرارة المهدورة لتوليد البخار لصهر الكبريت ولأغراض الإمداد بالطاقة في المصنع.

قام فريدمان بإجراء تصميم رائع لاستخدام الطاقة في مصانع حمض الكبريت. من الطبيعي أن يتجاوز البخار المتولد في المصانع الكبرى لحرق الكبريت 1.3 طنا لكل طن متري من الحمض المنتج ولكن يمكن إنتاج بخار أقل بكثير عند وجود جهاز لتنقية الغاز .

ففي السويد يوصل مصنع طاقته 2200 طنا في اليوم MW 52 من الحرارة إلى نظام التدفئة في المنطقة فيوفر 35700 طنا من زيت الفيول يوميا .

#### : Catalysts المواد الحفازة

تعمل المواد الحفازة على زيادة سرعة التفاعل في جميع التفاعلات التحفيزية تحتوي المواد الحفازة التجارية على كميات محسوسة من أملاح البوتاسيوم (سلفات , بيرو سلفات ...) إضافة إلى V2O5 .

يشحن أحيانا نوعان إلى المحول: نموذج أقل نشاطا ولكنه أكثر صلابة ويستخدم في أول مرور للمحلول ونموذج أكثر نشاطا ولكنه أكثر ليونة في مرات المرور التالية بعد المرور الأول, تعمر المواد الحفازة مدة طويلة تصل إلى 20 سنة ولا تخضع للتسمم باستثناء ما يتعلق بالفلور الذي يتلف الحامل السيليكوني والصعوبة نفسها أيضا

ترافق استخدام الزرنيخ ويمكن إزالة الفاناديوم على شكل أوكسو كلوريدات طيارة عند وجود كميات كبيرة من الكلوريدات والانسداد بالغبار وضباب الحمض يمثلان مشكلة ويمكن إزالة الغبار من المادة الحفازة في المرور الأول بالنزع والنخل.

تكون التحويلات عالية حيث تصل إلى %98 اعتمادا على تركيز غاز SO2 وعلى نسب O2/SO2 في مصانع الامتصاص المفرد, والى %99.8 في المصانع من نموذج الامتصاص المضاعف, التحويلات الأكبر التي تنجز في مصانع الامتصاص المضاعف لا تنتج عن زيادة الفعالية التحفيزية بحد ذاتها وإنما عن طريق مرور الغاز عبر المحلول مرة ثانية بعد تنظيف الغاز من معظم ثالث أكسيد الكبريت وبهذا يختل التوازن.

استخدمت محفزات الحديد والبلاتين قبل الثلاثينات من القرن الماضي ولكن من الطبيعي أن لا تستخدم اليوم لأنها استبدلت بالفاناديوم, تجري صياغة المواد الحفازة إلى أشكال أسطوانية أكبر والى أسطوانات جوفاء للتقليل من هبوط الضغط في المحول في حين تحتفظ بسطح ظاهري أكبر, هناك تغييرات في الصياغة ولكن المواد التحفيزية تتكون كلها في هذه الأيام من التراب الدياتومي المشبع بالفاناديوم.

#### المعدات المستخدمة في طريقة التماس:

كتب كل من ديوكر Duecker و ويست West بالتفصيل عن أنواع كثيرة من المعدات التي تستخدم ومن بينها مواد البناء , فالمصانع الحديثة جميعها تتبع النموذج الخارجي في البناء الذي يخفض من التوظيف الأولي لرأس المال وجرى عزل هذه المصانع للمحافظة على الحرارة حيثما استدعت الضرورة ذلك ولكنها فيما عدا ذلك معرضة كليا للعوامل الطبيعية , وكثيرا ما يكون فيها غرفة تحكم مغلقة واحدة فقط .

#### : Burners المواقد

الكبريت وبعض خامات السلفيد هي المواد الخام العادية ونظرا لما يتميز به الكبريت من نقاوة عالية وانخفاض في تكاليف النقل , فإنه كثيرا ما ينقل ويخزن في حالة منصهرة كما ذكرنا و بعدئذ يضخ من صهاريج التخزين عبر خطوط مسخنة و يرذ إلى فرن يستخدم مواقد مماثلة تماما للمواقد التي تستخدم عادة في حرق الفيول ,

ازداد تركيز الغاز الذي يسمح له بدخول المحول في مصانع حرق الكبريت على مدى سنوات من 80 SO2 حجما إلى \$50 11% في المصانع الأكثر حداثة والتي تعالج \$12% بنجاح .

#### معالجة غاز المواقد:

قد يحتوي غاز مواقد ثاني أكسيد الكبريت على ثاني أكسيد الكربون و الآزوت وشوائب الكلور والزرنيخ و الفلور وكمية بسيطة من الغبار ويوجد الزرنيخ و الفلور فقط عندما تحترق مواد غير عنصر الكبريت ولتجنب التآكل الذي تحدثه غازات المواقد يلجأ عادة إلى تجفيف الهواء لحرق الكبريت , وأكسدة SO2 حتى يصبح محتوى الرطوبة أدنى من 35mg/m³ و إلى تجفيف غازات جهاز التحميص قبل أكسدة SO2 ويجري هذا التجفيف عادة في أبراج مع حمض كبريت %98-93 . تزال كمية كبيرة من حرارة غازات احتراق الكبريت في مبادل حراري لتوليد البخار , وفي حالة تحميص خامة السلفيد قد تضاف مجمعات فعالة للغبار وأبراج للتبريد والتنظيف ومرسبات الكتروستاتية .

## المبادلات الحرارية وأجهزة التبريد:

تعدل الغازات إلى أدنى درجة حرارة  $440^{\circ}$ C عادة قبل تغذية المحول بها في المرحلة الأولى بحيث يمكن فيها للمادة الحفازة أن تزيد على الفور من سرعة التفاعل , يجب تبريد الغازات بين منصات المواد الحفازة للحصول على تحويل عال ولهذا الغرض يمكن إدخال هواء بارد أو يمكن استخدام المراجل , وتتألف المبادلات الحرارية عادة من أسطوانات كبيرة تحتوي على كثير من الأنابيب الصغيرة فتمر الغازات التي تحتوي على  $SO_3$  عادة عبر الأنابيب بينما تحيط بها الغازات التي تحتوي على  $SO_3$  .

المحولات: صمم التحويل الكيميائي لثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت لزيادة التحويل إلى أقصى حد عند وضع الأمور التالية في الاعتبار:

• التوازن تابع عكسي لدرجة الحرارة ومتناسب مع نسبة الأكسجين إلى ثاني أكسبد الكبربت .

- معدل التفاعل متناسب طردا مع درجة الحرارة .
- يؤثر تركيب الغاز وكمية المادة الحفازة على سرعة التحويل وحركية التفاعل.
- تسمح إزالة ثالث أكسيد الكبريت المتشكل بحدوث تحويل أكبر لثاني أكسيد الكبريت .

إن تطبيق هذه الشروط الأساسية يتيح إمكانية زيادة إجمالي التحويل باستخدام محولات متعددة الممرات و التي يمكن من خلالها الحصول عند درجة حرارة دخول مقدارها \$00-425°C على الجزء الأكبر من التحويل \$60-70.

كان يجري تصنيع المحولات عادة من الحديد الصب والفولاذ المغلف بالألمنيوم أما اليوم فالمادة المفضلة في بناء تلك المحولات هي الستاناس ستيل .

يجب العمل على تخفيض الضغط عبر المحول إلى أدنى حد وذلك اتخفيض استهلاك الطاقة والمحول هو قلب مصنع حمض الكبريت بطريقة التماس وهناك كثير من المتغيرات وكلها يجب تقريبها من الكمال لتأمين أعلى مردود وأكبر فائدة . تبنى عادة محولات كبيرة بقطر 14 متر و قد استخدم الكمبيوتر في الدراسات لوضع التصاميم .

## أجهزة امتصاص ثالث أكسيد الكبريت:

عرف منذ وقت طويل أن تركيز الحمض بين % 99-5.89 هو العامل الأكثر فعالية في امتصاص ثالث أكسيد الكبريت , ربما لأن ضغط بخار الحمض بهذا التركيز أقل منه في أي تركيز آخر , يستخدم حمض بتركيز كهذا في أجهزة الامتصاص الوسطية والنهائية لكي يكتمل بصورة أساسية امتصاص 503 قبل أن يدخل الغاز المحول جزئيا إلى المحول من جديد وتطلق الغازات المهدورة في الجو ولا يمكن استخدام الماء لأن التماس المباشر بين ثالث أكسيد الكبريت والماء يؤدي إلى ضباب حمضي يتعذر تقريبا امتصاصه ونظرا للزيادة المستمرة التي تطرأ على تركيز الحمض الماص يصبح من الضروري تأمين وسيلة ما لتخفيف ذلك الجزء منه الذي يفرغ من أجهزة الامتصاص والذي يجب أن يعود إلى الدوران , ويخفف الحمض المعاد بإضافة حمض الكبريت أو الماء بالكمية اللازمة وتبريد الحمض الماص وسحب أي

زيادة حمضية من الجهاز للبيع , يجري تحضير أوليوم 20% في جهاز امتصاص الأوليوم إذا كان المصنع يضم برجا للأوليوم وذلك بإضافة حمض 99-98 إلى الأوليوم الذي يدور عبر البرج , فإذا أردنا الحصول على أوليوم 65-60% فإنه يمكن تحضيره عن طريق إنتاج أوليوم 35%-30 في برج وتقطيره في مراجل فولاذية . يمكن امتصاص SO3 المزاح بتيار مستقل من الأوليوم أو بتكثيفه أو مزجه مع صنف آخر من الأوليوم وصولا إلى التركيز المرغوب , قد يكون برج الأوليوم العادي قادرا على انتاج أوليوم 30-30 بكميات قليلة وإذا أردنا الوصول إلى طاقة إنتاجية كاملة فلا بد من استعمال برجين على التسلسل قبل جهاز الامتصاص الأول 99-98 وتزود مع معظم أجهزة الامتصاص بمزيلات للضباب كجهاز Monsanto'enviro-Chem .

يصنع البرج الذي يجفف الهواء أو الغاز من فولاذ مبطن بالطوب المقاوم للحموض ويغلف بقوالب خزفية لإحداث التلامس المتآلف للحمض مع الهواء أو الغاز إلى الجزء الأسفل من البرج ويغادر عن طريق مدخنة في يدخل الهواء أو الغاز إلى الجزء الأسفل من البرج ويغادر عن طريق مدخنة في الأعلى , يمكن لبرج امتصاص %99-5.89 بقطر 1.7 متر ومبطن من الداخل وحجم تغليفه 200m³ وبتدفق حمضي يقارب 9.5 متر مكعب في الدقيقة أن يمتص بسهولة 909 طنا من ثالث أكسيد الكبريت في 24 ساعة وبسرعة ظاهرية للغاز مقدارها 62cm/sec مقاسة في الشروط القياسية عند درجة حرارة صفر مئوية وضغط 101kpa , ولا حاجة لتبطين البرج الفولاذي من أجل الأوليوم .

#### : Blowers المنافخ

تستخدم المنافخ لدفع الهواء و الغازات الحاوية على ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت عبر معدات المعالجة . تتوضع هذه المنافخ في الجريان بحيث تتمكن من معاملة الهواء أو الغاز الذي يحتوي على ثاني أكسيد الكبريت ( بعد مروره عادة عبر برج التجفيف ) وهي عموما ضواغط من الحديد الصب أو الفولاذ الصب , تعمل بقوة الطرد المركزي ذات المرحلة الواحدة ويديرها محرك كهربائي أو عنفة بخارية , يمكن الحصول على تفاوتات في الضغط تصل إلى 55kpa

باستخدام مروحة رئيسية واحدة فقط في كل مصنع تلامس حمضي ذي طاقة تصل حتى 300 طن في اليوم, ويعتبر المنفاخ المستهلك الأكبر للطاقة في المصنع.

#### مضخات الحمض:

تستخدم مضخات غاطسة نابذة جذعية عمودية مركبة من حديد الصب و عنفات وجذوع سبيكية لتدوير الحمض عبر أبراج التجفيف والامتصاص وهي مبطنة بالطوب ضمن منطقة المعالجة ويمكن إدارتها بمحركات كهربائية أو عنفات بخارية ولنقل الحمض من مكان إلى آخر تستخدم عادة مضخات جذعية أفقية ذات تركيب سبيكي .

وتستخدم أيضا مضخات غاطسة نابذة جذعية عمودية مركبة من الحديد الصب لضخ الكبريت من حفرة إلى مرذذ في موقد الكبريت , تزود هذه المضخات بشبكة من أنابيب التقريغ المدثرة بالبخار للحيلولة دون تبريد وتصلب الكبريت الذي ينصهر عند درجة حرارة \$115°C تقريبا.

#### مبردات الحمض:

يجب تبريد الحمض الدائر عبر أبراج الامتصاص لإزالة حرارة الامتصاص والحرارة المحسوسة للغازات الواردة , كما يجب تبريد الحمض الدائر عبر برج التجفيف لإزالة حرارة التجفيف وحرارة تكثيف الرطوبة من الغاز أو الهواء الوارد كان هذا الإجراء ينفذ سابقا عن طريق تمرير الماء عبر أنابيب ملتفة (وشيعة) أو أجزاء خاصة بالتبريد من الحديد الصب يضخ عبرها الحمض الدائر , أدخلت مؤخرا مبادلات حرارية من النموذج القوقعي والأنبوبي من فولاذ سبيكي كثيرا ما تكون محمية أنوديا لتحل محل الحديد الصب وتستخدم مبردات لوحية من سبائك خاصة , استبدل الحديد الصب كونه يحمل مفاصل وأمكنة يحتمل تسرب الحمض منها ) بهذه المبردات الأكثر حداثة في معظم المصانع التي تبني حاليا .

#### تنقية الغاز:

قد تشتمل المصانع المخصصة لمعالجة غازات ثاني أكسيد الكبريت المشوبة كالغازات التي تغادر المصاهر وأجهزة تحميص الخامات والمعالجات الأخرى على مراجل تسخن بالحرارة المهدورة ( لاسترداد الحرارة عن طريق تبريد الغازات ) ومرسبات الكتروستاتية للغبار ( لاسترداد الكلسين Calcine القيم أثناء تنظيف الغازات ) وأبراج تنظيف أو غسل ( لتبريد إضافي للغازات لتعديل درجات الحرارة من أجل توازن الماء في مصنع الحمض أثناء استرداد مزيد من الغبار ) وأخيرا مرسبات الكتروستاتية للضباب لإزالة الضباب الحمضي وبقايا الغبار والدخان وهنا تصبح الغازات جاهزة لدخول برج التجفيف .

#### مواد البناء:

بعد إزالة الرطوبة في برج التجفيف يصبح الفولاذ العادي والحديد الصب مادتين مرضيتين للبناء من أجل الاستخدام في معالجة الغاز أو الهواء و الحمض المركز فأبراج التجفيف والامتصاص وصهاريج ضخ الحمض التي تشارك هذه الأبراج تبنى من الفولاذ المبطن بالطوب بسبب التأثير الحات والأكال الذي يمارسه الحمض الحار على الفولاذ ويمكن الاستغناء عن البطانة الآجرية في برج الأوليوم وصهريج الضخ وذلك حسب الرغبة , ومن الطبيعي أن يستخدم الحديد الصب من النوعية الجيدة في شبكة الأنابيب التي يدور فيها الحمض عبر برج التجفيف و برج الامتصاص -98 % ومن الطبيعي أن يستخدم الحديد الصب لا تزال مجهولة فشل على نحو كارثي في استخدامه لهذا الغرض .

ويستخدم الفولاذ في جهاز تنقية الغاز لمعالجة غازات ثاني أكسيد الكبريت التي ويستخدم الفولاذ في جهاز تنقية الغاز لمعالجة غازات ثاني أكسيد الكبريت التي هي تكون درجات حرارتها أعلى من درجة تكاثف الحمض ومع السوائل يستخدم الرصاص , والفولاذ المبطن بالرصاص مع بطانة آجرية أو بدونها والفولاذ السبيكي والمواد البلاستيكية من أجل شروط نوعية للخدمة , ففي الولايات المتحدة الأمريكية تصنع مرسبات الضباب عادة من الرصاص وكذلك أنابيب التجميع وأقيمت في أوروبا المرسبات الأنبوبية للضباب من المواد البلاستيكية . لا يمكن أن تصنع مبردات الحمض الضعيف في جهاز تنقية الغاز من

حديد الصب أو الفولاذ لأنه يتآكل بسرعة وبدلا من مبردات الرصاص من النموذج الملتف التي تستخدم في المصانع القديمة راحت المصانع الحديثة تستخدم المبادلات الحرارية الجوفاء والأنبوبية Shell and tube من الغرافيت أو المبردات من سبائك خاصة من النمط اللوحي Plate.

#### كلفة المصنع:

يصعب إعطاء الكلفة العامة التقريبية للمصنع بسبب الاختلافات في التصميم وفي الأسعار باختلاف الأماكن وبسبب استمرار التضخم ولكن مع ذلك يمكن القول أن مصنعا حديثا حارقا للكبريت مضاعف الامتصاص وبطريقة التماس وينتج 1800 طن يوميا حمض الكبريت كلف في أوائل الثمانينات من القرن الماضي ما يقرب من 25 مليون دولار فقط!!

ويجب أن نضيف على هذا الرقم ما يلزم من تكاليف التخزين والمستلزمات وتسهيلات بعد الموقع خاصة في أيامنا هذه .

أما المصنع من النموذج التعديني والذي يحرق خامات السلفيد فيكلف ثلاثة أو أربعة أضعاف هذا الرقم لأنه سوف يضم جهازا لتحميص الخامات وتسهيلات شاملة لتبريد الغاز وتصفيته.

#### الخواص الفيزبائية:

حمض الكبريت اللامائي هو عبارة عن سائل لزج عديم اللون , يتجمد في الدرجة حمض الكبريت اللامائي هو عبارة عن سائل لزج عديم اللون , يتجمد في الدرجة 10.5 °C ويرافقه بعض التفكك إلى 10.5 SO3 أما حمض الكبريت المركز فيحتوي على 96 % من حمض الكبريت والباقي ماء وهو أيضا لزج وكثافته 1.84 gr/cm³ كما أن لهذا الحمض ألفة شديدة نحو الماء , و حمض الكبريت حمض مركز ثنائي القاعدة يضاف إلى ذلك أنه عامل مؤكسد ونازع للماء وخصوصا بالنسبة للمركبات العضوية وتأثيره في إزالة الرطوبة مهم في امتصاصه للماء الذي يتشكل في عمليات التحويل الكيميائية كالنترجة و السلفنة و الأسترة فيومن بـذلك مـردودا عاليـا , وهـذا جـدول بـأهم الخـواص الفيزيائيــة للحمض الكبريت :

N.T.	ر الجدول الدوري / 16 /	سلسلة عناص
Name	Sulfuric acid	
Chemical formula	$H_2SO_4$	یمکن ترکیز محالیل حمض
Appearance	Colorless liquid	الكبريت بشكل اقتصادي إلى %93
	Physical	وزنا, كما يمكن تصنيع الحموض
Formula weight	98.1 <u>amu</u>	الأقوى عن طريق حل ثالث أكسيد
Melting point	283 <u>K</u> (10 <u>°C</u> )	الكبريت في حمض كبريت -98
Boiling point	610 <u>K</u> (337 <u>°C</u> )	هيدرات كثيرة لها نقاط انصهار
<u>Density</u>	$1.8 \times 10^3  \underline{\text{kg/m}}^3$	محددة ويعزى ال ُذوذ في العلاقة
Solubility	miscible	بين تراكيز أحماض الكبريت
Thermo chemistry		والأوزان النوعية المطابقة ونقاط
$\Delta_{\rm f} H^0_{\rm liquid}$	-814 <u>kJ/mol</u>	التجمد إلى هذه الهيدرات .
S <sup>0</sup> liquid, 1 bar	19 <u>J/mol·K</u>	يباع حمض الكبريت على نطاق
Safety		
Ingestion	Severe and permanent damage may result.	واسع على شكل محاليل متنوعة الحمض الكبريت في الماء أو SO3
Inhalation	Very dangerous, possibly fatal. Long-term effects known.	في H2SO4 ويسمى المحلول
Skin	Causes burns.	الأخيــر أوليــوم Oleum ويســوق أ
Eyes	Causes burns.	على أساس النسبة المئوية لـ SO3 أ

فمثلا يقصد بأوليوم %20 أنه يوجد في 100 كغ منه 20 كغ من 803 و 80 كغ من 400 المونو H2SO4 فإذا خفف أوليوم الـ %20 هذا بالماء لصنع حمض %100 ( مونو الهيدرات ) فسيعطى وزنا إجماليا قدره 104.5 كغ.

سابقا عندما كان معظم الحمض يصنع بطريقة الغرف الرصاصية كانت تباع محاليل حمض الكبريت في الماء حسب وزنها النوعي أو تركيزها وفقا لمقياس بوميه ونرى في هذا الجدول أحماض الكبريت القياسية للتجارة:

الوزن النوعي	نقطة الإنصهار	الصيغة	
	°C		
$1.9^{20}$ °	35	H2S2O7	حمض الكبريت
1.834 18 /4	10.37	H2SO4	المدخن %100
1.842 15°/4	8.48	H2SO4.H2O	مونوهيدرات
1.650 °/4	38.57-	H2SO4.2H2O	ديهيدرات

إن درجة الحرارة العادية التي يرجع إليها الوزن النوعي , أو درجات البوميه بالنسبة إلى حمض الكبريت هي 15°C ويتزايد الوزن النوعي لحمض الكبريت تدريجيا إلى محمض الكبريت تدريجيا إلى 1.884 عند 1.839 عند 1.884 عند 1.839 عند 1.886 عند 1.890 بالنسبة إلى حمض %100 وبناء على ذلك أي فوق %95 يجب قياس التراكيز بواسطة وسائل أخرى غير الكثافة علما أن الكثافة تستخدم لقياس التراكيز المتوسطة للأوليوم , تستخدم المصانع الحديثة طرق مستمرة لقياس تركيز الحمض مثل التوصيل الكهربائي ودليل الانكسار وانتقال الصوت .

عندما حل حمض مصانع التماس محل حمض مصانع الغرف الرصاصية أصبح من الطبيعي تحديد النسبة المئوية لـ H2SO4 فالحمض الذي يحتوي على H2SO4 من الطبيعي تحديد النسبة المئوية لـ H2SO4 فالحمض الذي يحتوي على 93.19% ( حمض 66 بوميه ) هو حمض طبيعي التجارة في أمريكا الشمالية وكلفة نقل هذا الحمض منخفضة لأن محتواه من الماء قليل ويمكن تخزينه ونقله في صهاريج و حاويات فولانية ونقطة تجمده °-7 أدنى منها في حمض %69 ويستعمل في أوروبا بصورة طبيعية حمض بتركيز أعلى إلى حد ما ( 95% و أوليوم . الحمض الذي يبلغ فيه تركيز %95 و و أوليوم . الحمض الذي يبلغ فيه تركيز %180 لكديت .

حمــض	الــوزن	درجـــة
الكبريت%	النــوعي	البوميـــه
	(15.6°C)	

حمض البطاريات	29	1.250	33.33
حمضا الغرف والسماد, حمض %50	50	1.526	62.18
$^{\circ}60$ حمض غلوفر أو البرج , حمض	60	1.706	77.67
زيت الزاج , حمض 66°	66	1.835	93.19
حمض %98		1.841	98
H2SO4 100%		1.835	100
أوليوم %20, حمض %104.5		1.915	104.5
أوليوم %40 حمض %109		1.983	109
أوليوم %66		1.992	114.6

بالنسبة للأوليومات تعنى الإشارة 303: 803 الطليق

تقع التراكيز الطبيعية للأوليومات التجارية في ثلاثة أصناف, يعبر عنها كثالث أكسيد الكبريت الطليق %: %35-10, %40%, %65-60 وتصل نقطة تجمد الأوليوم %35 إلى 29 درجة مئوية تقريبا وبناء على ذلك تضاف أحيانا كميات بسيطة من حمض الآزوت (حيث تكون الإضافة مقبولة) إلى هذه الأصناف لتثبيط التجمد أثناء النقل شتاء.

# الخواص الكيميائية:

إن حمض الكبريت هو حمض قوي ويتشرد على مرحلتين حيث يكون التشرد الأول تاما في المحاليل أما ثابت التشرد الثاني فيبلغ 7

$$H2SO4 = H^{+} + HSO4^{-}$$
  
 $HSO4 = H^{+} + SO4^{-2}$ 



Sulphuric acid

## 1 - تفاعله مع المعادن:

يتفاعل حمض الكبريت مع المعادن وتتعلق نواتج التفاعل بدرجة تركيز الحمض فإذا كان ممددا يتشكل لدينا الملح وغاز الهيدروجين أما إذا كان كثيفا يتشكل الملح و SO<sub>2</sub> والماء

$$H2SO4 + Zn = ZnSO4 + H2$$
  
2  $H2SO4 + Cu = CuSO4 + SO2 + 2 H2O$ 

## 2 - الأملاح التي يشكلها حمض الكبريت:

يشكل نوعين من الأملاح الحامضية والمعتدلة عند تفاعله مع القلويات:

H2SO4 + NaOH = NaHSO4 + H2ONaHSO4 + NaOH = Na2SO4 + H2O

#### 3 - إزاحة حمض الكبريت للحموض الأضعف من أملاحها:

فمثلا عند تفاعل حمض الكبريت مع كلوريد الصوديوم أو كربونات الكالسيوم فانه يطرد الحمض الموافق وتتشكل الكبريتات وفق:

#### H2SO4 + 2 NaCl = 2 HCl + Na2SO4H2SO4 + CaCO3 = H2CO3 + CaSO4

OH OH OH

+4 O=S=O O=S O=S
OH OH

sulphur sulphurous bisulphite bisulphine dioxide acid

OHOH

O

وسنتحدث عن أهم الكبريتات التي يشكلها حمض الكبريت وغيرها من مركبات الكبريت بالتفصيل لاحقا ... إن شاء الله تعالى .

:S: S	:ÿ: S <sup></sup>	: ::::::::::::::::::::::::::::::::::::	:S:S:S: :S:_:S:	
:ÿ:ÿ:	:ÿ:ÿ:	_:S:S:	:2:2:2:	
s <sub>2</sub>	s <sub>2</sub> -	chain	S <sub>8</sub>	
Lewis Electron Diagrams for Sulphur				

#### 4 - الخواص المؤكسدة لحمض الكبريت:

يعتبر حمض الكبريت من الأجسام المؤكسدة بوجود الحرارة وذلك بتفككه إلى الأكسجين, SO2 والماء وفق المعادلة:

$$H2SO4 = 1/2 O2 + SO2 + H2O$$

ويستطيع أن يؤكسد اللامعادن مثل الكربون والكبريت وفق ما يلي:

2 H2SO4 + C = CO2 + 2 SO2 + 2 H2O

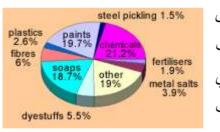
2 H2SO4 + S = 3 SO2 + 2 H2O

كذلك يستطيع أن يؤكسد حمض بروم الماء فيتشكل البروم الحر و SO2 والماء و أن يؤكسد حمض يود الماء و يتشكل اليود الحر والكبريت إذا كان HI حمضيا أو يشكل H2S إذا كان H1 غازيا وفق المعادلات التالية:

$$H2SO4 + 2 HBr = Br2 + SO2 + 2 H2O$$
  
 $H2SO4 + 8 HI(g) = 4 I2 + H2S + 4 H2O$   
 $H2SO4 + 6 HI(ac) = 3 I2 + S + 4 H2O$ 

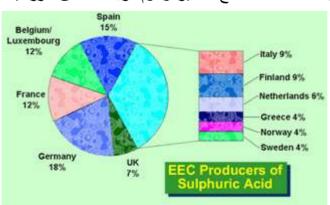
كما يستطيع حمض الكبريت أن يقوم بسلفنة المواد العضوية كما سنرى لاحقا ويستخدم حمض الكبريت المدخن في الكيمياء العضوية كمثبت للمجموعة 503 بدل ذرة الهيدروجين فمثلا مع البنزن يتشكل حمض سلفو البنزن ولخاصية السلفنة أهمية كبيرة حيث نحصل من خلالها على مختلف المنظفات الكيميائية .

## الإنتاج والاستعمال:



إن صناعة الأسمدة هي إحدى استخدامات حمض الكبريت وعندما كانت السوبر فوسفات هي السماد الفوسفاتي العادي كان مصنع حمض الكبريت بطريقة الغرف الرصاصية ومصنع السوبر فوسفات يبنيان

ويعملان في الموقع نفسه وكانت تلك المصانع صغيرة وتقوم قرب المناطق الزراعية .



يبين الشكل الأول نسب استخدام حمض الكبريت في الصناعات المختلفة و يبين الشكل الثاني كمية إنتاج حمض الكبريت في الدول

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 16 /

الأوربية في الوقت الراهن , أما الجدول التالي فيبين الأسواق الرئيسية لحمض الكبريت في الولايات المتحدة الأمريكية , حيث يعبر عن حمض الكبريت بملايين الأطنان والنسب المئوية :

%	1980	%	1979	
64.5	26	60.9	23.2	سماد الفوسفات
6.5	2.6	6.3	2.4	تكرير البترول
5	2	6	2.3	مواد كيميائية
5	2	6.6	2.5	معالجة الفلزات
1.7	0.7	2.1	0.8	منتجات العجينة والورق
1.7	0.7	1.6	0.6	الدهانات و الأصبغة
1.7	0.7	1.3	0.5	السماد الآزوتي
0.7	0.3	2.4	0.9	تنظيف الفولاذ بمغاطس حامضية
13.2	5.3	12.8	4.9	الاستخدامات الأخرى
100	40.3	100	38.1	الإجمالي

نحتاج اليوم إلى أسمدة أكثر تركيزا لتخفيض تكاليف النقل والاستخدام, تتطلب مصانع السوبر فوسفات الثلاثية توظيف رأس مال أكبر مما تحتاجه مصانع السوبر فوسفات العادية فهي أكبر وتبنى كالسابقة في موقع مصانع التلامس, يبلغ تركيز H2SO4 في الحمض الناتج 93.2% حيث يمكن اختزانه بأمان في صهاريج فولانية ويخفف عند استخدامه في إنتاج الفوسفات عند الحاجة لتركيز أخفض.

كانت مصانع الغرف الرصاصية تنتج الحمض من عدة أصناف مختلفة لكل منها استخدام خاص, فكانت الأصناف بتركيز 56-53 بوميه تستخدم في تصنيع السوبر فوسفات, وهكذا تمكنت مصانع الغرف تأمين هذا الحمض بدون تركيز مكلف, وحمض البطاريات أكثر تخفيفا أيضا.

وكان الحمض 60 بوميه يستخدم في تصنيع سلفات الأمونيا , والنحاس (الزاج الأزرق ) , والألمنيوم ( مركبات الشب ) , و المغنيزيوم ( ملح إبسوم ) والزنك ,

والحديد (الزاج الأخضر) ... والأحماض العضوية كحمض الستريك وحمض الأوكزاليك وحمض الأوكزاليك وحمض الخلفنة و الأوكزاليك وحمض الخلفنة والقصدرة , وتتقية المعادن الثقيلة وإنتاجها , والطلاء الكهربائي , وتحضير السكر و النشاء والشراب .

يستخدم حمض الكبريت المركز 99-93 في تصفية منتجات البترول وتحضير ثاني أكسيد التيتانيوم, و ألكلة إيزو البوتان, وتصنيع العديد من مواد الآزوت الكيميائية, وفي تصنيع الفيول واسترجاع الأحماض الدسمة في صناعة الصابون وصناعة حمض الفوسفور والسوبر فوسفات الثلاثية.

أما الأوليوم فيستخدم في الصناعات البترولية , ولتصنيع النترو سيليلوز و النترو غليسيرين , وفي تصنيع الـTNT , و الأصبغة إضافة إلى تقوية الأحماض الضعيفة وهناك العديد من الاستخدامات الكبرى , وفي الواقع قلة من المنتجات الكيميائية تصنع بدون استخدام حمض الكبريت .

#### هالبدات حمض الكبربت

هي عبارة عن مركبات مشبعة من أكسي الحموض باستبدال مجموعة هيدروكسيل أو أكثر بمجموعة هالوجين وهنالك سلاسل كثيرة مشتقة من حموض الكبريت مثل هاليداته, وبالتالي يوجد هاليدات الثيونيل المشتقة من حمض الكبريتي وهي: فلوريد الثيونيل و بروميد الثيونيل

ومن حمض الكبريت: فلوريد السلفوريل و كلوريد السلفوريل وحمض فلور السلفون و حمض كلور السلفون أما احتمالية وجود مركبات لليود مطابقة لمركبات السلفوريل و الثيونيل فهو أمر مشكوك فيه.

#### هاليدات الثيونيل

هاليدات الثيونيل ثابتة في الفراغ في درجات الحرارة العالية أو أقل من  $20^{\circ}$ C ولكنها تتفكك عند تسخينها بشدة وتشكل مزيجا من النواتج منها ثنائي أكسيد الكبريت و هالوجين حر و الهاليدات الأخفض بدرجة الأكسدة ولهذا النوع من الهاليدالت بنية هرمية ونمط التهجين في الكبريت هو  $SP^3$  ويحتل أحد هذه المدارات زوج الكتروني غير رابط.

## كلوريد الثيونيل SOCl2 :

يمكن تحضيره بتفاعل خماسي كلوريد الفوسفور مع ثاني أكسيد الكبريت أو كبريتيت SO2 + PCl5 = SOCl2 + POCl3

 $Na_2SO_3 + 2PCl_5 = SOCl_2 + 2NaCl + 2POCl_3$ 

كما يحضر بتأثير أحادي كلور الكبريت على ثلاثي أكسيد الكبريت:

 $SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$ 

أولى هذه النظريات يطبق في المخبر و الطريقة الأخيرة تطبق في العمليات الصناعية التجارية المعتادة مع الأخذ بعين الاعتبار أن الكلور يمرر خلال المزيج حتى يتحد مع الكبريت الذي يمكن أن يتحرر ويشكل معه أحادي كلوريد الكبريت من جديد وبالتالي يصبح التفاعل الكلى:

#### $SO_3 + S_2Cl_2 + 2Cl_2 = 3SOCl_2$

ومن المثير ملاحظة أن التفاعل يجري بوجود ثنائي كلور الكبريت الحاوي على نظير الكبريت المشع  $\mathbb{S}^{36}$  وقد وجد هذا النشاط الإشعاعي في كلوريد الثيونيل ولكن لا يتوقع وجوده في ثانى أكسيد الكبريت :

$$SO_3 + S^*Cl_2 = SO_2 + S^*OCl_2$$
 (  $S^* = S^{36}$ )

كلوريد الثيونيل عبارة عن سائل عديم اللون يصدر دخانا في الهواء ويغلي عند الدرجة 78.8 °C يتحلمه بالماء مشكلا حمض الكبريتي :

## $SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$

يستخدم مخبريا لاستبدال مجموعة الهيدروكسيل بالكلور حتى أنه يؤثر بمركبات الهيدروكسيل بطريقة مشابهة لهاليدات الفوسفور ويستعمل تجاريا في صناعة حموض الكلور وفي إنتاج مادة السكرين المستعملة بدل السكر.

## فلوريد الثيونيل:

يصنع بتأثير ثلاثي فلوريد الزرنيخ أو الانتموان على كلوريد الثيونيل.

#### بروميد الثيونيل:

يصنع من تفاعل كلوريد الثيونيل مع كمية زائدة من غاز بروميد الهيدروجين ويالمقارنة نجد أن فلوريد الثيونيل عبارة عن غاز عديم اللون يدخن في الهواء أما بروميد الثيونيل فهو سائل برتقالي يغلي عند الدرجة \$138°C حيث يتفكك عندها والتفاعلات لكلا المركبين متشابهة مع كلوريد الثيونيل.

#### مركبات السلفوريل

#### كلوريد السلفوريل SO2Cl2 كلوريد

يتشكل عند تعريض مزيج من ثاني أكسيد الكبريت و الكلور لأشعة الشمس المباشرة وخاصة بوجود كمية صغيرة من الكافور , كما يحدث التفاعل بوجود وسيط من الفحم وفق المعادلة :  $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ 

وهو سائل عديم اللون يغلي عند الدرجة 69°C يتأثر بالماء وعلى مرحلتين, فعند وجود كمية قليلة من الماء يتشكل حمض كلور السلفون:

#### $SO_2Cl_2 + H_2O = HO.SO_2Cl + HCl$

أما عند وجود كمية كبيرة من الماء يتشكل حمض الكبريت:

#### $SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$

إن هذا المركب الناتج أقل ثباتا من فلوريد السلفوريل حيث يتفكك حراريا تحت °C يستعمل تجاريا في صناعة كلوريدات الحموض العضوية ويستعمل بشكل كبير في الكيمياء العضوية كعامل مسلفن .

#### فلوريد السلفوريل SO2F2:

يحضر بشكل مشابه لكلوريد السلفوريل وذلك عن طريق الاتحاد المباشر بين ثاني أكسيد الكبريت و الفلور ولكن يحضر بشكل أفضل عند تسخين Barium Fluoro Sulphonate

## Ba (FSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = BaSO<sub>4</sub> + SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

وهو غاز عديم اللون ويسلك سلوك مشابه لكلوريد السلفوريل.

#### الحموض الهالوأكسجينية HSO3X

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 16 / X: Cl, F

## حمض فلور السلفون HO.SO2F :

يحضر هذا المركب بسرعة عن طريق تقطير فلوريد الكالسيوم مع الأوليوم أو من غاز فلوريد الهيدروجين مع SO3 الساخن (صلب متصعد ثم يكثف) يتشكل SO3 . SO3 التحلمه ببطء في الماء ويتصف بثبات كبير حيث يبقى ثابتا الى الدرجة SO300 .

و يتحلمه حمض فلور السلفون بالماء البارد ولكن ليس بسرعة مثل حمض كلور السلفون , إن أملاح هذا الحمض منحلة في الماء ويمكن إعادة بلورتها بسرعة ويجب أن لا يكون الماء ساخن جدا وهي مثل أملاح الليتيوم تتحل في المحلات العضوية .

#### حمض كلور السلفون HO.SO2Cl :

إن حمض كلور السلفون عبارة عن سائل عديم اللون ومدخن يغلي عند الدرجة 152°C وهو يتأثر بالماء مع حدوث انفجار عنيف مشكلا مزيج من حمض الكبريت وحمض كلور الماء وفق ما يلى:

#### $HO.SO_2Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$

#### تحضيره:

يمكن تحضيره بالاتحاد المباشر بين ثلاثي أكسيد الكبريت و كلوريد الهيدروجين وفق المعادلة :

## $SO_3 + HCl = HO.SO_2Cl$

أو بتقطير مزيج من حمض الكبريت المركز مع خماسي كلوريد الفوسفور أو أكسي كلوريد الفوسفور:

H2SO4 + PCl5 = HO.SO2Cl + POCl3 + HCl2H2SO4 + POCl3 = HPO3 + HCL + 2 (HO.SO2Cl)

يستعمل بشكل واسع في الكيمياء العضوية مخبريا وصناعيا وليس له أملاح.

#### هاليدات الكبريت

لوحظ وجود الهاليدات التالية:

SCl<sub>2</sub> , S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> , S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> , SCl<sub>4</sub>, FSSF,SSF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> , SF<sub>6</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

## سداسى فلور الكبريت SF6:

يحضر سداسي فلوريد الكبريت بالتفاعل المباشر بين الفلور والكبريت وهو غاز عديم اللون والرائحة يتفكك عند الدرجة  $^{\circ}$  63.8 و وكثافته

6.4 Kg.dm-3 وزنه الجزيئي 6.4 Kg.dm-3

الفلور في المركب 1- ونسبته المئوية 78.05% أما الكبريت فرقم أكسدته 6+ و نسبته المئوية 9+ و 1.95% وهو ثابت نسبته المئوية 9+ و 1.95% وهو ثابت نسبيا ولكنه خامل كيميائيا وهو ما يبرر عدم تأثره بالماء بينما تتفكك الهاليدات الأخرى للكبريت في الماء , وهو يشبه في خواصه رباعي كلور الكربون 1.00% ويختلف عن معظم هاليدات اللامعادن الأخرى وهو يستخدم كعازل في الأجهزة الكهربائية مرتفعة الفولط وفي عمليات أشعة 1.00%

## رباعى فلور الكبريت SF4:

رباعي قلور العبريت SF4:
هو عبارة عن غاز عديم اللون يتفكك عند الدرجة 121°ويغلي (عندما يحول الى سائل )عند الدرجة 2°86و كثافته: ( 70°73 - 70 Kg.M-3 ( gas ), 1919 KgM-3 ( وكثافته : ( 108.06 ويكون رقم أكسدة الفلور في هذا المركب 1-

ونسبته المئوية % 70.33 بينما يكون رقم أكسدة الكبريت 4+ و نسبته المئوية 70.33 % ونسبته المئوية  $\$ SP^3d^1$  .

#### $: S_2F_2$

حضر هذا الغاز من تفاعل فلوريد الفضة في الكبريت المصهور وهو يتأثر بالماء مشكلا ثاني أكسيد الكبريت و فلوريد الهيدروجين و الكبريت الحر ويتواجد بشكلين:

## ثنائى فلور ثنائى الكبريت SSF2 :

هو عبارة عن غاز عديم اللون يتفكك عند الدرجة  $^{\circ}$ 164.6 ويغلي ( عندما يحول الى سائل ) عند الدرجة  $^{\circ}$ 10.6 ويغلي

4.5 Kg.M-3 ( gas ) وكثافته

وزنه الجزيئي 102.129 و يكون رقم أكسدة الفلور في هذا المركب 1- ونسبته المئوية % 37.2 بينما تكون نسبة الكبريت المئوية % 62.8 .

## ثنائي فلور ثنائي الكبريت FSSF:

هو عبارة عن غاز عديم اللون يتفكك عند الدرجة  $^{\circ}$ C ويغلي عند الدرجة  $^{\circ}$ C و وزنه الجزيئي  $^{\circ}$ 102.129 ويكون رقم أكسدة الفلور في المركب  $^{\circ}$ C المئوية  $^{\circ}$ 02.80 أما الكبريت فرقم أكسدته  $^{\circ}$ 1+ و نسبته المئوية  $^{\circ}$ 37.20 أما الكبريت فرقم أكسدته  $^{\circ}$ 1+ و نسبته المئوية  $^{\circ}$ 

#### ثنائي فلور الكبريت SF2:

هو مركب غير ثابت يتفكك عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الغرفة وصفاته الفيزيائية غير معروفة حتى الآن وزنه الجزيئي 70.063 و رقم أكسدة الفلور في المركب 1- و نسبته المئوية % 54.23 أما رقم أكسدة الكبريت فهو 2+ ونسبته المئوية % 45.77 .

## عشارى فلور ثنائى الكبريت S2F10 :

هو عبارة عن سائل يتفكك عند الدرجة 52.7°C-ويغلي عند الدرجة 00°C وكثافته 30°C عند الدرجة 2080Kg.M-3

المركب 1- ونسبته المئوية % 74.76 بينما يكون رقم أكسدة الكبريت 5+ و نسبته المئوية % 25.24 وله بنية ثماني الوجوه .

## ثنائى كلور ثنائى الكبريت S2Cl2 :

عندما يمرر غاز الكلور الجاف في الكبريت المسخن في مبرد عكوس يتحد هذان العنصران ليشكلا S2Cl2 حيث يجمع في الوعاء المستقبل والمبرد بتيار من الماء البارد على شكل سائل

138 - 31 عند الدرجة , يغلي عند الدرجة – 135.037 و يتفك عند الدرجة  $136^{\circ}$  , وزنه الجزيئي 135.037 و يتفك عند الدرجة  $136^{\circ}$  , وزنه الجزيئي  $140^{\circ}$  و يتفك

الكلور في المركب 1- ونسبته المئوية % 52.51, أما الكبريت فيكون رقم أكسدته 1+ونسبته المئوية % 47.49, و هو يدخن في الهواء الرطب ويتفكك بالماء مشكلا ثاني أكسيد الكبريت وحمض كلور الهيدروجين و الكبريت وفق المعادلة:

#### $2S_2Cl_2 + 3H_2O = 4HCl + H_2SO_4 + 3S_1$

يستعمل كمذيب للكبريت في صناعة المطاط الجيد ولتفكيك بعض الفلزات والمعادن عند تحليلها وفي تحضير بعض الكلوريدات اللامائية كثافة بخاره 6.75 - S - S - Cl والزاوية بين ذرتي الكبريت وبين ذرة الكبريت و الكلور هي 105 - S - S - Cl .

## رباعى كلور الكبريت SCl4:

يتشكل رباعي كلور الكبريت بتفاعل طويل الأمد بين الكلور و أحادي كلوريد الكبريت في الدرجة 30°C وفق المعادلة :

#### $S_2Cl_2 + 3Cl_2 = 2SCl_4$

وهو إما أن يكون على هيئة سائل أحمر , يتفكك عند الدرجة  $^{\circ}$ 5- وهو ثابت في شكله السائل أو بوجوده مع الكلور تحت الضغط أو أن يتواجد على هيئة كتلة صلبة بيضاء ضاربة للصفرة , ينصهر عند درجة حرارة أقل من  $^{\circ}$ 0- وزنه الجزيئي  $^{\circ}$ 173.877 ويكون رقم أكسدة الكلور فيه  $^{\circ}$ 1 و نسبته المئوية  $^{\circ}$ 81.56 و رقم أكسدة الكبريت  $^{\circ}$ 4 نسبته المئوية  $^{\circ}$ 18.44 , وهو مركب قطبى .

## ثنائي كلور ثلاثي الكبريت S3Cl2:

-46°C عند الدرجة عن سائل أصفر شاحب أو أصفر برتقالي يتفكك عند الدرجة  $^{-}$ 46°C و عبارة عن سائل أصفر شاحب أو  $^{-}$ 46°C و وزنه الجزيئي  $^{-}$ 31°C تكون مند الدرجة  $^{-}$ 42.43 كثافته  $^{-}$ 42.43 والكبريت  $^{-}$ 57.57 والكبريت  $^{-}$ 57.57 والكبريت  $^{-}$ 42.43

#### ثنائى كلور الكبريت SCl2:

عندما يمرر الكلور في S2Cl2 المبرد في الجليد فإنه يتشكل سائل بلون العقيق الأحمر يقال أنه ثاني كلوريد الكبريت:

sulfur(II) chieride.

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 16 / S2Cl2 + Cl2 = 2SCl2

وبالتسخين يتفكك الى أحادي كلور الكبريت و الكلور .

وهو عبارة عن سائل ذو لن أحمر فاتح وله رائحة كريهة يتفكك عند الدرجة -  $60^{\circ}$ C ويغلي عند الدرجة  $60^{\circ}$ C و كثافته  $60^{\circ}$ C و وزنه الجزيئي  $122^{\circ}$ C و يغلي عند الدرجة 102.971 و رقم أكسدة الكلور في المركب 1- و نسبته المئوية 68.86 أما الكبريت فرقم أكسدته 2+ ونسبته المئوية 31.14 .

#### ثنائى بروم ثنائى الكبريت S2Br2 :

يحضر ثنائي بروم ثنائي الكبريت بحل الكبريت في البروم أو بتسخين البروم مع الكبريت ويشابه أحادي كلور الكبريت في سلوكه .

و هو عبارة عن سائل زيتي القوام ذو لون أحمر غامق يتفكك عند الدرجة

و يغلب عند الدرجة  $^{\circ}$  و كثافته عند الدرجة  $^{\circ}$  وكثافت  $^{\circ}$  وكثافت  $^{\circ}$  و يغلب عند الدرجة  $^{\circ}$  و يغلب  $^{\circ}$  و وزنه الجزيئي  $^{\circ}$  ويكون رقم

أكسدة البروم في المركب 1- و نسبته المئوية 71.36 هو المدة البروم في المركب 1- و نسبته % أما الكبريت فيكون رقم أكسدته 1+ ونسبته

المئوية % 28.64 .

#### ثنائي يود ثنائي الكبريت S2I2:

هو عبارة عن سائل ذو لون بني محمر , وزنه الجزيئي 317.941 , رقم أكسدة اليود في المركب 1- ونسبته المئوية % 79.83 و رقم أكسدة الكبريت 1+ و نسبته المئوية . 20.17

# مركبات الكبريت اللاعضوية كبريتات الأمونيوم SO4 ( NH4 ):

يعتبر هذا الملح من أكثر أملاح الأمونيوم أهمية من الناحية التجارية حيث يصنع



Ammonium Sulfate Plant

بإمرار غاز النشادر في حمض الكبريت 60% ويستم الحصول على الملح بالتبخير , وكذلك يتم الحصول عليه من الأمونيا المصنعة بتمرير غاز النشادر في محلول كبريتات الكالسيوم بوجود تبار من غاز CO2 فتترسب كربونات الكالسيوم وتتشكل كبريتات الأمونيوم في

#### المحلول حسب المعادلة:

#### $2NH_3 + CaSO_4 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2 SO_4 + CaCO_3$





تشكل كبريتات الأمونيوم بلورات شفافة كبيرة مماثلة لبلورات كبريتات البوتاسيوم, تذوب بشدة في الماء, وبالتسخين فإنها تفقد غاز النشادر عند 100°C ليتشكل كبريتات الأمونيوم الحامضية NH4.HSO4 تستخدم كبريتات الأمونيوم بشكل واسع كسماد كمركبات الأمونيوم الأخرى.

#### : S4N4 نتربد الكبربت

وزنه الجزيئي 184.291 لونه أصفر ينصهر عند الدرجة ℃180 ويغلي عند الدرجة ℃185 وكثافته 2.24 عند الدرجة ℃18 ويكون رقم أكسدة الآزوت في هذا المركب 3- ونسبته المئوية في المركب % 30.40 أما الكبريت فيكون رقم أكسدته 3+ و نسبته المئوية %69.60 .

#### كبريتات الليتيوم LiSO4.H2O :

يوجد على شكل بلورات أحادية الإماهة , يذوب بسهولة في الماء .

## كبريتات الصوديوم Na2SO4 :

تعتبر كبريتات الصوديوم من المواد الكيميائية المهمة صناعيا ويتزايد الطلب عليها باستمرار , كان يصنع منها كميات صغيرة سابقا بواسطة كعكة النترو كبريتات الصوديوم الحامضية ) والتي كانت تتتج كمادة ثانوية في صناعة حمض الآزوت ولكنها أصبحت في الوقت الحاضر قليلة مع زيادة إنتاج مركبات النترات وبالتالي أصبح المصدر الرئيسي لكبريتات الصوديوم من تفاعل حمض الكبريت المركز مع الأملاح الشائعة للصوديوم و أهمها كلوريد الصوديوم ووفقا لطريقة لابلاس يتفاعل جزيئان من الملح مع جزيء واحد من حمض الكبريت المركز بوجود التسخين بالبخار في فرن حديدي فتتشكل بالحرارة كبريتات الصوديوم الحامضية ويتحرر غاز HCl وفق المعادلة :

#### NaCl + H2SO4 = NaHSO4 + HCl

وعندما يكتمل هذا التفاعل فإن كتلة التفاعل العجينية القوام تجمع في القاع المسخن لتحمر بالغازات المنطلقة المحترقة من حولها وبالتالي يتشكل المزيد من كبريتات الصوديوم وتترسب ويتحرر كمية أخرى من HCl وفق:

#### $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$

إن الباقي من صناعة كلوريد البوتاسيوم في الفرن يحتوي على كمية كبيرة من كبريتات المغنيزيوم , هذه البقايا تحتوي على الماء ويتم معالجتها بملح كلوريد الصوديوم , فيتحرر من المحلول كبريتات الصوديوم عشارية الماء Na2SO4.10H2O وهو أقل الأملاح الموجودة في هذا المحلول ذوبانا .

#### MgSO4 + 2NaCl = Na2SO4 + MgCl2

وذلك بشرط أن تضبط حالة المحلول وخاصة من حيث التركيز حتى لا يتشكل ملح مضاعف من : Na2SO4.MgSO4.4H2O , كما يمكن تحضير كبريتات الصوديوم بالتحميص الكلوري لكبريتيدات المعادن حيث تستحصل الكبريتات في هذه الطريقة بمفاعلة كلوريد الصوديوم وثنائى أكسيد الكبريت بوجود الهواء وفق المعادلة :

## $2 \text{ NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ HCl}$

ويقوم مبدأ هذه العملية على انحلال الغازات الناتجة عن احتراق كبريتيدات المعادن بمحلول كلوريد الصوديوم وبوجود الهواء, ويكون ناتج هذه المرحلة الحصول على كبريتات الصوديوم المنحلة فيرسل المحلول إلى مبخرتين متتاليتين لتبخير القسم الأكبر من الماء حيث يمكن بعد ذلك فصل كبريتات الصوديوم بواسطة فارزات.

توجد كبريتات الصوديوم بشكل طبيعي في عدة مناطق وخاصة في الولايات الغربية من الولايات المتحدة الأمريكية والمقاطعات الغربية من كندا وفي روسيا وحاليا يتم استخراجها من هذه الأماكن بشكل واسع.







تكون كبريتات الصوديوم اللامائية صلبة بيضاء تتحل بسهولة في الماء مشكلة محاليل , هذه المحاليل تتبلور تحت 32°C فتترسب كبريتات الصوديوم العشارية الماء Na2SO4.10H2O

و كبريتات الصوديوم السباعية الإماهة معروفة أيضا وتتشكل بتبريد محاليل مشبعة من ملح كبريتات الصوديوم حتى الدرجة 5°C , إن كبريتات الصوديوم تعتبر من أكثر الأملاح التي تحقق بوضوح ظاهرة فرط الإشباع , تستخدم كبريتات الصوديوم بكميات كبيرة في صناعة الزجاج وصناعة ورق الكرافت وهو ورق قوي يصنع من لب الشجر والاستعمال الحديث والأكثر أهمية لكبريتات الصوديوم هو دخولها في تركيب المنظفات الصناعية , و تستعمل كبريتات الصوديوم المائية في الأصبغة فقط , أما استخدام كبريتات الصوديوم وتستخدم عوضا عن كربونات الصوديوم في الزجاج لاستحصال كبريتيد الصوديوم وتستخدم عوضا عن كربونات الصوديوم في الزجاج المائي كمادة مثبتة للألوان و لمساحيق الغسيل , كما تستخدم في

الصباغة وصناعة المنسوجات , و يستعمل ملح غلوبر للأغراض الصيدلانية والكميات الكبيرة من كبريتات الصوديوم تحول الى كبريتات الصوديوم الحامضية التي تستخدم في صناعة خام (النيكل النحاس) Copper-Nickel (Ores

## كبريتات الصوديوم الحامضية NaHSO4:

يتشكل هذا الملح نتيجة تفاعل حمض الكبريت المركز مع كلوريد الصوديوم أو نترات الصوديوم عند درجة حرارة أخفض من الدرجة الحمراء Red heat , إن المنتج الخام في صناعة حمض الآزوت يعرف بكعكة النترو ويمكن تحضيره بشكل حر بمزج محلول يحوي مكافئين من حمض الكبريت مع مكافئ واحد من هيدروكسيد الصوديوم حيث تتبلور كبريتات الصوديوم الحامضية الأحادية الإماهة NaHSO4.H2O من المحلول على شكل بلورات بيضاء و بالتسخين يمكن أن تصبح ثنائية الإماهة , والملح عديم الإماهة يمكن أن ينصهر عند درجة حرارة 2°300 وعند درجات حرارة أعلى يمكن لهذا الملح أن يتحول الى بيرسلفات الصوديوم Na2S2O7 وبالحرارة الإضافية يعطى هذا الملح كبريتات الصوديوم وثالث أكسيد الكبريت وفق المعادلات :

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

تستخدم كبريتات الصوديوم الحامضية في صناعة حمض كلور الماء و في صناعة كبريتات الصوديوم, كما يستخدم هذا الملح مخبريا أثناء تحليل بعض المعادن وكمذيب في عملية استخلاص خام (نيكل – نحاس).

## كبريتيت الصوديوم Na2SO3 :

يحضر هذا الملح مخبريا كما يلي: إذا قسمنا محلول لماءات الصوديوم الى قسمين متكافئين وفاعلنا القسم الأول مع ثاني أكسيد الكبريت SO2 ثم مزجناه مع القسم الآخر فإن المزيج بالتبخير يخلف بلورات من كبريتيت الصوديوم سباعية الإماهة Na2SO3.7H2O أما صناعيا فيصنع بإمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت خلال محلول كربونات الصوديوم أو من خلال برج مملوء ببلورات من كربونات الصوديوم عشارية الماء Na2CO3.10H2O وذلك حتى يملك المزيج صفات حمضية , ثم

ينطلق البخار الذي يعيق تشكيل البلورات من كبريتات الصوديوم الحامضية ونضيف كربونات الصوديوم الى المحلول المغلي حتى يتوقف انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون CO2 ثم يبخر السائل حتى نقطة التبلور .

يشكل كبريتيت الصوديوم بلورات ملونة وتكون هذه البلورات عديمة الإماهة إذا تم التبلور عند درجة حرارة أعلى من 2°C لكنها تكون سباعية الإماهة إذا تم التبلور تحت هذه الدرجة وهي تتحل بسهولة في الماء حيث أن كل 100gr من الماء قادر على حل gr على حل gr من الملح عديم الإماهة عند درجة حرارة 15°C , إن المحلول يخضع للأكسدة عندما يعرض للهواء الجوي وبالتالي تتشكل كبريتات الصوديوم تستعمل محاليل كبريتيت الصوديوم كمبيض لطيف للصوف والحرير وذلك بعد عملية القصر بالكلور , كما تستعمل محاليل كبريتيت الصوديوم كمواد حافظة للأغذية وفي عملية تكرير السكر كما تستخدم في عمليات التصوير و صناعة الورق

## كبريتيت الصوديوم الحامضية (بيسلفيت الصوديوم) NaHSO3:

يمكن تحضير هذا الملح بشكل محلول عن طريق إشباع محلول كربونات الصوديوم بغاز ثاني أكسيد الكبريت ويمكن فصله على شكل بودرة بيضاء عن طريق ترسيبه بالكحول وبالتسخين يتحول هذا الملح الى كبريتات الصوديوم وغاز ثاني أكسيد الكبريت والكبريت ويستعمل هذا الملح كمطهر للأطعمة المحفوظة وكمعقم لبراميل الجعة الخشبية وكمادة مزيلة للألوان وهو كذلك كاشف مفيد في الكيمياء العضوية .

## ثيو كبريتات الصوديوم Na2S2O3 :

سابقا كان يدعى هذا الملح بهيبو سلفيت الصوديوم وهي تسمية خاطئة ولكنه مازال يدعى كذلك عند المصورين, يمكن تحضير ملح ثيو كبريتات الصوديوم مخبريا عن طريق تسخين محلول كبريتيت الصوديوم مع الكبريت الحر وفق المعادلة:

#### Na2SO3 + S = Na2S2O3

هذا التفاعل مشابه ظاهريا لأكسدة كبريتيت الصوديوم بأكسجين الهواء الجوي ومن هنا سمي ثيو كبريتات الصوديوم بهذا الاسم , ومن المفيد ملاحظة أن بعض العلماء أكدوا أن ذرتي الكبريت في ثيو الكبريتات ليستا متكافئتين .

أما صناعيا فقد كان يحضر سابقا وبشكل واسع من بقايا طريقة لابلاس التي تحتوي على العناصر القلوية, حيث يتم تعريضها للهواء الجوي لعدة أيام ثم تغسل بالمياه وتضاف لها كربونات الصوديوم, ثم يبخر ويبلور المحلول المتبقي, هذا التفاعل ربما يحدث كما هو مبين بالمعادلات التالية ولكن مما لا شك فيه أن هذا التفاعل معقد ويحتمل أن يحوى عدة مراحل وسيطية:

 $4CaS + 3H_2O + 3O_2 = 3Ca (OH)_2 + CaS_2O_3 + 2S$  $CaS_2O_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2S_2O_3$ 

أما حاليا فهو يصنع من البقايا السائلة أثناء إنتاج كبريتيد الصوديوم:

إن السائل الخام الناتج عن حل مصهور Na2S يحتوي بالإضافة الى الكبريتيد على الكبريتيت و الكربونات , وبالتركيز تترسب هذه الأملاح وترشح ثم تحل في الماء وتعالج بواسطة الغازات المحترقة الحاوية على ثاني أكسيد الكبريت وبالتالى تتشكل ثبو كبريتات الصوديوم وفقا للمعادلات التالية :

 $2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$  $2Na_2S + 3SO_2 + Na_2SO_4 = 3Na_2S_2O_3$ 

تشكل ثيو كبريتات الصوديوم بلورات كبيرة ملونة من Na2S2O3.5H2O عندما تبلور من محاليلها وهي تذوب بسهولة في الماء و تحول بالحرارة الى كبريتات الصوديوم وخماسي كبريتيد الصوديوم Na2S5 وفق ما يلي:

 $4Na_2S_2O_3 = Na_2S_5 + 3Na_2SO_4$ 

يمكن أن تتفاعل ثيو كبريتات الصوديوم مع اليود وفق ما يلى :

 $Na_2S_2O_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$  $2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ 

ولهذا التفاعل الأخير تطبيقات عديدة في التحليل الحجمي حيث يمكن أن يوظف ليس فقط في تحديد اليود نفسه ولكن أيضا في تحديد كميات المواد الحاوية على اليود والقادرة على تحريره على شكل اليود العنصري الحر I2 مثل الكلور و البروم وأملاح النحاس و الهيبوكلوريتات و البودرة القاصرة ...

ويستعمل ثيو كبريتات الصوديوم في دباغة الجلود وهو ملح مثبت أثناء عملية التصوير و مادة مزيلة للألوان في صناعة الورق.

## كبريتيد البوتاسيوم:

تشبه هذه المركبات الى حد كبير مركبات الصوديوم ويمكن أن تحضر بطريقة مشابهة لها .

يوجد مادة تعرف باسم ( كبد الكبريت ) Liver of sulphur والتي كانت سابقا تستخدم في العمل المخبري ( من قبل كافيندش على سبيل المثال ) وهي تحضر عن طريق مزج كربونات البوتاسيوم مع كمية زائدة من الكبريت وهي تتألف من خماسي كبريتيد البوتاسيوم و K2S5 بشكل كبير مع كميات صغيرة من الكبريتيدات الأخرى ومن كبريتات البوتاسيوم و ثيو كبريتات البوتاسيوم , إن محلول كبد الكبريت هذا يستعمل لرش الحدائق ضد العفونة والحشرات .

#### كبريتات البوتاسيوم K2SO4:

توجد كبريتات البوتاسيوم على شكل أملاح مضاعفة متعددة الألوان مثل: K2SO4.MgSO4.MgCl2.6H2O K2SO4.MgSO4.6H2O

يدعى المركب الأول ( Schonite ) و المركب الثاني ( Kainite )

إذا برد المحلول المشبع الساخن لملح ( Kainite ) يتشكل ملح ( Schonite

هذه المعالجة تتم بوجود محلول كلوريد البوتاسيوم عندها يحدث التفاعل التالي:

K2SO4.MgSO4.6H2O + 2KCl = 2K2SO4 + MgCl2 + 6H2O حيث تتحرر كبريتات البوتاسيوم اللامائية أولا وبتركيز السائل الأم يترسب الملح . KCl.MgCL2.6H2O . المتشكل من كلوريد البوتاسيوم و كلوريد المغنيزيوم

تحضر كبريتات البوتاسيوم صناعيا أيضا وبكميات قليلة بتسخين كلوريد البوتاسيوم مع حمض الكبريت أو كمنتج ثانوي في صناعة ثاني كرومات البوتاسيوم و برمنغنات البوتاسيوم , تتبلور كبريتات البوتاسيوم من المحاليل المائية على شكل بلورات ملونة عديمة الإماهة , لا تتحل كثيرا في الماء حيث أن gr 00 من الماء قادر على حل 6.85 gr من كبريتات البوتاسيوم عند الدرجة gr 0°C , تستعمل كبريتات البوتاسيوم لصناعة شب البوتاسيوم , كما تستخدم كسماد وخاصة للتبغ والقمح والتي تستخدم فيما بعد كعلامة لتحسين كميات القش الناتجة .

#### كبريتات البوتاسيوم الحامضية KHSO4:

تعتبر كبريتات البوتاسيوم الحامضية مشابهة الى حد كبير لكبريتات الصوديوم الحامضية وتستخدم لمعالجة المعادن الغير قابلة للصهر من أجل تحليلها و تستخدم كميات قليلة منها في صناعة كريم الطرطر Cream of Tartar !!

## كبريتيد النحاسى Cu2S

يوجد هذا المركب بشكل طبيعي ويتشكل عندما يسخن النحاس بأبخرة الكبريت أو عندما تسخن كمية كبيرة من برادة النحاس مع الكبريت أو من تفاعل محلول كبريتات النحاس مع ثيو كبريتات الصوديوم مع تسخين لطيف وهذا الملح أكثر ثباتا من كبريتيد النحاس الذي يتحول الى كبريتيد النحاسي بالتسخين اللطيف .

#### : Cu2SO4 كبريتات النحاسي

ربما يتواجد هذا الملح بكميات قليلة في المحلول المائي لكبريتات النحاس مرتبطا مع النحاس المعدني , ولكن تأثيره مهمل في درجات الحرارة العادية ويمكن ملاحظة بلورات ملونة من SO4.H2O ( Cu2.4NH3 ) في المحاليل النشادرية لهذا الملح .

يمكن تحضير كبريتات النحاسي على شكل بودرة رمادية لامعة بتسخين كميات متساوية من كبريتات الميتيل أو كبريتات الإيتيل مع أكسيد النحاسي مع مراعاة عدم وجود الرطوبة, تتحل كبريتات النحاسي في الماء لتعطي النحاس و كبريتات النحاس وفق المعادلة:

## Cu2SO4 = CuSO4 + Cu

كبريتيد النحاس CuS: يحضر عادة من إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين H2S عبريتيد الهيدروجين CuS في محلول كبريتات النحاس حيث يتشكل راسب أسود من CuS , يتم فصله بورقة ترشيح ويكون بشكل غروي ويمكن تخثيره بإضافة حمض كلور الماء المخفف له .

كما يمكن تحضير كبريتيد النحاس على شكل كتلة زرقاء عندما يسخن النحاس أو كبريتيد النحاسي مع الكبريت الى درجة حرارة أقل من  $114^{\circ}$ C , ينحل كبريتيد النحاسي بالتسخين في حمض الآزوت المخفف وفي سيانيد البوتاسيوم مشكلا فيما بعد معقد [ K3[Cu ( CN ) 4 ] وبالتالى لا يمكن عندئذ لكبريتيد الهيدروجين أن يرسب

النحاس , لا ينحل كبريتيد النحاس في حمض الكبريت المخفف ولا في كبريتيد الصوديوم أو البوتاسيوم ولا في كبريتيد الأمونيوم , بوجود الرطوبة يتأكسد كبريتيد النحاس بأكسجين الهواء الجوي الى كبريتات النحاس وعند تسخينه ( بوجود الأكسجين أو عدمه ) فإنه يتحول الى كبريتيد النحاسي والكبريت وفق المعادلة : 2CuS = Cu2S + S

## : CuSO4.5H2O كبريتات النحاس

يعتبر هذا الملح من أكثر أملاح النحاس أهمية , ويصنع تجاريا بكميات محددة ولهذه الغاية تسخن قطع النحاس الصغيرة مع الكبريت في فرن تتم فيه عملية الصهر بانعكاس الحرارة من سقفه على المعدن المعالج

( Reverberatory Furnace , فيتشكل كبريتيد النحاسي Cu2S ثم يدخل الهواء الجوي فيتأكسد كبريتيد النحاسي الى كبريتات النحاس وتترسب البقايا غير المنحلة تدريجيا بينما تتبلور كبريتات النحاس , إن كبريتات النحاس الناتجة لا تتحل في حمض الكبريت المدد .

كما يحضر أيضا من ترذيذ حمض الكبريت الممدد على قطع النحاس في برج مبطن من الرصاص مع تدفق الهواء الجوي من أعلى البرج, ويتم تحريك المحلول حتى يتم الحصول على تركيز كاف من كبريتات النحاس

#### $2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 = 2CuSO_4 + 2H_2O_1$

كما تصنع كبريتات النحاس من تحميص خام كبريتيد النحاس حتى يتأكسد معظم الحديد فيه , ثم تهضم هذه الكتلة وتلين بحمض الكبريت في حجرة خاصة حيث ينحل أكسيد النحاس بصورة أكبر من أكسيد الحديد , إن هذه الكميات الصغيرة من كبريتات الحديدي التي تظهر في المنتج النهائي غير مرغوبة في كثير من التطبيقات تصنع كبريتات النحاس النقية مخبريا بحل أكسيد النحاس في حمض الكبريت الممدد وتبخير المحلول حتى درجة التبلور وقد يتم إعادة البلورة عند الضرورة حيث تتشكل بلورات شفافة زرقاء كبيرة من كبريتات النحاس خماسية الإماهة CuSO4.5H2O

تتتمى الى نظام بلورات ثلاثية الميل, هذه البلورات تتحل بسهولة في الماء حيث

أن 100 gr من الماء قادرة على حل 32.9 gr من هذه البلورات عند الدرجة

 $^{\circ}$ 10°C وعند التسخين الى الدرجة  $^{\circ}$ 100°C تفقد بلورات كبريتات النحاس الزرقاء أربع جزيئات من ماء التبلور لتشكل بلورات بيضاء ضاربة الى الزرقة من كبريتات النحاس أحادية الإماهة , وعند استمرار التسخين حتى الدرجة  $^{\circ}$ 230°C تتشكل كبريتات النحاس اللامائية ذات اللون الأبيض وهي تمتص الرطوبة بشكل كبير لتتحول عندها الى اللون الأزرق ولذلك فهي تستخدم لكشف الكميات الصغيرة من الماء ( الرطوبة ) ومع استمرار التسخين يتشكل ما يسمى كبريتات النحاس القاعدية عند الدرجة  $^{\circ}$ 340°C والتي تتحول بدورها الى أكسيد بالتسخين الشديد وذلك عند الدرجة  $^{\circ}$ 750 ح 650 وتستخدم كبريتات النحاس المائية في عمليات الطلي الكهربائي و في صناعة والبطاريات الكهربائية .

## : Basic Copper Sulphates كبريتات النحاس القاعدية

يمكن تحضير هذا الملح بحل كبريتات النحاس مع أكسيد النحاس ولفترة طويلة في المهواء فتتشكل بودرة صفراء من CuSO4.CuO , تقذف في المهاء البارد فتشكل مركبات خضراء منحلة من CuSO4 (OH)2. 3Cu (OH)2 وبغلي المهاء يتشكل غشاء أخضر على سطح النحاس المعرض للظروف الجوية كان يعتقد لفترة طويلة أنه عبارة عن كربونات قاعدية ولكن العالمين Veron and Whitby أظهرا في العام 1929 أن هذا الغشاء هو عبارة عن مركب كبريتات النحاس القاعدية (OH)2 وقد لوحظ أنه يمكن أن يتشكل في المناطق القريبة من البحار مركبات مشابهة لها هي الكلوريدات القاعدية .

كبريتيد الفضة Ag2S: يتواجد هذا المركب بشكل طبيعي وهو مركب أسود يمكن تحضيره بترسيبه من محاليل أملاح الفضة الذوابة باستخدام غاز كبريتيد الهيدروجين H2S هذا المركب غير ذواب في ماءات الأمونيوم ولا في ثيو كبريتات الصوديوم ولا في الحموض الممدة ولكنه يذوب في محلول سيانيد البوتاسيوم بشكل واضح وذلك بوجود تيار من الهواء, إن فقدان لمعان معدن الفضة عند تعرضه للهواء الملوث (كهواء المدن) يعود الى تشكل طبقة رقيقة من كبريتيد الفضة.

#### كبريتات الفضة Ag2SO4 :

يمكن تحضير هذا الملح بتسخين قطع من معدن الفضة مع حمض الكبريت المركز أو بمزج محلول من نترات الفضة مع محلول لكبريتات منحلة , حيث تترسب كبريتات الفضة , وهي تتحل بصعوبة في الماء حيث أن كل  $100~{\rm gr}$  من الماء قادرة على حل  $0.77~{\rm gr}$  .

## : CaS كبريتيد الكالسيوم

لقد أنتجت هذه المادة بكميات كبيرة من البقايا التي تحتوي على مواد قلوية قي طريقة لابلاس كما يمكن تحضيرها من تسخين الكلس المطفأ في جو من كبريتيد الهيدروجين أو من إرجاع الكبريتات بعنصر الكربون , تكون هذه المادة على شكل بودرة بيضاء عندما تكون نقية وتحافظ على شكلها في الهواء ولكن بغياب الرطوبة وهي تظهر وميض فوسفوري بشكل واضح وآلية حدوث هذا الوميض غير واضحة حتى الآن .

يتحلمه كبريتيد الكالسيوم بالماء مكونا هيدروكسيد الكالسيوم ( Ca( OH )2 وفق المعادلة :

#### $2CaS + 2H_2O = Ca (OH)_2 + Ca (SH)_2$

عندما يعرض كبريتيد الكالسيوم للهواء فإنه يصدر رائحة كريهة هي رائحة كبريتيد الهيدروجين , ويعتقد أن غاز كبريتيد الهيدروجين هذا يتشكل بكميات صغيرة وذلك نتيجة تأثير غاز ثاني أكسيد الكربون وبفعل الرطوبة الموجودة في الهواء , هذا السلوك كان يستفاد منه في إذابة كميات كبيرة من البقايا المنتجة في طريقة لابلاس والتي تحتوي على مواد قلوية Alkali Waste وذلك قبل تطوير نظريات استرداد الكبريت بشكل كبير من هذه البقايا .

#### درو سلفید الکالسیوم 2 ( Ca ( SH )2 هیدرو

يصنع بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في مستحلب الكالسيوم Milk of lime ويستخدم في الدباغة لإزالة الشعر عن الجلد .

## : CaSn متعدد كبريتيد الكالسيوم

عندما يغلى مستحلب الكالسيوم مع الكبريت ينحل الكبريت وبالتالي يتشكل متعدد كبريتيد الكالسيوم , حيث يعتقد أن رباعي كبريتيد الكالسيوم و ثيو سلفات الكالسيوم يتشكلان أولا حسب المعادلة :

#### $3Ca (OH)_2 + 10S = 2CaS_4 + CaS_2O_3 + 3H_2O$

ثم يتحول ثيو كبريتات الكالسيوم الى كبريتيت وكبريت الذي يتحد بدوره مع رباعي كبريتيد الكالسيوم ليشكل خماسى كبريتيد الكالسيوم .

## : CaSO4 كبريتات الكالسيوم

يتواجد هذا الملح طبيعيا فإما أن يكون عديم الإماهة CaSO4 أو يكون ثنائي الإماهة وهو ما يدعى بالجبس الحبس " CaSO4.2H2O" فإذا تواجد الجبس على شكل كتل حبيبية كبيرة ونقية فإنه يسمى مرمر " Alabaster" وإذا كان على شكل بلورات نصف شفافة فإنه يعرف به سيلينايت " selenite " كما يمكن تحضير كبريتات الكالسيوم ثنائية الإماهة أيضا بمزج محاليل كبريتات مع محاليل أملاح الكالسيوم الذوابة أو بإرجاع كربونات الكالسيوم أو هيدروكسيد الكالسيوم بحمض الكبريت الممدد , تتحل كبريتات الكالسيوم بصعوبة كبيرة في الماء حيث أن gr 100 من الماء قادرة على حل gr و 0.19 gr فقط من كبريتات الكالسيوم عديمة الإماهة عند الدرجة من وترجة المذابة مع ارتفاع درجة الحرارة حتى 40°C حيث تنخفض بعد هذه الدرجة من جديد , وهذا يسبب تشكل كميات كبيرة وقاسية منها في المراجل عندما تكون هذه الكبريتات موجودة في مياه التغذية التي تضاف الى المراجل علما أن وجود كبريتات الكالسيوم في المياه الطبيعية يسبب لها قساوة دائمة .

## جص باریس:

عندما يسخن الجبس الى الدرجة C°C فإنه يفقد ما يعادل جزيء ونصف من الماء ليشكل ما يدعى نصف هيدرات كبريتات الكالسيوم 2H2O ( CaSO4 ) " " الفشكل ما يدعى نصف هيدرات كبريتات الكالسيوم Hemi-hydrate" تعرف هذه المادة بجص باريس لأنها كانت أكبر مادة مترسبة من أنواع الجبس واستخدمت في تجصيص مونت مارتر " montmartre " في باريس

عندما نرطب (جص باريس) في الماء بنسبة (1:3) من وزنها تتشكل كتلة بلاستيكية لا تلبث أن تصبح خلال 5 أو 15 دقيقة كتلة قاسية بيضاء نفوذة للماء, قد يحدث خلال هذه الفترة تضخم واتساع بسيط في كتلة التفاعل, هذا التحول يجب أن يتجه نحو تشكيل كتلة مشابهة من بلورات أبرية الشكل من كبريتات الكالسيوم ثنائية الهيدرات تتزايد كمياتها بشكل مستمر, إن مزج الأوليوم أو البوراكس مع جص باريس ينقص من معدل هذا التحول بينما الأملاح الشائعة تسرع من معدل التحول ولكن مزج الأوليوم مع جص باريس يعطي نوعا أقوى و أقسى ويعرف به إسمنت كين Keene's "Cement"

إذا سخن جص باريس أو الجبس الى الدرجة 200°C وما فوق فإنها تتحول الى كبريتات الكالسيوم عديمة الإماهة والتي لا تبقى ثابتة عند مزجها بالماء إلا إذا أضفنا الماء ببطء شديد وهذا يعرف بالجص المتقد الميت Dead-burnt Plaster .

#### بيسلفيت الكالسيوم 2 ( Ca( HSO3 )

تتواجد على شكل محلول عندما يشبع مستحلب الكالسيوم بغاز ثاني أكسيد الكبريت وهي تستعمل بشكل واسع لحل مادة الخشبين في العجينة الورقية عند صناعة الورق وكمادة مطهرة ومضادة للعفونة في صناعة الخمور .

#### كبريتيد الباريوم BaS :

يصنع بكميات كبيرة بإرجاع الباريتات عند تصنيع مركبات الباريوم المختلفة وهي تظهر وميضا فوسفوريا مشابها لوميض كبريتيد الكالسيوم والذي يستعمل بشكل واسع في صناعة الدهانات اللماعة وخاصة في صناعة صبغة ليثوبون التي ستمر معنا لاحقا.

## : BaSO4 كبريتات الباريوم

تتواجد طبیعیا علی شکل باریتات أو علی شکل معدن السبار الثقیل Heavy spar وهو معدن لماع یقشر بسهولة الی رقائق , تصنع علی شکل راسب

أبيض ثقيل بمزج محاليل لأملاح الباريوم المنحلة مع محاليل لكبريتات منحلة و كبريتات الباريوم عبارة عن مادة بيضاء صلبة لا تتأثر بالحرارة تحت الدرجة 1500°C وتتحل بصعوبة بالغة في الماء, وتشكل مع حمض الكبريت المركز كبريتات الباريوم الحامضية ( HSO4) Ba والتي تتحل في الماء بصورة معتدلة ويمكن إرجاعها الى كبريتيد بالتسخين بوجود عنصر الكربون ويمكن أن تتحول الى مركبات أخرى عندما تصهر مثلا كمية زائدة من كربونات الصوديوم وفق:

#### BaSO4 + Na2CO3 = BaCO3 + Na2SO4

تستخدم في صناعة الدهانات البيضاء المتموجة وكمادة مائنة في صناعة المطاط والورق , حيث تزيد من وزن وكثافة الورق .

#### كبريتات السترانسيوم SrSO4 :

نتواجد طبيعيا على شكل سياستين Celestine وتختلف عن كبريتات الكالسيوم بكونها أقل انحلالية في الماء وعديمة الانحلال في كبريتات الأمونيوم وهي تتشابه الى حد ما مع كبريتات الباريوم في خواصها الكيميائية.

#### كبريتيد الزنك Zns :

يتواجد طبيعيا وهو الخام الرئيسي للزنك , يصنع على شكل راسب أبيض غير متبلور من إضافة أحد كبريتيدات العناصر القلوية الى محلول لأحد أملاح الزنك أو من إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين خلال محلول قلوي لأحد أملاح الزنك , لا يتأثر كبريتيد الزنك بالحموض العضوية ولكنه يتأثر بالحموض المعدنية بوجود غاز كبريتيد الهيدروجين , إن كبريتيد الزنك لا يتمتع بالوميض الفوسفوري ولكن يمكن تحضيره وبوجود المنغنيز الذي يعطيه هذه الخاصية , يستخدم كبريتيد الزنك في صناعة الأصبغة البيضاء .

#### : ZnSO4.7H2O كبريتات الزنك

يمكن تحضيرها من تفاعل الزنك أو أكسيد الزنك مع حمض الكبريت الممدد والمحاليل المركزة لكبريتات الزنك سباعية الإماهة المركزة لكبريتات الزنك سباعية الإماهة ZnSO4.7H2O وهي تنحل بشكل كبير في الماء حيث أن 100 gr من الماء قادرة

على حل 69.5 gr من هذه البلورات عند الدرجة 20°C, تستخدم كبريتات الزنك في صناعة صبغة ليثوبون Lithopone وهي صبغة بيضاء تتألف من مزيج من كبريتيد الزنك و كبريتات الباريوم التي تصنع بدورها من التفاعل بين كبريتيد الباريوم و كبريتات الزنك وهي دهان جيد لكثير من الغايات ولكنها غير ملائمة للأعمال الخارجية.

## كبريتيد الزئبقي Hg2S:

يقال أنه يتشكل نتيجة تأثير حمض الكبريت المركز البارد على الألواح المعدنية السوداء أو السمراء ولكن البعض يشكك في صحة ذلك , إن تأثير غاز كبريتيد الهيدروجين على أملاح الزئبقي يعطي مزيجا من الزئبق و كبريتيد الزئبق .

#### كبريتات الزئبقى Hg2SO4 :

تتشكل من تفاعل حمض الكبريت المركز والدافئ مع كمية زائدة من الزئبق أو من إضافة حمض الكبريت الممدد على محلول من نترات الزئبقي وهو عبارة عن كتلة صلبة بيضاء شديدة الانحلال في الماء ويستعمل في تصنيع خلايا الكادميوم . Weston Cadmium Cell

#### كبريتيد الكادميوم:

تتواجد طبيعيا على شكل خام معدني نادر يدعى أوكايت الأخضر Ockite وتحضر من تأثير غاز كبريتيد الهيدروجين على محلول لأحد أملاح الكادميوم , يتفاوت لونها بين الأصفر الفاتح الى الأحمر البرتقالي وذلك وفقا لدرجة الحرارة عند ترسيبها , إن مرور غاز كبريتيد الهيدروجين خلال محلول كلوريد الكادميوم يؤدي الى تشكل راسب أحمر برتقالي شديد اللون مطلوب في صناعة ثيو كلوريد الكادميوم الكادميوم Cl - Cd - S - Cd - Cl وباستمرار تأثير غاز كبريتيد الهيدروجين يتحول ثيو كلوريد البوتاسيوم الى كبريتيد ويصبح الراسب فاتح اللون , لا يتأثر كبريتيد ولكادميوم بالحموض المعدنية الممددة ولكنه يتأثر بالحموض المركزة حيث يتحرر غاز كبريتيد الهيدروجين , يستخدم كبريتيد الكادميوم كصباغ ولكن يجب أن لا يستخدم بالتزامن مع الرصاص الأبيض لأن ذلك يؤدي الى تشكيل بطيء لكبريتيد الرصاص ,

وحاليا يستخدم في صناعة صبغة الكادميوبون وهي النظير الكادميومي لصبغة ليثوبون

## : 3CdSO4.8H2O كبريتات الكادميوم

تحضر عن طريق معاملة أكسيد الكادميوم مع حمض الكبريت الممدد , تظهر في المحاليل المركزة لكبريتات الكادميوم بلورات مختلطة مع مركبات أخرى مثل ZnSO4.7H2O وهي بلورات ملونة أحادية الميل تتحل في الماء بسهولة حيث أن gr من الماء قادرة على حل 76.3 gr من بلورات كبريتات الكادميوم اللامائية عند الدرجة °150 تستخدم في تصنيع خلايا كادميوم ويستون وهي عبارة عن ستاندرات وفق نظام E.M.F هذه الخلايا تملك درجة حرارة منخفضة جدا مما يعلل عدم التغير الكبير في حرارة المحلول عند إذابة كبريتات الكادميوم .

#### كبريتيد الزئبق HgS:

يتواجد طبيعيا على شكل معدن الزنجفر Cinnabar الذي يعتبر المصدر الرئيسي النؤبق , كما يتواجد أيضا على شكل معدن أسود نادر هو ميتا الزنجفر Meta الزئبق , كما يتواجد أيضا على شكل معدن أسود نادر هو ميتا الزنجفر Cinnabar يحضر عن طريق حك الزئبق والكبريت وصقلهم معا في هاون كما يمكن تحضيره على هيئة راسب أسود بتأثير غاز كبريتيد الهيدروجين على محلول الحد أملاح الزئبق .

بدایة عندما یمر H2S خلال المحلول المحمض بحمض کلور الماء یتشکل راسب أبیض أو أصفر باهت یعتقد أنه ثیو کلورید الزئبق

بتحول هذا الراسب تدريجيا الى اللون البني ثم  $-\mathrm{Hg}-\mathrm{S}-\mathrm{Hg}-\mathrm{S}-\mathrm{Hg}-\mathrm{Cl}$  الأسـود مـع اسـتمرار مـرور غـاز  $+\mathrm{H2S}$  خـال المحلـول وفـق المعادلـة:  $+\mathrm{Hg}$   $+\mathrm{Hg}$   $+\mathrm{Hg}$   $+\mathrm{Hg}$   $+\mathrm{Hg}$   $+\mathrm{Hg}$ 

هذا الراسب الأسود لا يتأثر غالبا بالحموض الممددة الساخنة ولكن حمض الآزوت المركز الساخن يحوله تدريجيا الى ثيو نترات الزئبق البيضاء اللون Hg3S2(NO3)2 ويتحول في النهاية الى نترات الزئبق, لا يتأثر كبريتيد الزئبق بمحلول كبريتيد الأمونيوم ولا بالأكاسيد القاوية, ولكن المحاليل المركزة لكبريتيدات المعادن القلوية

وخاصة متعدد الكبريتيد تحوله الى محاليل ثيو أملاحه thio-salts مثلا:

## $HgS + K_2S = Hg(SK)_2$

هناك ثلاثة أنماط مختلفة لبلورات كبريتيد الزئبق اثنان منها يوجدان بشكل طبيعي أحدهما ذو لون أحمر و الآخر ذو لون أسود .

يمكن تحضير ميتا الزنجفر الأسود بمحلول ممدد من كلوريد الزئبق الصوديومي مع كمية زائدة من ثيو سلفات الصوديوم, كما يمكن وبنفس الطريقة تحضير كبريتيد الزئبق الزمردي باستخدام محاليل مركزة وهذا الناتج يختلف عن ميتا الزنجفر الأسود وهو لا يتواجد في الطبيعة, أما الزنجفر الطبيعي فهو أحمر اللون, وعند تصعيد كبريتيد الزئبق الأسود تتشكل بلورات كبريتيد الزئبق الأحمر الطبيعي.

يستعمل كبريتيد الزئبق كصبغة تسمى فيرميليون ويمكن تحضيرها بطحن كبريتيد الصوديوم مع الكبريت مع إضافة الزئبق بشكل بطيء مما يتيح الفرصة لإكسابه لون جيد وجميل ولافت للنظر ويدوم لفترة طويلة ولكنها مكلفة وهذا ما يمنع إنتاجها بكميات كبيرة.

## كبريتات الزئبق HgSO4:

تحضر كبريتات الزئبق عن طريق تسخين الزئبق مع كمية كبيرة من حمض الكبريت المركز وعند تركيز المحلول وتبريده تتشكل بلورات بيضاء فضية صغيرة من كبريتات الزئبق , تتحل هذه البلورات في الماء البارد ولكنها تتأثر بالماء الساخن وتتحول الى كبريتات الزئبق ثنائية الإماهة HgSO4.2H2O تستخدم كبريتات الزئبق في الصيدلة تحت اسم ( معدن تربيث ) " Turpeth Mineral " كما تستخدم في الطب .

## 3HgSO4 + 2H2O = HgSO4.2H2O + 2H2SO4 : B2S3 كبريتيد البور

يتواجد على شكل إبر بيضاء باتحاد مباشر مع العناصر وكذلك فإن خماسي كبريتيد البور معروف أيضا B2S5 وهو يتفكك في الماء بتفاعل قوي ينتج عنه كبريتيد الهيدورجين وحمض البور .

## كبريتيد الألمنيوم Al2S3 :

هو عبارة عن بودرة رمادية مائلة للسواد يمكن أن تتشكل بتسخين مزيج من الألمنيوم والكربون والكبريت في درجات حرارة مرتفعة وكذلك من تسخين الألمنيوم مع بيريت الحديد وهو يتفكك في الماء في جو من كبريتيد الهيدروجين:

#### $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$

علما أنه في التحليل الكيفي يؤدي تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد الأمونيوم على محاليل لأملاح الألمنيوم الى ترسيب هيدروكسيداته .

## : Al2( SO4 )3 كبريتات الألمنيوم

يحضر هذا الملح بحل هيدروكسيد الألمنيوم في حمض الكبريت كما يحضر بكميات كبيرة من حل البوكسيت أو أنواع نقية من الصلصال في حمض الكبريت أيضا ويعتبر الصلصال المحمص على نار حمراء باهتة أكثر عرضة لهجوم الحمض بدعى كبريتات الألمنيوم الخام بكعكة الشب" Alum-Cake " وإذا كانت تحتوي على الحديد بكميات كبيرة تدعى كعكة حديد الشب" Alum Ferric Cake" على الحديد بكميات كبيرة تدعى كعكة حديد الشب الغرويات والعوالق.

تصنع كبريتات الألمنيوم النقية بتسخين البوكسيت مع كربونات الصوديوم أو بغلي الكريوليت مع مستحلب الكالسيوم وفي كلتا الحالتين يتحرر ألومينات الصوديوم الكريوليت مع مستحلب الكالسيوم وفي كلتا الحالتين يتحرر ألومينات الصوديوم أن تتفكك بوجود تيار من ثاني أكسيد الكربون CO2 وينحل هيدروكسيد الألمنيوم المترسب في حمض الكبريت وعندما يركز المحلول تتشكل كتلة صلبة بيضاء لا تتبلور بسهولة , يعبر عن بلورات كبريتات الألمنيوم بالتركيب Al2(SO4)3.18H2O تتحل كبريتات الألمنيوم بشكل كبير في الماء وتملك تأثيرا حمضيا على عدد من الهيدرات إن كبريتات الألمنيوم القاعدية Basic Sulphates تتشكل بغلي كبريتات الألمنيوم العادية مع راسب هيدروكسيد الألمنيوم المحضر حديثا , تستخدم كبريتات الألمنيوم مع العادية مع راسب هيدروكسيد الألمنيوم ألمنيوم مع المستخدم في إطفاء الحرائق , حيث تمزج كبريتات الألمنيوم الذي بيكربونات الصوديوم فيتشكل غاز ثاني أكسيد الكربون مع هيدروكسيد الألمنيوم الذي يعطى رغوة ثابتة وبالتالي تتشكل مادة (الفوم) الثابتة التي لها دور كبير في إطفاء يعطى رغوة ثابتة وبالتالي تتشكل مادة (الفوم) الثابتة التي لها دور كبير في إطفاء يعطى رغوة ثابتة وبالتالي تتشكل مادة (الفوم) الثابتة التي لها دور كبير في إطفاء

حرائق النفط والزيوت بشكل عام , كما تستخدم كبريتات الألمنيوم في تغرية الورق ودباغة الجلود وصناعة الملابس المضادة للماء Water Proofing Cloth وكمرسخ للون في الصباغة وفي معالجة المياه وتتقيتها

#### أملاح الشب:

عندما تمتزج محاليل جزئية متكافئة وبكميات متساوية من كبريتات البوتاسيوم و كبريتات الألمنيوم وبشكل ساخن ثم تبرد هذه المحاليل تتشكل بلورات ثمانية الوجوه لأملاح مضاعفة لكبريتات الألمنيوم و البوتاسيوم , إن ثماني الوجوه المتشكل لا يكون دائما منتظما بشكل مباشر في عدد من الوجوه الشاذة لذلك يمكن أن يتواجد بلورات بأشكال أخرى غير ثمانية الوجوه , يملك ملح الشب المتشكل الصيغة التالية ) KAI بأشكال أخرى غير ثمانية الوجوه , يملك ملح الشب المتشكل الصيغة التالية ) 2.12H2O الخرى غير ثمانية الوجوه , يملك ملح الشب المتشكل الصيغة التاليق صيغتها العامة: SO4 ) وهو ملح نموذجي في طائفة أملاح الشب والتي صيغتها العامة: PM ( SO4 ) وهو ملح نموذجي و الروبيديوم و السيزيوم و الثاليوم الأحادي و البوتاسيوم والصوديوم و الأمونيوم و الروبيديوم و التيتانيوم و الكروم و المناهنيوم والكروم و الناهنيوم و النوديوم و الانديوم و الألمنيوم و الإيريديوم ولم الثلاثي التكافؤ , وقد سجل تشكل ملح شب الروبيديوم و الايريديوم ولم يلحظ تشكل ملح شب للفضة .

يتواجد ملح شب البوتاسيوم (كالينيت) في الطبيعة نتيجة تأثير الظروف الجوية على بيريت الحديد والأحجار القلوية, يتواجد مزيج من بلورات مختلفة لأملاح الشب بمزج محاليل لأملاح شب مختلفة و بلورتها, وبلورات أملاح الشب مثل شب الكروم تتكون على السطح بشكل نظامي أو معكوس, يمكن تصنيع سلسلة من أملاح شب السيلينيوم باستبدال ذرة كبريت بذرة سيلينيوم وتكون متوافقة مع خواص أملاح الشب بشكل عام.

تتناقص ثباتية أملاح الشب بشكل عام مع تزايد الوزن الجزيئي للمعدن الثلاثي التكافؤ بينما تتزايد ثباتية هذه الأملاح بازدياد الوزن الجزيئي للمعدن أحادي التكافؤ فعلى سبيل المثال يشكل الصوديوم أملاح شب فقط مع المعادن الثلاثية التكافؤ

التالية: الألمنيوم و الفاناديوم والكروم أما البوتاسيوم فيشكل أملاح شب ثابتة مع الألمنيوم والكروم فقط, إن أملاح شب الحديد و الغاليوم تشكل أملاح قاعدية و الانديوم لا يشكل أملاح شب مع البوتاسيوم ولكن يشكل معه أملاح مضاعفة لها الصيغة التالية K2SO4.In(SO4)3.8H2O أو K2SO4.In(SO4)3.6H2O .

يشكل التيتانيوم ملح شب مع السيزيوم و الروبيديوم فقط وقد حضر حديثا ملح شب الليتيوم وأملاح شب الصودا ليست سهلة التحضير , وعلى غير عادة تتحل أملاح الشب في الماء الساخنة أكثر من الباردة فهي تتحول في المحاليل المركزة الباردة الى ملحين على شكل بلورات مكعبة أو ثمانية الوجوه , وبالتسخين تتخلى أملاح الشب عن ماء التبلور , فشب البوتاسيوم يتميع عند الدرجة 2°92 ثم يخسر ببطء ماء التبلور عند الدرجة 100° أما في درجات الحرارة الأعلى من ذلك تتحرر جزيئات الماء بسرعة أكبر وتخلف كتلة بيضاء نقية تعرف بالشب المحترق الالمنيوم الماء بسرعة أكبر وتخلف كتلة بيضاء نقية تعرف بالشب المحترق الكبريتات القابلة الماء وعندما تكلس أملاح شب الأمونيوم تخلف بقايا من أكسيد الألمنيوم الكبريتات القابلة المنحلال بغسلها بالماء .

## جوهرة الشب Alum-Stone ( الألونيت )

هو نوع من أملاح الشب القلوية K2SO4.Al2(SO4)3.4Al(OH)3 توجد بالقرب من روما في اليطاليا كما توجد في المجر والمفروض أنها تشكلت بفعل تأثير غاز ثاني أكسيد الكبريت المنطلق من البراكين على أحجار الفلزات , لا تنحل في الماء وتعطي بالتكليس بقايا من أكسيد الألمنيوم ممزوج مع أكسيد الحديد غير النقي ويتحرر شب البوتاسيوم في المحلول عندما تنحل الكتلة في الماء , و الشب المحضر بهذه الطريقة يدعى الشب الروماني " Roman Alum" يصنع تجاريا عن طريق بلورته في مكعبات , يستعمل هذا الشب بشكل أساسي كمثبت للألوان في عمليات الصباغة كما يستعمل في عمليات الدباغة ولجزيئاته القدرة على ترسيب الغرويات ويستخدم أيضا في صناعة أقلام الرصاص أما طبيا فيستخدم لإيقاف نزيف الدم من الجروح الصغيرة حبث بساعد على تخثر الدم .

## : Pseudo-Alums أملاح الشب الكاذبة

هناك العديد من الكبريتات المضاعفة تدعى أحيانا بأملاح الشب الكاذبة, حيث يمكن تحضيرها بإدخال عنصر ثنائي التكافؤ مثل المنغنيز والحديد ثنائي التكافؤ والنحاس والزنك و المغنيزيوم مكان عنصر أحادي التكافؤ وذلك في أملاح الشب المعروفة مثل ملح شب الألمنيوم والحديدي الكاذب Al2(SO4)3.FeSO4.24H2O هذه الأملاح وملح شب الألمنيوم و المنغنيز الكاذب Al2(SO4)3.MnSO4.24H2O هذه الأملاح غير مماثلة لأملاح الشب العادية .

## كبريتيد القصديري SnS :

يتشكل كبريتيد القصديري عند حرق ورق القصدير بأبخرة الكبريت , كما يمكن تحضيره بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين عبر محلول لملح القصديري حيث يترسب على شكل بودرة بنية و بالرطوبة يتحول هذا الراسب الى اللون الأسود , ينحل في محاليل الحموض القوية ولكنه يترسب من جديد في محاليل الحموض الممددة .

وهو ينحل أيضا في متعدد كبريتيد الأمونيوم والعناصر القاوية, مشكلا ثيو قصدبرات وفق المعادلة التالبة:

#### $SnS + (NH4)_2S + S = (NH4)_2SnS_3$

وبالتحميض يترسب كبريتيد القصدير الأصفر اللون وهو لا ينحل في ماءات الأمونيوم أو في كربونات الأمونيوم ولا في كبريتيد كلور الأمونيوم .

#### كبريتيد الرصاص PbS

يتواجد كبريتيد الرصاص في الطبيعة حيث يعرف بـ (غالينة) "Galena" والتي تتواجد على شكل بلورات مكعبية تتمتع ببريق يشبه الرصاص المعدني .

يحضر كبريتيد الرصاص من إرجاع كبريتات الرصاص بالكربون أو من تسخين الرصاص بأبخرة الكبريت كما تحضر على شكل راسب أسود من إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول حمضي أو قلوي أو معتدل لأحد أملاح الرصاص وإذا كانت

كمية حمض كلور الماء كبيرة فقد يتشكل راسب أحمر أو أصفر أو برتقالي من ثيو كلوريد الرصاص Pb2SCl2 ينحل كبريتيد الرصاص في حمض الآزوت الممدد والساخن مشكلا نترات الرصاص مع تحرر الكبريت , أن حمض الآزوت المركز يحول كبريتيد الرصاص الى كبريتات الرصاص

لأن حمض الآزوت يؤكسد الكبريت الى حمض الكبريت وفق المعادلة:

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

وبخلاف كبريتيد القصدير فإن كبريتيد الرصاص ينحل في هيدروكسيدات المعادن القلوية و كبريتيداتها , ينصهر كبريتيد الرصاص الاصطناعي عند الدرجة 1114°C أما الغالينة فتنصهر عند درجة أخفض من ذلك , يبدأ كبريتيد الرصاص بالتصعد عند حوالي 950°C تحت الفراغ أو بوجود تيار من غاز خامل مشكلا بلورات مكعبة صغيرة , إن التسخين مع كمية زائدة من الهواء يشكل كبريتات الرصاص و أول أكسيد الرصاص والمسمى ( المرتك).

#### كبريتيد الفوسفات:

لقد لوحظ العديد من المركبات الناتجة عن اتحاد الكبريت مع الفوسفور فظهرت مؤخرا مركبات الكيميائية , تحضر مؤخرا مركبات الكيميائية , تحضر هذه المركبات عن طريق تسخين حذر لكميات متناسبة من الكبريت و الفوسفور الأحمر في جو خامل من غاز ثاني أكسيد الكربون .

## خماسى كبريتيد الفوسفور P2S5:

هو عبارة عن كتلة بلورية صفراء شاحبة تتصهر عند الدرجة  $276^{\circ}$ C وتغلي عند  $514^{\circ}$ C و تتحلمه بالماء وفق المعادلة :

#### $P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$

وتستخدم في الكيمياء العضوية لاستبدال ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل بذرة الكبريت .

#### ثلاثى كبريتيد رباعى الفوسفور P4S3:

هو عبارة عن كتلة بلورية رمادية اللون تتحل في الكبريتيدات القلوية وتهاجم ببطء بواسطة الماء, تتصهر عند الدرجة 172.5°C وتغلي عند الدرجة وتماحة وتستخدم في صناعة أعواد الثقاب.

## كبريتيد الزرنيخ AS2S2 :

أو بالأحرى AS4S4 يتواجد في الطبيعة على شكل فلز ( رهج الغار ) "Realgar" يمكن تحضيره من بتسخين الكبريت والزرنيخ معا بتناسب صحيح أو بتسخين ثلاثي كبريتيد الزرنيخ مع الزرنيخ أو أكسيد الزرنيخ مع الكبريت أو بتقطير مزيج من بيريت الحديد و بيريت الزرنيخ , إن كبريتيد الزرنيخ عبارة عن كتلة بلورية أو زجاجية هشة حمراء اللون تنصهر عند الدرجة 307°C والتصعيد لا يغيرها وعند تسخينها بالهواء تحترق بلهب أزرق مشكلة أكسيد الكبريت وأكسيد الزرنيخ .

تستخدم في صناعة الألعاب النارية وذلك في مرحلة خاصة لتصنيع ما يسمى نار البنغال " Bengal Fire " وهي مزيج من رهج الغار والكبريت وملح نترات .

#### ثلاثى كبريتيد الزرنيخ As2S3 :

يتواجد هذا المركب في الطبيعة على شكل فلز ( الرهج الأصفر ) "Auri Pigmentum أو ( الدهان وهو مشتق من اللاتينية " Auri Pigmentum " أو ( الدهان الأصفر ) وهي تصنع على شكل صبغة تسمى أصفر الملك Yellow , يتشكل ثلاثي كبريتيد الزرنيخ من تسخين الكبريت و بودرة الزرنيخ معا بنسبة محددة من الصيغة AS2S3 , كما يرسب على شكل كتلة صفراء فاتحة عندما يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين خلال محلول لأحد أملاح الزرنيخ محمض بحمض كلور الماء , ثلاثي كبريتيد الزرنيخ عبارة عن كتلة صفراء فاتحة غير منحلة في الماء ولكن تتحل في هيدروكسيدات المعادن القلوية وفي كربونات الأمونيوم و كبريتيدات المعادن القلوية , عند حلها في هيدروكسيدات المعادن القلوية يتشكل زرنيخيت و ثيو زرنيخيت المعدن الموافق وفق المعادلة التالية :

 $2AS_2S_3 + 4NaOH = 3NaASS_2 + NaASO_2 + 2H_2O$ 

ولكن مع كبريتيدات المعادن القلوية تشكل ثيو زرنيخيت فقط والتي تعتبر ملحا لحمض H3ASS3 ,إن كبريتيد الأمونيوم الأصفر اللون الذي يحتوي الكبريت في محلوله يؤكسد ثلاثي كبريتيد الزرنيخ الى ثيو زرنيخيت .

إن ثيو زرنيخيت المعادن القلوية والقلوية الترابية و المغنيزيوم تتحل في الماء ولكنها تتفكك بالغلي , كما تتفكك هذه المحاليل بالحموض في جو من كبريتيد الهيدروجين حيث يترسب ثلاثي حيث يترسب ثلاثي كبريتيد الزرنيخ , إن غاز كبريتيد الهيدروجين لن يرسب ثلاثي كبريتيد الزرنيخ من الزرنيخيت المعتدل فهو يرسب جزئيا من أملاح الزرنيخ الأحادية والثنائية وذلك بسبب تشكل ملح ثيو زرنيخيت المنحل , إن الحموضة الموجودة تكفي لتعيق تشكل أملاح الزرنيخ المنحلة وبالتالي يكون الترسيب كاملا .

## خماسى كبريتيد الزرنيخ AS2S5 :

يحضر خماسي كبريتيد الزرنيخ بصهر ثلاثي كبريتيد الزرنيخ والكبريت معا بنسبة صحيحة وهو يترسب عندما يمر بخار كبريتيد الهيدروجين بسرعة خلال محلول بارد لحمض الزرنيخ ويحتوي كمية زائدة من حمض كلور الماء أو خلال محلول حمضي قوي لأحد أملاح الزرنيخ المنحلة , وفي كلتا الحالتين يرجع ثلاثي وخماسي كبريتيد الزرنيخ الى ثاني كبريتيد الزرنيخ وذلك في محلول كلوريد القصدير المحمض بحمض كلور الماء :

#### AS2S3 + SnCl2 + 2HCl = -SnCl4 + H2S + AS2S2

وهذا يفسر تشكل الراسب الأحمر الذي يحتوي على الزرنيخ و بوجود القصدير وبشكل مشابه لثلاثي كبريتيد الزرنيخ فإن خماسي كبريتيد الزرنيخ سوف ينحل في هيدروكسيدات المعادن القلوية مشكلا مزيج من زرنيخات و ثيو زرنيخات , كما ينحل في كبريتيد المعادن القلوية مشكلا ثيو زرنيخات فقط , تتفكك ثيو زرنيخات بتأثير الحموض ليترسب خماسي كبريتيد الزرنيخ , يرجع محلول حمض الزرنيخ أو الزرنيخات ببطء بتأثير غاز كبريتيد الهيدروجين بوجود حمض كلور الماء ليترسب ثلاثي كبريتيد الزرنيخ ومن المفروض أن تحدث التفاعلات التالية :

أولا: تشكل بطيء لحمض H3ASSO3 الذي يعتبر كمركب وسطي بين حمض الزرنيخ و ثيو حمض الزرنيخ H3ASO4 وفق:

يو حمص الررتيح 113ASO4 وتق

 $H_2S + H_3AsO_4 = H_3AsSO_3 + H_2O$ 

ثانيا: إرجاع هذا الحمض الى حمض الزرنيخ مع تحرر الكبريت:

 $H_3AsSO_3 = H_3AsO_3 + S$ 

ثالثا: تفكك حمض الزرنيخ بتأثير غاز كبريتيد الهيدروجين:

 $2H_3A_5O_3 + 3H_2S = A_{52}S_3 + 6H_2O_3$ 

ويكون التفاعل الإجمالي:

 $2H_3ASO_4 + 5H_2S = 2S + AS_2S_3 + 8H_2O$ 

## ثلاثى كبريتيد الانتموان:

يتواجد بشكلين: برتقالي وأسود, يعرف ثلاثي كبريتيد الانتموان الأسود بـ Stibnite وهو الخام الرئيسي لعنصر الانتموان, يصنع ثلاثي كبريتيد الانتموان الأسود بتسخين الانتموان مع الكبريت بينما يترسب ثلاثي كبريتيد الانتموان البرتقالي عندما يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين خلال محلول حمضي لثلاثي كلوريد الانتموان:

#### $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$

ويتحول ثلاثي كبريتيد الانتموان البرتقالي الى الأسود بالتسخين.

يستعمل ثلاثي كبريتيد الانتموان في صناعة أعواد الثقاب الآمنة على المنتوان Safety Matches والألعاب النارية, بينما يستعمل مزيج من ثلاثي كبريتيد الانتموان وثلاثي أكسيده والمعروف بفلز قرمز "Kermes mineral" للأغراض الصيدلانية حيث يحضر بغلي ثلاثي كبريتيد الانتموان مع كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم, يرجع ثلاثي كبريتيد الانتموان بالقلويات و كبريتيدات المعادن القلوية بطريقة مشابهة لثلاثي كبريتيد الزرنيخ مشكلا ثيو أنتمونيت و ثيو أنتمونات.

#### خماسى كبريتيد الانتموان Sb2S5:

يصنع بتأثير غاز كبريتيد الهيدروجين على مزيج من خماسي كلوريد الانتموان مع كمية قليلة من الماء , كما يحضر بتأثير ثلاثي كبريتيد الانتموان مصحوبا بالكبريت

على هيدروكسيد البوتاسيوم حيث يتفكك ثيو أنتموانات البوتاسيوم المتشكلة بتأثير حمض كلور الماء الممدد:

## $3K_2S + SbS_2S_3 = 2k_3SbS_3$ $K_3SbS_3 + S = K_3SbS_4$ $2K_3SbS_4 + 6HCl = 6KCl + Sb_2S_5 + 3H_2S_5$

إن خماسي كبريتيد الانتموان عبارة عن كتلة صفراء باهتة وهي تتحد مع كبريتيد المعادن القلوية لتشكل ثيو انتموانات علما أن ثيو انتموانات الصوديوم المعادن القلوية لتشكل ثيو انتموانات علما أن ثيو انتموانات الصوديوم Na3SbS4.9H2O يسمى ملح ستشليب "Schlippe's Salt", يستعمل خماسي كبريتيد الانتموان في فلكنة المطاط.

#### : CrSO4.7H2O كبريتات الكروم

يتواجد على شكل بلورات زرقاء مشابهة لكبريتات الحديدي , تحضر بحل الكروم أو خلات الكروم في حمض الكبريت الممدد وتبريد المحلول .

## كبريتيد الكروم Cr2S3 كبريتيد

يمكن تحضيره بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول لأحد أملاح الكروم ولا يتشكل إلا عند إتمام ترسيب هيدروكسيد الكروم , كما يحضر من تسخين أكسيد الكروم بتيار من غاز كبريتيد الهيدروجين أو بتسخين الكروم ببخار الكبريت , ومن الغريب أنه بالرغم من عدم تفككه بالماء لا يتشكل كبريتيد الكروم عندما يمر غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول لأحد أملاح الكروم حتى يترسب هيدروكسيد الكروم إن كبريتيد الكروم عبارة عن بودرة ذات لون بني مسود وغير منتظم على شكل بلورات .

#### : Cr2( SO4 )3 كبريتات الكروم

تتواجد كبريتات الكروم اللامائية على شكل بلورات حمراء مزرقة وتحضر بنزع الماء من هيدراته في الجو عند الدرجة 400°C أو باستخدام تيار من غاز ثاني أكسيد الكربون عند 00°C وهذا الملح غير منحل في الماء أو الحموض, تشكل كبريتات الكروم هيدرات منوعة تحتوي على كميات متفاوتة من الماء وقد عرف منها كبريتات الكروم الخضراء والبنفسجية ولهذه الأنواع المختلفة نسب متفاوتة من الكبريتات الأساسية عند ترسيبها بكلوريد الباريوم, إن كبريتات الكروم البنفسجية التي تسلك

سلوكا طبيعيا مع كلوريد الباريوم تحضر بحل هيدروكسيد الكروم في كميات محسوبة من حمض الكبريت الدافئ مما يبقي المحلول الأخضر الناتج صامدا لمدة أسبوع, ثم لا يلبث أن يصبح المحلول ذو لون بنفسجي ضارب للزرقة وتترسب بلورات بنفسجية يقال أنها تملك الصيغة التالية Cr2 (SO4)3.18H2O أما كبريتات الكروم الخضراء والتي تسمى أحيانا كبريتات ريكورا "Recoura's Sulphate"

فتحضر بإشباع محلول حمض الكروم بغاز ثاني أكسيد الكبريت عند الدرجة  $^{\circ}$ - حيث يعطى مباشرة محلول لا يترسب مع كلوريد الباريوم .

هناك محلول أخضر آخر لكبريتات الكروم يحتوي على 10 جزيئات ماء , يحضر من إرجاع محلول حمض الكروم بغاز ثاني أكسيد الكبريت عند الدرجة 0°C ثم يبخر تحت الفراغ حيث تترسب فيه الكبريتات بفعل كلوريد الباريوم بنسبة 1:3 كما تعرف كبريتات كروم مائية خضراء أخرى من ترسيب كلوريد الباريوم لثاثي الكبريتات كالآتي: وبالاستناد الى نظرية ورنر " Werner's Theory" فإن صيغ هذه الكبريتات كالآتي: [Cr2 ( H2O )12]( SO4 )3.6H2O : " Violet sulphate " كبريتات ريكورا " Cr2 ( SO4 )3 ( H2O )6 ]: " Recoura's Sulphate " كبريتات ريكورا " Cr2 ( SO4 )2 ( H2O )8 ] SO4.2H2O: Green Decahydrate [ Cr2 ( SO4 )2 ( H2O )10 ] ( SO4 )2 : Green Hydrate

يوجد في الكيمياء العديد من هذه الأملاح الغامضة والمهمة والتي تستحق البحث والتقصى .

## شب الكروم أو شب البوتاسيوم و الكروم (SO4)2.12H2O شب الكروم أو شب البوتاسيوم

يحضر سب الكروم مباشرة من إرجاع محلول كرومات البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريت بغاز ثاني أكسيد الكبريت أو بعناصر مرجعة مشابهة حسب التفاعل التالى:

 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_4$ 

يحضر تجاريا كمنتج ثانوي في أحد مراحل صناعة الأليزارين وهو صباغ أحمر يحضر من قطران الفحم ( وكانوا يستخرجونه قديما من نبات الفوة Madder) حيث يتأكسد الانتراسين الى الإنتراكينون بواسطة كرومات البوتاسيوم وحمض الكبريت . يتبلور شب الكروم على شكل بلورات ثمانية الوجوه ذات لون بنفسجي غامق مشابهة لبلورات أملاح الشب الأخرى وهي قليلة الانحلال في الماء حيث أن 100 gr من الماء قادرة على حل gr ك 24.4 gr من شب الكروم عند الدرجة 2°25 وتشكل محلول بنفسجي ولو سخن هذا المحلول فوق الدرجة 2°60 فإنه يتحول الى اللون الأخضر وعندها تتبلور بلورات شب الكروم بصعوبة وخلال فترة طويلة من الزمن , يستعمل شب الكروم كمثبت للون في عمليات الصباغة وفي دباغة الجلود إن أملاح شب الكروم الأخرى المماثلة لها مثل شب كروم الصوديوم وشب كروم الأمونيوم معروفة ومستخدمة أبضا .

## كبريتيد المنغنيزي MnS كبريتيد

تتشكل عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول قلوي لأحد أملاح المنغنيزي على شكل راسب بلون الجلد, تتحل مباشرة في الحموض الممددة بما فيها حمض الخل وهذا يسمح بتمبيزها عن كبريتيد الزنك الذي لا ينحل في حمض الخل.

## كبريتات المنغنيزي 3 ( Mn2( SO4 )3

تصنع تجاريا بتسخين الأكسيد Pyrolusite " MnO2" مع حمض الكبريت المركز:

## $2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$

يتم إعادة بلورتها من الماء وتتواجد على شكل بلورات زهرية ثلاثية الميل لها التركيب MnSO4.4H2O , بعض الهيدرات الأخرى معروفة ومن ضمنها كبريتات المنغنيزي خماسية الهيدرات والمشابهة لكبريتات النحاس .

#### : Mn2(SO4)3 كبريتات المنغنيز

تحضر على شكل بودرة خضراء قاتمة من تأثير حمض الكبريت على أكسيد المنغنيز المرسب حديثا, تتحل في الماء لتشكل محلول بنفسجي حيث يرسب أكسيد

المنغنيــز المــائي مــع مــرور الــزمن , وهــي تشــكل أمــلاح شــب مثــل : KMn( SO4 )2.12H2O

## : FeS كبريتيد الحديدي

يحضر من تسخين برادة الحديد مع الكبريت مع زيادة الحرارة بالتدريج خلال العملية , أو من غمس قضبان الحديد في الكبريت المصهور , كما يترسب عندما يمر غاز كبريتيد الهيدروجين خلال محلول قلوي لأحد أملاح الحديدي , وكذلك من إضافة محلول كبريتيد الأمونيوم عديم اللون الى محلول لأحد أملاح الحديدي و كبريتيد الحديدي أسود اللون لا ينحل إجمالا مع المعادن ذات البريق في كتلة واحدة , وهو يرجع بالحموض الممددة مطلقا غاز كبريتيد الهيدروجين وهو يستخدم لتحضير هذا

FeS + H2SO4 = FeSO4 + H2S : الغاز

 $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$ 

#### : FeSO4.7H2O كبريتات الحديدي

تتواجد في الطبيعة على شكل Melanterite or Copperas , كان معروفا منذ القدم واستخدم في صناعة الحبر وفي الطب ومازال يستخدم حتى الآن لهذه الغاية كما يستخدم في تحضير الصباغ الأزرق وكمثبت للون .

يصنع تجاريا من بيريت الحديد حيث يكدس على شكل أكوام معرضة للهواء والرطوبة فتتأكسد و ترشح تدريجيا السوائل التي تحتوي على الحديدي و كبريتات الحديد وحمض الكبريت, هذا المحلول المرشح يتحول الى كبريتات الحديدي بواسطة قطع الحديد الصغيرة (الخردة) وبالبلورة تتشكل موشورات معينية الشكل ذات لون أخضر شاحب مؤلفة من FeSO4.7H2O:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$
  
 $4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$   
 $Fe + H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2H$   
 $2Fe_2(SO_4)_3 + 2H = 2FeSO_4 + H_2SO_4$ 

تصنع كبريتات الحديدي النقية مخبريا بحل الحديد النقي في حمض الكبريت الممدد مع وقايتها من الهواء حيث تنتج بلورات صلبة منحلة في الماء , حيث أن كل m gr من الماء قادرة على حل m gr عند الدرجة m C عند الدرجة m Gr

وبالتسخين تتفكك الى ثاني أكسيد الكبريت وحمض الكبريت بعد أن تخسر ماء التبلور .

## $2 (FeSO_4.7H2O) = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_2 + 13H_2O$

كان يستعمل هذا التفاعل ولفترة محددة في صناعة حمض الكبريت وبتعريضه للهواء تتحول هذه البلورات الى اللون البني وهي مطلوبة أحيانا لصناعة كبريتات الحديدي القلوية Basic Ferric Sulphate إن محاليل كبريتات الحديدي تمتز أكسيد الأزوت مشكلة محلول أسود أو بني مسود , تستخدم هذه الخاصية للكشف عن النترات من خلال اختبار الحلقة البنية وفي تحضير أكسيد الأزوت , إن بلورات كبريتات الحديدي مشابهة لبلورات الأملاح الموافقة لعناصر البيريليوم و المغنيزيوم والزبك و الكادميوم و المنعنيز والكروم والكوبالت والنيكل و كلها تتبلور مع سبع جزيئات ماء , هذه النواتج تعرف بالزاج اكزناخ ومن الممتع ملاحظة أن كبريتات الحديدي والزاج الأبيض هو كبريتات الزبك ومن الممتع ملاحظة أن كبريتات الحديد أو الزنك أو مع خمس جزيئات ماء ولكن بمزج كبريتات النحاس مع كبريتات الحديد أو الزنك أو المغنيزوم يتبلور ملح مشابه للأملاح السابقة ويملك التركيب CusO4.7H2O .

# كبريتات الحديدي و الأمونيوم ( ملح موهر ) " Mohr's Salt '' FeSO4.( NH4 )2SO2.6H2O :

على الرغم من أن كبريتيد الحديدي نادر الوجود في الطبيعة فإن بيريت الحديد شائع جدا حيث يتواجد بشكلين الأول البيريت Pyrite يتبلور على شكل مكعبات ويتأكسد ببطء شديد في الهواء أما الآخر فهو المركزيت Marcasite يتبلور على شكل بلورات معينية الشكل ويتأكسد بسرعة نسبيا وهو مادة صفراء صلبة لها بريق يشبه النحاس ويمكن تحضيرها صناعيا بتسخين الحديد مع كمية زائدة من الكبريت عند درجة الحرارة الحمراء 500°C وعندما تسخن الى الدرجة 700°C تخسر الكبريت و وعندما تسخن في الهواء تحترق الى أكسيد الحديد وأكسيد الكبريت وتستعمل بشكل واسع كمصدر لثاني أكسيد الكبريت والذي يستخدم لصناعة حمض الكبريت , كما يستخدم لصناعة كبريتات الحديدي .

## : Fe2(SO4)3 كبريتات الحديد

يحضر هذا الملح بإضافة حمض الكبريت الى محلول كبريتات الحديدي وبوجود مادة مؤكسدة مثل حمض الآزوت أو الماء الأكسجيني ثم يغلى المزيج حتى يتوقف تشكل راسب أزرق عند إضافة فري سيانيد البوتاسيوم وفق المعادلة:

 $2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2 (SO_4)_3 + 2H_2O_4$ 



وبعد تركيز المحلول وتبريده يتحول الى كتلـة ضاربة الى البياض لها التركيـب Fe( SO4 )3.9H2O وعند تسخينه يتشكل الملح عديم الإماهة , عندما نسخن كبريتات الحديد فإنها تتفكك الى أكسيد الحديد وثلاثي

أكسيد الحديد , هذا التفاعل كان يستخدم عادة لتحضير حمض الكبريت المدخن أو الأوليوم وتشكل كبريتات الحديد عند اتحادها مع كبريتات المعادن القلوية أملاح الشب وأهمها شب الحديد ( SO4)2.24H2O أو NH4Fe(SO4)2.12H2O هذا الملح يستخدم في أعمال التحليل كستاندر لشاردة الحديد الثنائي ويعتبر أنه الملح الوحيد تقريبا الذي يمكن تنقيته بسرعة بواسطة عملية البلورة .

#### : MgSO4 كبريتات المغنيزيوم



تتواجد على شكل MgSO4.H2O بإعادة البلورة وعندما يحل مع الماء وينقى المحلول بإعادة البلورة يتحرر بلورات موشورية الشكل عديمة اللون من كبريتات المغنيزيوم سباعية الهيدرات من الماء البارد

, وعندما تكون درجة الحرارة حوالي  $30^{\circ}$ C يتشكل موشورات أحادية الميل من كبريتات المغنيزيوم سداسية الإماهة . يوجد هيدرات متعددة من كبريتات المغنيزيوم المنحلة , فعند الدرجة  $150^{\circ}$ C يتشكل الملح البلوري أحادي الهيدرات وعند الدرجة  $200^{\circ}$ C يتشكل الملح المغنيزيوم مع تفكك جزئي .

كما تحضر من تسخين الكربونات الطبيعية مع حمض الكبريت الممدد

 $MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + CO_2 + H_2O$ 

خواصها: ملح أبيض متبلور شديد الذوبان في الماء وله بلورات مختلفة حيث يتراوح عدد جزيئات ماء التبلور فيها ما بين 1, 6, 7 وهي تتحول إلى الملح الاندريدي عند تسخينها إلى درجة 200 مئوية.

تشكل كبريتات المغنيزيوم سلسلة من الأملاح المضاعفة مثل موشور MgSO4K2SO4.6H2O حيث يتبلور على شكل موشور أحادي الميل مشابه لـ MgSO4K2SO4.6H2O , وبشكل مشابه لكبريتات الباريوم تتشكل الميل مشابه لـ MgSO4.7H2O , وبشكل مشابه لكبريتات الباريوم تتشكل محلول بارد من بلورات بلورات من أملاح حمض الكبريت في حمض الكبريت وتشكل محلول بارد من بلورات "Epsom و المغنيزيوم بملح إبسوم "gso4.3H2SO" و الماء أو " Epsomite الأنه يتواجد بوفرة في الماء في ربيع إبسوم psomite الدباغة والصباغة وفي عمليات الدباغة والصباغة وفي صناعة الدهانات والصابون وينحل ملح إبسوم في الماء بشكل جيد MgSO4.7H2O من الماء قادرة على حل 10 71 من ملح 200°C .

#### كبريتيد البيزموت Bi2S3 :

يتواجد في الطبيعة على شكل فلز البيزموت البراق "Bismuth Glance" وهو يحضر على شكل راسب بني غامق عندما يمر غاز كبريتيد الهيدروجين من خلال محلول لأحد أملاح البيزموت المحمض بحمض كلور الماء وهو يختلف عن ثلاثي كبريتيد الزرنيخ و الانتموان في عدم إظهاره لخواص حمضية واضحة كما أنه غير قادر على تشكيل محاليل مع هيدروكسيدات و هيدروسلفيدات المعادن القلوية بالإضافة الى أنه لا يرجع الى مركبات ثابتة بكبريتيدات المعادن القلوية .

## : CoS كبريتيد الكوبالت

يتشكل كراسب أسود عند إضافة كبريتيد الأمونيوم الى محلول لأحد أملاح الكوبالت أو من إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين خلال محلول لأحد أملاح الكوبالت الحاوي على ماءات الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم, وعند ترسيبه للمرة الأولى لا يشكل بلورات وهو ينحل في الحموض وبالتسخين يصبح غير منحل و يتبلور بشكل ملائم ومناسب.

# سلسلة عناصر الجدول الدوري / 16 / كبريتات الكوبالت CoSO4.7H2O :

تحضر بحل أحادي أكسيد الكوبالت أو كربونات الكوبالت في حمض الكبريت الممدد يتبلور هذا الملح عند درجة حرارة أقل من  $40^{\circ}$ C مع سبع جزيئات ماء مشكلا بلورات حمراء وردية مشابهة لبلورات FeSO4.7H2O و NiSO4.7H2O وهي تشكل وبسرعة أملاحا مضاعفة مع كبريتات الأمونيوم

2SO4.CoSO4.6H2O بشكل مشابه لكبريتات الأمونيوم والحديدي المضاعفة .

#### : NiS كبريتيد النيكل

يتشكل كبريتيد النيكل على شكل راسب أسود عند إضافة كبريتيد الأمونيوم الى محلول لأحد أملاح النيكل أو بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين خلال محلول لأحد أملاح النيكل الحاوي أيضا على ماءات الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم وهذا الراسب ينحل في الحموض خلال فترة طويلة من الزمن أو بالغلي وهو يتحول بسرعة الى شكل غير منحل في الماء وهو يشابه في هذا كبريتيد الكوبالت إلا أن كبريتيد النيكل يترسب بواسطة كبريتيد الهيدروجين سواء في محلول حمضي أو في محلول قلوي وهو غير منحل في الحموض .

#### : NiSO4.7H2O كبريتات النيكل

عند إضافة أكسيد النيكل أو كربوناته الى حمض الكبريت الممدد وتبخير المحلول الناتج تتحرر بلورات خضراء من كبريتات النيكل سباعية الإماهة و المشابهة لكبريتات الحديدي و المغنيزيوم الموافقة , وهي من أفضل أملاح النيكل المعروفة وتتحل بسهولة في الماء , تتحد مع غاز النشادر لتكون مركب أزرق قاتم غير ثابت مشابه للمركبات المماثلة له مثل كبريتات النحاس , كما تشكل مركب ثابت مع كبريتات الأمونيوم هو ملح كبريتات النيكل و الأمونيوم المضاعفة ( NH4 )

SO4.NiSO4.6H2O المشابهة لكبريتات الأمونيوم والحديدي المضاعفة والتي تستعمل بشكل واسع في الطلي بواسطة النيكل.

#### ثنائي كبريتيد الكربون:

هو سائل سام لا لون له رائحته تشبه رائحة الإيتر إذا كان نقيا, يتأثر بالضوء حيث يصبح أصفر اللون وتصبح رائحته قوية و غير مقبولة.

ينقل كبريتيد الكربون التيار الكهربائي ولذلك يجب عند استحصاله وصل جميع المعدات إلى الأرض, و هو يستعمل في صناعة عجينة الورق و الحرير و في صناعة الكسانتوجينيات ( المادة المعومة ) وهو مادة لاستخلاص الزيت الموجود في فضلات الزيتون بعد عصره, ويستخدم في صناعة الخيوط الصناعية و الصفائح البلاستيكية وفي الصناعات الحديدية.

يستحصل ثنائي كبريتيد الكربون من عنصريه وفق المعادلة التالية:

$$C + S_2 = CS_2$$

ويميز ثلاث طرق للتحضير:

- من الكبريت و الكربون في معوجة مسخنة خارجيا .
- من الكبريت والكربون في فرن مسخن داخليا بالكهرباء .
- من الكبربت و المبتان عند درجة °C وفق المعادلة:

## $CH_4 + 4S = CS_2 + H_2S$

وتطبق الطريقتان الثانية و الثالثة في الدول التي تملك طاقة كهربائية رخيصة , أما الطريقة الأولى فتطبق في أغلب دول العالم , وتستخدم المواد الأولية بشكلها النقي .

## ثنائي كبريت السيلكون SiS2:

الصفات الفيزيائية: اللون رمادي أو أبيض, القوام: صلب بلوري, درجة الانصهار °C وعندها يتفكك , أما درجة الغليان °C 1250 داكثافة 2000 Kg/m3 .

## أهم خامات الكبريت في الطبيعة انهيدريت

التركيب الكيميائي: كبريتات الكالسيوم , النظام البلوري : معيني مستقيم الشكل الخارجي: عادة يكون على شكل كتل ليفية متراصة ، تتكسر إلى مكعبات صغيرة ذات لون أبيض و رمادي وأحمر , الخواص الطبيعية: متوسط الصلابة ( 3-5.2)

ثقيل الوزن ، ذو انفصام تام شفاف ونصف شفاف ، مع بريق زجاجي إلى لؤلؤي ، مخدشه أبيض اللون ، يتحول إلى جبس عند إضافة الماء إليه.

البيئة: الصخور الرسوبية ذات الترسيب الكيميائي الناتجة عن تبخر المياه ذات الملوحة العالية كذلك ينتج عن تجفيف الجبس في رواسب المتبرخات المتحولة.

استعمالاته: يستخدم لإنتاج حمض الكبريت ، وكذلك كأحجار الزخرفة.

تواجده: موجود في ظفار في عمان بالقرب من ثمريت متزامناً مع الجبس ، والجبس يتحول إلى الانهدريت عند تسخينه إلى درجة  $^{\circ}$ C .

#### باریت

التركيب الكيميائي: كبريتات الباريوم , النظام البلوري : معيني مستقيم .

الشكل الخارجي: بلورات صفائحية ، متراصة ، حبيبية مصمته ، أو كتل ترابية غالبا بيضاء ، عديمة اللون، صفراء ، حمراء وبعض الأحيان تكون سوداء نتيجة لاحتوائها على مادة قارية , الخواص الطبيعية : متوسط الصلابة ( 2.5–3.5 ) ثقيل جدا ، قابل للكسر ، يوجد فيه الانفصام التام ، شبه شفاف إلى شفاف مع بريق زجاجي ، مخدشه ابيض . البيئة: معدن شائع في العروق الحرمائية ذات درجات الحرارة المتوسطة والمنخفضة، مصاحبا لكبريتدات الرصاص و الانتيموان كما يوجد أيضا على شكل عدسات وتجاويف في الصخور الجيرية و الدولوميتية و أيضا يترسب عند العيون المائية الحارة .

استعمالاته: خام مهم للباريوم ، الذي يستعمل كطين في حفر الآبار ، في صناعات الورق و المطاط ، وفي صناعة الأصباغ البيضاء .

تواجده: يتواجد في معظم الصخور الكلسية خاصة في التجاويف والعدسات والعروق وكذلك يتواجد مرافقا لبعض رواسب الكبريتدات المصمتة.

#### سيليستيت

التركيب الكيميائي: كبريتات السترونتيوم, نظام البلوري: معيني, الشكل الخارجي : بلورات منشورية أو صفائحية الشكل شعاعية ، أو متوازنة ، مصمتة حبيبية ، وعلى شكل تجمعات متصلبة ، يكون عديم اللون أحمر، أبيض ، حليبي أزرق فاتح ، أو

أصفر, الخواص الطبيعية: صلابته متوسطة ( 3.5-3) ثقيل الوزن ، قابل للكسر، انفصام تام شبه شفاف إلى شفاف مع بريق زجاجي أو لؤلؤي يشابه معدن الباريت في صفاته ما عدا الوزن النوعي.

البيئة: يتكون في نفس البيئة التي تتكون فيها الأملاح الأخرى مثل الجبس و الانهيدريت ، وملح الطعام ، وصخور الحجر الجيري , قد يترسب مباشرة من مياه البحر الجوفية أو من المحاليل الحرمائية. معدن مألوف وجوده في العروق الحرمائية ذات الدرجات الحرارية المنخفضة والمتوسطة .

استعمالاته: يعتبر من أهم خامات معدن السترونتيوم والذي يستعمل في عمل المفرقعات الاستعراضية والمتفجرات, كما يستعمل أيضا في الصناعات النووية وفي صناعة المطاط و الأصباغ والبطاريات وفي تتقية البنجر.

تواجده: يتواجد بكميات قليلة تملأ الفجوات في الصخور الجيرية و كميات ثانوية تملأ الفجوات في الصخور البركانية ويرافقه معدن الكالسيت.

#### ابسومیت

التركيب الكيميائي: MgSO4.7H2O , نظام البلورة: معيني , بنيتها ليفية البلورات الطبيعية نادرة , يمكن إنتاجها صناعيا , الأشكال عادة كتل عنقودية مغطاة بقشرة صلدة مع تركيب ليفي (SG 1.7) القساوة :2.2-2 , التشقق واحد تام التكسر محاري , اللون والشفافية : بدون لون إلى أبيض شفاف إلى نصف شفاف لون المسحوق أبيض اللمعان زجاجي , صفات التمييز : البنية الليفية , ينحل بسهولة في الماء , طعم مر ويوجد عادة ككثل مغطاة بقشرة صلدة على جدران الكهوف أو المناجم العاملة .

#### الكبريت والنفط

النفط: هو عبارة عن سائل زيتي القوام يمكن أن يكون قاتم أو فاتح اللون, له رائحة كريهة إذا احتوى كمية كبيرة من الكبريت أو الآزوت أو كلاهما معا, لزج و كثافته أقل من كثافة الماء (أخف من الماء) تختلف كثافته باختلاف نوعه (خفيف, متوسط, ثقيل) وهو يتألف من مزيج معقد من الهيدروكربونات والمركبات

العضوية الكبريتية و الآزوتية و الأكسيجينية إضافة لبعض العناصر المعدنية وله حرارة احتراق كبيرة , وتوجد هذه الهيدروكربونات إما بالحالة الغازية أو السائلة أو الصلبة وبنسب متفاوتة .

أما الهيدروكربونات الداخلة في تركيب النفط فهي البارافينات و النفتينات و العطريات وتوجد الأوليفينات بكميات قليلة في تركيب النفط, ويصنف النفط بأشكال و تصانيف عديدة فيصنف مثلا حسب محتوى الكبريت إلى:

- منخفض الكبريت: حيث تكون النسبة المئوية للكبريت لا تتجاوز % 0.5 .
  - متوسط محتوى الكبريت: حيث تتراوح نسبته بين %0.5 إلى %1.
    - كبريتي :وتتراوح نسبة الكبريت فيه بين 1% إلى 3%.
  - ذو محتوى مرتفع من الكبريت: وتكون نسبة الكبريت فيه أكثر من %3.

## المركبات الكبريتية في النفط:

نلاحظ ازدياد نسبة الكبريت في النفط الذي يحوي نسبة مرتفعة من الراتنجات و الاسفاتينات فإذا كانت نسبة الكبريت %6 فهذا يوافق كثافة مرتفعة وبالتالي محتوى مرتفع من الاسفلتين و الراتنجات و قابلية كبيرة للتكويك .

تتركز المركبات الكبريتية بشكل أساسي في البواقي النفطية أو في القطفات النفطية مرتفعة مجال الغليان علما أن المركبات الكبريتية هي مركبات ذات درجات غليان مرتفعة ( وزن جزيئي كبير ) . يوجد الكبريت في النفط بأشكال مختلفة , فإما أن يوجد بشكل كبريت حر S أو على شكل مركبات كبريتية

مركبتان H-S-R , غاز كبريتيد الهيدروجين H2S , سولفيد R-S-R , مركبتان H2S , سولفيد تنائى السولفيد R-S-R , تيوفن , تيوفان .

يمكن تقسيم هذه المركبات الكبريتية إلى عدة مجموعات:

• المجموعة الأولى: كبريتيد الهيدروجين والمركبتان: وتتميز هذه المجموعة بخواص حمضية أي أنها تسبب التآكل.

المجموعة الثانية : السولفيدات و ثنائي السولفيدات : وهي مركبات متعادلة في الدرجات العادية من الحرارة وهذه المركبات قليلة الثبات كيميائيا أي أنه عند تسخينها إلى درجة حرارة  $^{\circ}$ 130-160 فإنها تبدأ بالتفكك لتشكل المركبتان وغاز H2S .

• المجموعة الثالثة: التيوفن و التيوفان: وهي مركبات ثابتة حراريا.

يتواجد الكبريت الحر في النفط بحيث يترسب أثناء تخزين النفط على شكل مواد لا بلورية , إن وجود الكبريت ومركباته في النفط ومشتقاته أمر غير مرغوب به لأنه يخفض من جودة المشتقات النفطية (يخفض من عدد الأوكتان) كما أن يسبب التآكل , و عدد الأوكتان في الوقود المعياري بحيث تكون خصائص مقاومة الطرق للوقود المدروس مماثلة لخصائص مقاومة الطرق للوقود المعياري .

أما الطرق فهو: هو انفجار يتميز بتسارع عنيف في معدل الاحتراق ويكون مصحوبا بسرعة صدم عنيفة جدا ضمن الاسطوانة وارتفاع هائل في الضغط ودرجة الحرارة حيث تكون سرعة انتشار اللهب مساوية m/s مساوية عيدن أن السرعة في الحالة الطبيعية تبلغ 30 m/s لذلك تتكون موجة صدمية وتظهر في المحرك على شكل رنين أو قرقعة وانفلات دخاني .

والطريقة الشائعة لتتقية المشتقات النفطية من الكبريت هي التتقية الهيدروجينية حيث تتفكك المركبات الكبريتية ويتحرر الكبريت على شكل H2S الذي يعطي الكبريت حسب كلاوس ويستفاد من الكبريت الناتج في صناعة حمض الكبريت وغيرها من الصناعات .

ويلاحظ أن غاز كبريتيد الهيدروجين لا يوجد في النفط الخام ولكنه يتشكل أثناء عمليات المعالجة ولهذا الغاز رائحة كريهة تشبه رائحة البيض الفاسد والتعرض له بشكل مستمر يسبب أمراض, والتركيز المسموح به لغاز H2S يجب أن لا يتجاوز 10mg/m³ والتعرض له بنسب أقل يسبب ألما في الرأس وغثيان و إقياء لذلك ينصح العاملون في المصافى والمصانع النفطية بشرب الحليب, والمركبتان أيضا له رائحة

كريهة ولكنها أشد من رائحة H2S ويمكن أن نشعر بوجود المركبتان بتركيز 0.000 الله المنافات الغازية للاستدلال على تسرب الغاز ويمكن تخفيض رائحته بازدياد الوزن الجزيئي ,أما السولفيد وثنائي السولفيد فإن لها رائحة كريهة أيضا ولكنها أقل من رائحة المركبتانات .

## الكبريت والكيمياء التحليلية

تلعب شوارد الكبريت دورا هاما في الكيمياء التحليلية , فنلاحظ مثلا أن الفئة التحليلية الأولى للشرسبات ( فئة الغازات الطيارة ) تحتوي على شاردة الثيو كبريتات 203-503 وشاردة الكبريتيت 203-503 وقد سميت هذه الفئة من الشرسبات بفئة الغازات الطيارة لأن تفاعلها مع الحموض يعطي غازات طيارة فمثلا تفاعل ثيو الكبريتات و الكبريتيت مع الحموض يعطي غاز SO2 وهذه الفئة ليس لها كاشف ولكن يتم ترسيب شواردها في وسط معتدل أو قلوي , فإذا أخذنا ورقة ترشيح مبللة بخلات الرصاص و ماءات الأمونيوم ووضعناها على فوهة أنبوب يحتوي Na2S وحمض كلور الماء وذلك في حمام مائي فإن انقلاب لون الورقة إلى اللون البني يؤكد وجود شاردة الكبريت التي شكلت كبريتيد الرصاص على الورقة إلى اللون البني يؤكد .

وهناك تجربة أخرى: نضع في أنبوب محلول برمنغنات ونضيف له محلول شاردة الكبريت فيزول لون البرمنغنات بسبب حدوث تفاعلات أكسدة وإرجاع حيث تتأكسد شاردة الكبريت إلى الكبريت الحر ولو أن تركيز الكبريت كبير فسوف يتشكل في قعر الأنبوب راسب أصفر من زهر الكبريت. وأيضا نجد أن الفئة التحليلية الثانية للشرسبات تضم شوارد الكبريتات 2-SO4 وكاشف هذه الفئة هو خلات الباريوم والرواسب هي شرسبات الباريوم والوسط المناسب للترسيب هو حمضي ضعيف حيث الد PH يتراوح بين 6 – 5 لأن رواسب الباريوم تتحل في الوسط الحمضي القوي , فإذا وضعنا في أنبوب اختبار محلول لشوارد الكبريتات مع خلات الباريوم مثلا يتشكل راسب أبيض معلق من كبريتات الباريوم ويجب الانتباه إلى أن شوارد الفوسفات التي تقع أيضا في هذه الفئة تشكل مع خلات الباريوم راسب أبيض معلق أيضا من

فوسفات الباريوم وللتمييز بين كبريتات الباريوم وفوسفات الباريوم نجد أن الأول ينحل بالحموض بينما الثاني أي فوسفات الباريوم لا ينحل بالحموض .

إن شوارد الكبريت تلعب دور كاشف أيضا فمثلا كاشف الفئة التحليلية الثانية H2S و H2S التي تضم فصيلتي الزرنيخ والنحاس هي شوارد الكبريت الآتية من H2S و H2S ويتم الترسيب في وسط حمضي قوي H2S أي تركيز شوارد الهيدرونيوم H2S و H2S و

ترسب هذه الفئة على شكل كباريت مثل Sb2S3, Sb2S5 ذي اللون الأصفر البرتقالي و SnS2, AS2S5 ذات اللون الأصفر الليموني, SnS2 ذي اللون الأصفر الليموني, والرواسب السابقة هي الأصفر الباهت, SnS ذي اللون الأسمر بلون الشوكولا, والرواسب السابقة هي لشوارد فصيلة الزرنيخ, أما رواسب فصيلة النحاس فهي Bi2S3 وهو ذو لون بني مسود, CdS ذي اللون الأصفر الليموني, CuS, CuS وهي رواسب سوداء اللون.

تمتاز كباريت فصيلة النحاس بجداءات انحلال أصغر نسبيا من جداءات انحلال كباريت فصيلة الزرنيخ ولا تؤثر الحموضة كثيرا على بنية وشكل رواسب كباريت فصيلة النحاس كما هو الحال في كباريت فصيلة الزرنيخ علما أن كباريت فصيلة النحاس لا تتحل في ماءات المعادن القلوية ولا في كباريت المعادن القلوية ولا في متعدد كبريت الأمونيوم وبذلك يمكننا التمييز بين شوارد فصيلة النحاس و شوارد فصيلة الزرنيخ .

يمكن ترسيب كباريت فصيلة النحاس في الوسط الضعيف الحموضة وفي الوسط القلوي لأن الحموضة لا تؤثر على بنية وشكل الرواسب كما ذكرنا ولكن يمنع إجراء الترسيب في هذا الوسط وجود الفئة الرابعة التي تترسب ترسيبا مشتركا معها في الوسط القلوي , ولذلك يتم ترسيب شوارد الفئة الثانية في وسط حمضي قوي حيث يؤمن هذا الوسط تركيز من شوارد الكبريت كافية لترسيب شوارد الفئة الثانية وغير كافية لترسيب شوارد الفئة الرابعة , بالإضافة إلى أن الوسط الحمضي القوي يؤدي إلى تحرير

الشرجبات من معقداتها حيث توجد شوارد هذه الفئة في الوسط القلوي والمعتدل على شكل شرسبات أكسيجينية والوسط الحمضي يؤمن تحرير هذه الشوارد, كما أن هذا الوسط الحمضي القوي يؤدي إلى تعديل قلوية الوسط حيث أن PH محلول كبريتيد الصوديوم يبلغ أكثر من 13.

شوارد الفئة التحليلية الرابعة الشرجبات تترسب في وسط محلول موقي أمونيومي شوارد الفئة التحليلية الرابعة الشرجبات تترسب في وسط محلول موقي أمونيومي ZnS حي PH = 9.5 – 10 الكاشف PH = 9.5 – 10 وذلك على شكل كباريت MnS, واسب اللون الأبيض MnS, ذو اللون الوردي بلون الجلد و CoS, NiS وهي رواسب سوداء .

## الكبريت و الأصبغة

يمكن أن نعتبر أي مادة أنها مادة صباغية إذا توفرت فيها الشروط التالية:

- يجب أن يكون لها لون محدد ومستقر .
- يجب أن تكون قادرة على صباغة النسيج بطريقة مباشرة أو غير مباشرة .
- عندما تثبت على النسيج يجب أن لا تكون سريعة الزوال بمعنى أنها يجب أن تكون ثابتة اللون تجاه الضوء ويجب أن تكون مقاومة لمفعول تأثير الماء و إلى حد ما إلى تأثير الحموض المخففة والقلويات وخاصة الأخيرة وذلك بسبب الطبيعة القلوية لصودا الغسيل.

لقد عرف العديد من الأصبغة الطبيعية منذ القديم وقد تم الحصول عليها من مصادر حيوانية ونباتية أما الأصبغة اليوم فهي أصبغة صناعية ومحضرة من مركبات عضوية عطرية , والمصدر الوحيد والرئيسي والذي ما يزال حتى الآن هو قار ( قطران ) الفحم الحجري Coal Tar.

## ومن الأصبغة أصبغة الكبريت Sulphur Dyes ومن

تحضر أصبغة الكبريت بتسخين مركبات عضوية متعددة مثل الأمينات و أمينو فينولات ونترو فينولات مع بولي سلفيد الصوديوم . أصبغة الكبريت تكون مواد صلبة ملونة غير ذوابة في الماء والأحماض ولكنها ذوابة في المحاليل القلوية الباردة لسلفيد الصوديوم , والتي ترجع فيها الأصبغة إلى مركبات leuco , يغمس القطن ومن ثم

يعرض للهواء حيث يتأكسد مركب الـ leuco إلى صباغ , قد تتأثر الأكسدة كذلك بالغمر في حمام دافئ من ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة , أصبغة الكبريت لها بنى وتراكيب معقدة و العديد منها غير معروف أو غير موثوق و أصبغة الكبريت المستعملة بشكل واسع هي الأصبغة اللازمة لصباغة النسيج والقماش الكاكي khaki حيث يحضر هذا الصباغ بتسخين بارا فينيلين ثنائي أمين وبارا أمينو اسيتاناليد والكبريت مع أو بدون البنزيدين benzidine ومن ثم تسخين المنتج بسلفيد الصوديوم

## تقدير الكبريتات

تقدر الكبريتات في الماء بإحدى الطريقتين التاليتين: الطريقة الوزنية, طريقة قياس العكر.

## أولا الطريقة الوزنية:

المبدأ: تشكل شاردة الكبريتات راسبا مع شاردة الباريوم وبوزن هذا الراسب يمكن الاستدلال على كمية الكبريتات.

الأجهزة و الكواشف: مرمدة كهربائية بمكن تثبيت درجة حرارتها على 800°C.

ورق ترشيح عديم الرماد , محلول كلور الباريوم %10 , محلول حمض كلور الماء % 18 , محلول مزيج من نترات الفضة وحمض الآزوت ويحضر هذا المحلول بحل 8.5gr من نترات الفضة في 8ml من حمض الآزوت المركز ويمدد حتى 900ml بالماء المقطر .

إعداد العينة : ترشح العينة للتخلص من أية مواد معلقة وتحفظ في مكان بارد وذلك لتفادي احتمال إرجاع الكبريتات بتأثير الجراثيم .

طريقة القياس: نأخذ في بيشر عينة مقدارها 50ml أو كمية أقل أو أكثر شرط التمديد أو التجفيف حتى 50mgr بحيث تحتوي هذه الأخيذة على حوالي 50mgr من شاردة الكبريتات يضاف إليها حوالي 150ml من الماء المقطر و 2ml من حمض كلور الماء %18, يغلي المحلول ويضاف إليه ببطء مع التحريك كمية من محلول كلور الباريوم الساخن يزيد قليلا عن مقدار الكبريتات (يكفى عادة إضافة حوالي

10ml من محلول كلور الباريوم) نحافظ على درجة الحرارة المحلول لمدة ساعتين عند  $80-90^{\circ}C$  مع التحريك من حين لآخر, بعد ذلك ترشح العينة ويغسل الراسب بالماء المقطر حتى تغدو الرشاحة خالية من شاردة الكلور عند اختبارها بالمحلول المزيج من نترات الفضة وحمض الآزوت تنقل ورقة الترشيح بما عليها من راسب إلى جفنة خزفية مجففة وموزونة بدقة وتوضع في الفرن ( المرمدة ) وتحرق عند الدرجة  $800^{\circ}C$ 

#### الحساب:

الكبريتات mg/L = وزن كبريتات الباريوم (mgr) \* 0.412 \* (1000/حجم الأخيذة (ml) ملحظة : راسب كبريتات الباريوم يأخذ معه مادة الحديد الثلاثي القيمة الاتحادية لذلك يجب إرجاع الحديد الثلاثي إلى الحديد الثنائي قبل القياس .

#### ثانيا: طريقة قياس العكر:

المبدأ: تعتمد هذه الطريقة على مقارنة العكر الناتج عند إضافة كلور الباريوم إلى عينة الماء المفحوصة مع العكر الناتج في سلسلة عيارية تحتوي مقادير معلومة ومتدرجة من الكبريتات .

الكواشف والمحاليل: محلول كلور الباريوم 0.2 نظامي يحضر بحل 2.44gr من كلور الباريوم ثنائي الماء ويضاف BaCl2.2H2O في مقدار مناسب من الماء ويضاف من حمض كلور الماء المركز ويكمل المحلول حتى 1000ml بالماء المقطر كل 1ml من هذا المحلول يرسب 9.6 mgr من الكبريتات .

محلول حمض الكبريت 0.001 نظامي , كل 1ml من هذا المحلول يعادل 0.048mgr من شاردة الكبريتات .

طریقة القیاس: تحضر سلسلة عیاریة من محلول حمض الکبریت 0.001 نظامی کما یلی:

6	5	4	3	2	1	الكواشف
4	3	2	1. 5	1	0. 5	حمض الكبريت 0.001N ) ml )

0	1	2	2. 5	3	3. 5	ماء مقطر ( ml )
48	36	24	18	12	6	mg/ml SO4 -2 ما يعادل
2	2	2	2	2	2	محلول كلور الباريوم 0.2N (ml)

تمزج المحاليل وينتظر حوالي 10 دقائق ثم يقارن العكر في أنابيب السلسلة العيارية مع العكر الناتج في أنبوب الماء المفحوص الذي حضر بأخذ 4ml من محلول كلور الباريوم 0.2 نظامي .

## تقدير كبريتيد الهيدروجين وأملاحه

المبدأ: تعتمد هذه الطريقة على تشكيل مركب كبريت الكادميوم الذي يحل في محلول يود معاير, ثم تعاير الزيادة من اليود بالثيو كبريتات بما أن كبريتيد الهيدروجين (و الكبريتيدات) في الماء غير ثابت لذلك تؤخذ عينة خاصة وتحفظ بإضافة 10ml-6 من محلول خلات الكادميوم أو 12ml-1 من محلول هيدروكسيد الصوديوم %50 كما ويجب أن يملأ وعاء العينة حتى السدادة بحيث لا تبقى في الوعاء فقاعات هوائية قدر الإمكان.

الكواشف والمحاليل: حمض كلور الماء الممدد 9: 1 حيث يضاف 900ml ماء مقطر إلى 100ml من حمض كلور الماء المركز.

محلول خلات الكادميوم %10: يمكن استعمال خلات الرصاص بدلا من خلات الكادميوم .

محلول ثيو كبريتات الصوديوم Na2S2O3.5H2O بتركيز 0.05N .

محلول اليود 0.05N , محلول النشاء %0.5 .

طريقة القياس: 1) التقدير الابتدائي: في الحالات التي لم تحفظ فيها العينات (عندما يكون الزمن بين أخذ العينة وإجراء التحليل ليس كبيرا) أو حفظت بإضافة الصود الكاوي فقط ينصح بإجراء التقدير الأولي.

من أجل ذلك يحمض 20ml من العينة بحمض كلور الماء ثم يضاف كميات قليلة من محلول المعايرة اليودي حتى ظهور اللون الأصفر , ثم تعاير الزيادة من اليود بمحلول ثيو كبريتات الصوديوم , أما إذا كانت العينة قد حفظت بإضافة خلات الكادميوم فإن التقدير الأولي للكبريتيدات غير ممكن , في هذه الحالة يجري التحليل على كامل عينة الماء المأخوذة ابتداء من ترشيحها .

2) التقدير الدقيق :يؤخذ من ماء العينة كمية تحتوي على (2-5) من كبريتيد الهيدروجين أو أملاحه , يضاف كمية زائدة من محلول خلات الكادميوم وتترك للراحة حتى يتجمع كل الراسب في مقر الوعاء ثم يرشح ويغسل تماما بالماء الساخن , توضع المرشحة مع الراسب في حوجلة مخروطية (أرلنماير) الذي أجري فيه الترسيب ثم يصب فيه (3-50) من محلول اليود ويحمض السائل ب(3-50) من محلول اليود ويحمض السائل ب(3-50) من حمض كلور الماء بعد أن تمهك المرشحة تماما بقضيب زجاجي تعاير الزيادة من اليود بمحلول تيو كبريتات الصوديوم

عند أجراء العمل تؤخذ كمية من محلول اليود بحيث يصرف على المعايرة العكسية من محلول ثيو كبريتات الصوديوم أقل من نصف محلول اليود , إذا بينت نتيجة التقدير الأولي أن كمية الكبريتيدات أقل من 5mgr/L فيؤخذ للمعايرة محلولان 0.01N من اليود و ثيو كبريتات الصوديوم .

الحساب: تحسب كمية كبريتيد الهيدروجين وكذلك شوارد الكبريت  $S^{-2}$  و الهيدرو كباريت  $HS^{-1}$  محسوبة ك HS مصوبة ك

 $(V_1*k_1 - V_2*k_2)*100*0.85/V = H_2S(mgr/lit)$ 

حيث V1: حجم محلول اليود المستعمل مقدرا بالميلي .

· V2 : حجم محلول اليود المستعمل مقدرا بالميلي .

V : حجم الأخيذة .

K1: معامل تصحيح لتركيز محلول اليود ( فاكتور ) .

: K2 : معامل تصحيح لتركيز محلول ثيو كبريتات الصوديوم .

#### التخثير Coagulation

التخثير هو عملية تشكيل خثرة من المواد المعلقة الموجودة في المياه, نتيجة هذه العملية يزداد حجم المواد المعلقة فتترسب بسهولة, وبما أن معظم عمليات المعالجة تتطلب تغذية بماء شفاف وعديم اللون لذلك فإن هذه العملية تكون هي العملية الأولى في أكثر محطات المعالجة.

## وتعتمد درجة التخثير على:

- تواتر تصادم الخثيرات الصغيرة مع بعضها .
- ميل هذه الخثيرات للالتصاق ببعضها لدى تصادمها, تواتر التصادم يمكن التحكم به عن طريق التحكم بسرعة الخلط أما التصاق الخثيرات فيمكن تحسينه عن طريق إضافة عوامل التخثير Coagulants.

عوامل التخثير هي مواد كيميائية تقوم بدور أو أكثر من الأدوار التالية:

- 1) تعديل قوى التنافر حول المواد المعلقة مما يتيح المجال لقوى فان دير فالس لأن تعمل على جذب الجزيئات إلى بعضها وتصادمها .
- 2) ترسيب الخثرات الملتصقة مثل هيدروكسيدات المعادن وهذه الخثرات تصطاد في طريقها المواد المعلقة والمسببة للون.
- 3) عمل جسور بين المواد المعلقة وذلك باستخدام بوليميرات طبيعية أو صنعية ذات سلاسل طويلة وأوزان جزيئية كبيرة , يعتقد أن هذه البوليميرات تؤثر عن طريق الامتصاص وأن هذا الأثر الجسري يلتقط الجزيئات التي لم يستطع البند 1 و 2 ترسيبها , وكذلك فهي تدعم الخثرات المتشكلة نتيجة البندين السابقين .

## المواد الكيميائية المستخدمة في التخثير:

إن أكثر المواد المستخدمة في التخثير هي كبريتات الألمنيوم و كبريتات الحديد و كبريتات الحديدي , هذه العوامل ذات طبيعة حمضية وهي تتفاعل مع المواد القلوية الطبيعية أو المضافة لتشكيل كبريتات كالسيوم أو مغنيزيوم أو صوديوم بالإضافة إلى راسب جلاتيني , يفترض أن يكون الراسب متشكل من هيدروكسيدات ولكنه في الواقع ذو تركيبة معقدة ومختلفة . معظم الجزيئات شبه الغروية المسببة للعكارة واللون تحمل

شحنة سالبة بينما تحمل الهيدروكسيدات المعدنية المتشكلة شحنات موجبة . التخثير بأملاح الألمنيوم والحديد يشتمل على تعديل الشحنات السالبة للجزيئات واصطيادها ميكانيكيا .

لكل عامل تخثير مجال PH أمثل يؤثر عنده ومن المفضل ضبط قيمة PH بحيث تؤمن ترسبا أعظميا أو انحلالية دنيا للخثرات . قيمة الـ PH في الواقع لا تتعلق فقط بنوع عامل التخثير وإنما أيضا بالأملاح التي يحتويها الماء , فمثلا أفضل قيمة PH عند استخدام الشبة كعامل تخثير هي حوالي 5.5 بالنسبة للمياه ذات المحتوى الصلب المنخفض , ولكنه بالنسبة للمياه الطبيعية فإن قيمة الـ PH أعلى من ذلك وتتراوح بين 7.8 – 5.7 ومجال الـ PH بالنسبة لعوامل التخثير الحديدية هو عادة أكبر من 8.4 , عند إضافة أملاح الألمنيوم أو الحديد إلى الماء فإن قيمة الـ PH الضروري إضافة بعض القلويات مثل الصود الكاوي أو كربونات الصوديوم أو الكلس لرفع قيمة الـ PH إلى المستوى الأمثل .

درجة حرارة الماء تؤثر أيضا على عملية التخثير , فعند درجات قريبة من نقطة التجمد يجب زيادة المزج وزيادة كميات عوامل التخثير .

بشكل عام هناك ثلاثة عوامل تتضافر لتحقيق تخثير ناجح هي:

- 1) وجود كمية دنيا من شوارد الألمنيوم أو الحديد لتشكيل اللبادة غير المنحلة .
  - 2) وجود شاردة سالبة قوية مثل الكبريتات أو الكلوريد .
    - 3) ضبط قيمة الـ PH ضمن مجال محدد .

في الحقيقة ليس من الممكن اعتمادا على تحليل عينة من الماء اختيار عامل التخثير الأمثل وتحديد الكميات المطلوبة ومجال الـ PH الأمثل للعملية . للحصول على تخثير جيد يجب القيام بتجارب مخبرية باستخدام عوامل تخثير مختلفة و بتراكيز مختلفة وعند قيم PH مختلفة كما يجب استخدام آلات خلط مخبرية لتأمين شروط اختبار متجانسة .

: Al 2 (SO4) 3 الشب – كبريتات الألمنيوم

إن مصطلح الشب أو الشبة يعني مزيج من كبريتات معدن ثلاثي التكافؤ مثل الألمنيوم و كبريتات معدن أحادي التكافؤ مثل البوتاسيوم أو النشادر ولكن عندما تذكر كلمة شب Alum في معالجة المياه فإننا نعني بها كبريتات الألمنيوم.

إن كبريتات الألمنيوم هي أكثر عوامل التخثير استعمالا وهي تتفاعل لدى إضافتها إلى الماء مع القلويات الطبيعية أو المضافة كما يلي:

Al2(SO4)3 + 3 Ca(HCO3) = 2Al(OH)3 + 3 CaSO4 + 6 CO2 Al2(SO4)3 + 3Na2CO3 + H2O = 2Al(OH)3 + 3 Na2SO4 + 3CO2Al2(SO4)3 + 3Ca(OH)2 = 2Al(OH)3 + 3 CaSO4

ولتخثير المواد المعلقة بواسطة كبريتات الألمنيوم يتم استخدام 35 gr/m³ منها مع كمية كافية من القلوي بحيث تصبح قيمة الـ PH بعد الإضافة 7-6.7 أما إذا كانت قلوية الماء ومحتواه من ثاني أكسيد الكربون ( بحيث لا تنخفض قيمة الـ PH بعد إضافة كبريتات الألمنيوم إلى 7-5.7 أو أقل من ذلك ) فإنه يجب استخدام كميات إضافية من كبريتات الألمنيوم , أما بالنسبة للمحطات الكبيرة حيث تصبح كلفة كبريتات الألمنيوم كبيرة فإنه قد يكون من الاقتصادي خفض قيمة الـ PH بواسطة حمض الكبربت .

#### : FeSO4.7H2O Ferrous sulfate كبريتات الحديدي

القاوية الطبيعية لمعظم مصادر المياه ليست كافية لكي يتم التفاعل مع كبريتات الحديدي لتشكيل لبادة هيدروكسيد الحديد المرغوبة لذلك يجب إضافة قلويات مثل الكلس أو غيره لإحداث هذه النتيجة , التفاعل الأول مع الكلس يعطي هيدروكسيد الحديدي :

## $FeSO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2 + CaSO_4$

ولتخثير المواد المعلقة بكبريتات الحديدي نستخدم  $50~{\rm gr/m^3}$  منها مع إضافة مادة قلوية كافية لجعل قيمة الـ PH أكبر من 9 , هنا في العادة يستخدم جهاز لإضافة

الكلور اللازم لأكسدة الحديد ثنائي التكافؤ إلى الحديد ثلاثي التكافؤ, لا يمكن تحديد كمية الكلور اللازمة بالضبط لأن ذلك يتعلق بمحتوى الماء من الأكسجين وعلى درجة حرارة الماء الخام وعلى تلوث الماء بالمتعضيات الدقيقة والمواد العضوية.

#### : Fe2(SO4)3 Ferric sulfate كبريتات الحديد

تتفاعل كبريتات الحديد أيضا مع القلويات لتشكل هيدروكسيد الحديد المترسب, وبما أن الحديد موجود أصلا في حالة الأكسدة الثلاثية لذلك ليس هناك حاجة إلى الأكسجين المنحل أو الكلور من أجل الأكسدة والتفاعلات التي يمكن أن تتم:

 $Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 2Fe(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$  $Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 = 2Fe(OH)_3 + CaSO_4$ 

ولتخثير المواد المعلقة بكبريتات الحديد نستخدم 35 gr/m³ منها مع إضافة مادة قلوية كافية لجعل قيمة الـ PH أكبر من 9 .

وهناك مواد كيميائية أخرى تستخدم في التخثير مثل الغضار Clays وبولي الكتروليتات Polyelectrolytes والقلويات مثل هيدروكسيد الكالسيوم و هيدروكسيد الصوديوم و كربونات الصوديوم وغيرها .

#### السلفنة

السلفنة هو التفاعل الذي يتم به استبدال ذرة الهيدروجين في النواة العطرية بوظيفة السلفو SO<sub>3</sub>H وتتشكل نتيجة ذلك حموض السلفو .

حموض السلفو العطرية تتحل في الماء بشكل جيد حتى أن انحلالية بعضها كبيرة إلى درجة أنه لا يمكن استخلاصها من محاليلها المائية , وتعتبر حموض السلفو حموضا قوية حتى أنها تستطيع إزاحة حمض كلور الماء من أملاحه بسهولة , وعند تعديل حموض السلفو بالقلويات نحصل على الأملاح الموافقة ومعظم أملاح حموض السلفو تتحل في الماء .

تستعمل حموض السلفو العطرية على نطاق واسع في صناعة الأصبغة والأدوية والمواد الدابغة والمنظفات الصناعية وغيرها من الصناعات .

وفي الصناعة تخضع لعملية السلفنة بصورة رئيسية المواد الخام الأساسية كالبنزين و التولوين و التقتالين و الانتراكينون ومشتقاتها , وتدخل وظيفة السلفو في هذه المركبات إما من أجل إكسابها صفة الانحلالية في الماء ( وفي هذه الحالة تبقى وظيفة السلفو في جزيئة الناتج النهائي ) أو من أجل استبدالها لاحقا بوظيفة أخرى وتستبدل وظيفة السلفو غالبا بالوظيفة الهيدروكسيلية OH أو بالوظيفة الأمينية NH2 أي بتلك الوظائف التي يعتبر إدخالها في النواة العطرية بصورة مباشرة صعبا جدا .

العوامل المسلفنة: يمكن التعبير عن تفاعل السلفنة بالمعادلة:

## ArH + H2SO4 = ArSO3H + H2O

و لإدخال وظيفة السلفو في النواة العطرية يستخدم عادة حمض الكبريت المركز كزيت الزاج (تركيزه %92-94) و المونوهيدرات (%100-98) أو الأوليوم ويستعمل في بعض الأحيان من أجل السلفنة بلا ماء يود حمض السلفو ISO3H وبلا ماء حمض الكبريت SO3.

وتدعى المواد المستعملة من أجل إدخال وظيفة السلفو بالعوامل المسلفنة , ويمكن التعبير عن عملية السلفنة بحمض الكبريت من أجل البنزن مثلا بالمعادلة :

#### $Ar-H + HO-SO_2-OH = Ar-SO_2OH + H_2O$

وعند تفاعل حمض الكبريت مع المركبات العطرية مثل البنزن تتشكل الحموض الموافقة والماء , ويستطيع الماء المتشكل الدخول في تفاعل مع الحمض السلفوني المتشكل :

#### $ArSO_3H + H_2O = ArH + H_2SO_4$

وهكذا نجد أن تفاعل السلفنة هو تفاعل عكوس وعند سلفنة المركبات العطرية بالأوليوم يجري إضافة إلى التفاعل الأساسي التفاعل التالي:

#### $ArH + SO_3 = ArSO_3H$

ويرتبط الماء الناتج عن التفاعل الأساسي مع بلا ماء حمض الكبريت مشكلا حمض الكبريت كافية لربط كل الماء المتشكل حمض الكبريت كافية لربط كل الماء المتشكل

بحيث لا تسمح بانخفاض تركيز العامل المسلفن عن 100% (باعتبار تركيز H2SO4) فإن الحلمهة لا تحدث عمليا , وعدا عن ذلك يمكن أن تتفاعل حموض السلفو العطرية المتكونة مع الفحوم الهيدروجينية العطرية الخاضعة لعملية السلفنة مشكلة نواتج ثانوية تدعى بالسلفونات وذلك وفق المعادلة :

#### $ArSO_3H + ArH = Ar-SO_3-Ar + H_2O$

ووفقا لشروط إجراء التفاعل يمكن التحكم بعدد وظائف السلفو في جزيئة المركب العطري وكقاعدة عامة تتشكل أثناء عملية السلفنة نواتج ثانوية كمماكبات حموض السلفو العطرية ونواتج السلفنة العميقة ( مثل حموض ثنائية السلفو , و حموض عديدة السلفو ) كما قد تتشكل في بعض الأحيان نواتج الأكسدة .

وهكذا فإن مزيج التفاعل (كتلة السلفنة) يحتوي على كمية ما من المادة الأولية العطرية والناتج الأساسي للتفاعل والنواتج الثانوية وحمض الكبريت, ولذلك ينبغي اختيار الظروف الأكثر ملائمة لإجراء التفاعل كي نحصل على الناتج الأساسي المطلوب بأعظم مردود.

والعوامل التي تؤثر على عملية السلفنة هي كمية ونوعية العامل المسلفن (حمض الكبريت أو بلا ماء حمض الكبريت أو ...) ودرجة الحرارة ومدة التفاعل واستعمال الوسيط .

#### تأثير تركيز حمض الكبريت:

أثناء عملية السلفنة يتناقص تركيز حمض الكبريت تدريجيا بسبب تشكل الماء وعند انخفاض هذا التركيز عن حد معين يدعى بالتركيز الحدي الحرج يتوقف تفاعل السلفنة عمليا وتتعلق قيمة هذا التركيز بطبيعة المادة الخاضعة للسلفنة وبعدد وظائف السلفو المراد إدخالها ودرجة الحرارة, فمثلا يتوقف تفاعل سلفنة البنزن إلى حمض أحادي سلفو البنزن عند انخفاض تركيز حمض الكبريت حتى %81.3 ويتوقف تحول النفتالين إلى حمض 1. سلفو حمض النفتالين عند انخفاض تركيز حمض الكبريت حتى 68.6% ويتوقف تفاعل السلفنة حتى 68.6% و ويتوقف تفاعل السلفنة

عندما تكون درجة حرارة التفاعل °C وتركيز حمض الكبريت %63.7 ويمكننا معرفة قيمة التركيز الحدي الحرج من المراجع وحساب كمية حمض الكبريت اللازمة لإتمام عملية السلفنة بالكامل .

## تأثير درجة الحرارة:

تؤثر درجة الحرارة تأثيرا كبيرا على عملية السلفنة فعند زيادة درجة الحرارة عن الحد اللازم تتزايد سرعة العمليات الثانوية أي التي تشكل نواتج مسلفنة أكثر مما يجب وغالبا ما يتعلق وضع الوظيفة السلفونية المدخلة إلى النواة العطرية بدرجة حرارة السلفنة فمثلا عند سلفنة 2 . نفتول تحت الحرارة  $^{\circ}$ C يتشكل حمض 2 . نفتول . 6 . سلفو أما عند إجراء السلفنة تحت الحرارة  $^{\circ}$ C فيتشكل حمض 2 . نفتول . 6 . سلفو

#### تأثير مدة التفاعل:

تؤدي زيادة مدة السلفنة إلى تأثير مماثل لدرجة الحرارة ويفسر ذلك بأن سرعة دخول وظيفة السلفو في الأوضاع المختلفة للنواة العطرية تختلف من وضع لآخر وأضعف الوظائف السلفونية ارتباطا مع النواة العطرية هي تلك الوظائف التي تدخل إلى النواة العطرية أولا, وتتشكل حموض السلفو العطرية الأكثر ثباتا في مزيج التفاعل بالتدريج

وتحدد مدة استمرار التفاعل في عملية السلفنة بصورة تجريبية , وتؤدي زيادة زمن العملية عن الحدود المقررة إلى زيادة تشكل النواتج الثانوية ولذلك فإنه من المهم جدا إيقاف عملية السلفنة في الصناعة في الوقت المحدد بالنظام الصناعي .

#### تعيين نهاية التفاعل:

ولتعيين نهاية التفاعل يستفاد من الفروق في صفات وخواص المادة الخاضعة للسلفنة وناتج السلفنة , فإذا كان الخام الأساسي يتمتع برائحة مميزة ( مثل نترو البنزن أو بارا نترو كلور البنزن ) فإن نهاية التفاعل تعين بانعدام هذه الرائحة عند تخفيف عينة من مزيج السلفنة بالماء وعند سلفنة المواد التي لا تذوب في الماء كالنفتالين مثلا ) فإن عينة الاختبار يجب أن تنحل بصورة كاملة في الماء عند انتهاء

التفاعل , وفي الحالات التي لا يمكن فيها معرفة نهاية التفاعل بالحواس يجب التقيد بالمدة الموضوعة تجريبيا وبدرجة الحرارة المعينة بالنظام الصناعي .

#### تحضير حمض سلفو البنزن صناعيا:

للحصول على حمض سلفو البنزن فإن طريقة سلفنة أبخرة البنزن هي الطريقة الأهم في الوقت الحاضر , وتجري عملية السلفنة في جهاز خاص متميز بشكله ونوعيته , وهو يختلف عن المفاعل العادي المستعمل للسلفنة بارتفاعه بالنسبة إلى قطره وبكونه مجهزا بكوب فقاعات يشحن حمض الكبريت في المفاعل ويسخن حتى 100-120°C وينظم ويبخر البنزن في مبخر فولاذي بواسطة بخار الماء حتى 150-160°C وينظم إدخال أبخرة البنزن إلى المفاعل وتنتهي العملية عندما تتناقص نسبة حمض الكبريت في مزيج التفاعل حتى %4-3 وتخرج الكمية الفائضة من البنزن مع أبخرة الماء باستمرار من مفاعل السلفنة , وتذهب إلى المكثف حيث تتكاثف ثم يفصل البنزن عن الماء ويعدل ويعاد إلى الدورة الإنتاجية وعند السلفنة يذوب حوالي %2 من البنزن في مزيج التفاعل , وعند نهاية عملية السلفنة يفصل هذا البنزن بالتسخين تحت التفريغ وبعد فصل البنزن يعدل مزيج التفاعل بسولفات الصوديوم , ويستخدم غاز ثاني أكسيد الكبريت المتحرر في أثناء التعديل لتحميض الفنات عند إنتاج الفينول , ويجرف غاز ثاني أكسيد الكبريت ببخار الماء ويجمع محلوله في مستودع خاص .

#### استخلاص حموض السلفو العطرية:

يحتوي مزيج التفاعل بعد عملية السلفنة على الناتج الأساسي وحمض الكبريت وكمية من المادة الخام التي لم تدخل في التفاعل و نواتج التفاعلات الثانوية, ولاستخلاص حموض السلفو العطرية من هذا المزيج تستعمل طرق مختلفة كالتخفيف بالماء أو الجليد أو التعديل أو التمليح ويتعلق اختيار طريقة الاستخلاص بالصفات التي يجب أن يتمتع بها الناتج المراد تحضيره ويجب أن تحقق هذه الصفات صلاحية الناتج للاستعمال اللاحق في صناعات أخرى.

فإذا كان وجود حمض الكبريت في كتلة السلفنة يعيق التحويل اللاحق لحمض السلفو فلا بد من تحرير حمض السلفو من حمض الكبريت , واذا كان حمض السلفو

المحضر قليل الذوبان في حمض الكبريت فتمدد كتلة السلفنة بالماء ويرشح حمض السلفو المترسب, أما إذا كان حمض السلفو ذوابا في الماء بصورة جيدة وكانت أملاحه صعبة الذوبان في الماء فيجب أن نستخلص حمض السلفو من كتلة السلفنة بتمديدها وتعديلها بالقلوي أو بواسطة سولفيت الصوديوم أو الصودا أو التمليح بملح الطعام أو بكلور البوتاسيوم ويمكن التعبير عن تفاعل التمليح بالمعادلة:

#### $Ar - SO_3H + NaCl = Ar - SO_3Na + HCl$

وتستخدم طريقة الاستخلاص بالتمليح والتعديل على نطاق واسع في الصناعة , فمثلا يستخلص حمض 2 . سلفو النفتالين بواسطة سولفيت الصوديوم وحمض 6 . سلفو β . نفتول بكلور البوتاسيوم .

وتسمح طريقة التمليح في بعض الأحيان بفصل مماكبات حموض السلفو بالتمليح المتعاقب لكتلة السلفنة بواسطة الأملاح المختلفة أو بملح واحد تحت درجات حرارة مختلفة , فمثلا يفصل مزيج من حمض  $\beta$  ,  $\delta$  . ثنائي سلفو  $\beta$  . نفتول و عمض  $\delta$  ,  $\delta$  . ثنائي سلفو  $\delta$  . نفتول بمعالجة كتلة السلفنة الممدة بواسطة كلور البوتاسيوم لترسيب الملح البوتاسيومي لحمض

6 , 8 . ثنائي سلفو  $\beta$  . نفتول ( ملح . g ) , ثم معالجة الرشاحة الناتجة ( بعد ترسيب الملح البوتاسيومي وترشيحه ) بملح الطعام لترسيب الملح الصوديومي لحمض  $\beta$  . ثنائي سلفو  $\beta$  . نفتول ( ملح .  $\beta$  ) .

وإذا كانت الطرق المبينة أعلاه لا تصلح لاستخلاص حمض السلفو العطري تمدد كتلة السلفنة بالماء وتعدل بكربونات الكالسيوم (الحوار) ويمكن التعبير عن تفاعل التعديل هذا بالمعادلة:

2ArSO3H + H2SO4 + 2CaCO3 = (ArSO3)2Ca + CaSO4 + 2H2O + 2CO2 تتحل الأملاح الكالسيومية لحموض السلفو الناتج في الماء بشكل جيد , في حين لا تتحل سولفات الكالسيوم ( الجبس ) المتشكلة عمليا في الماء , ويتحرر غاز الكربون عند تعديل كتلة السلفنة مما يؤدي إلى تشكل الرغوة ولتجنب تشكل الرغوة وخروج السائل من الجهاز يجب إضافة الحوار على شكل مسحوق معلق تدريجيا , ويضاف الحوار تحت درجة الحرارة 55-60°C حتى التعادل , وتترسب كبريتات الكالسيوم

المتشكلة بسهولة وترشح وتغسل , ويضاف ماء الغسل الأول إلى أملاح حموض السلفو , أما ماء الغسل الثاني وما بعده فيستخدم لتمديد كتلة السلفنة أو لتحضير معلق الحوار , وتستخلص الأملاح الكالسيومية لحموض السلفو إما بتبخير الماء أو بمعالجة محاليلها بملح الطعام أو الصودا .

## نترجة حموض السلفو العطرية:

تملك مركبات نترو حموض السلفو العطرية أهمية عملية كبيرة وعلى الأخص مركبات النترو لحمض سلفو النفتالين وبعض مركبات نترو سلفو البنزن مثل حمض بارا نترو سلفو البنزن , وكما ذكرنا فإن كتلة السلفنة تحوي حمض الكبريت المستهلك ويتعلق تركيزه بعدد وظائف السلفو المدخلة في نواة الجزيئة العطرية , ويستخدم حمض الكبريت المستهلك ثانية عند نترجة حموض السلفو العطرية بعد تركيزه بواسطة إضافة الأوليوم أو حمض الكبريت المركز مع الكمية اللازمة من حمض الآزوت .

وتتعلق كمية حمض الآزوت اللازمة للنترجة بعدد وظائف السلفو في حمض السلفو , فعند نترجة حموض سلفو النفتالين الأحادية الوظيفة السلفونية فإن كمية حموض الآزوت اللازمة للنترجة تساوي الكمية المحسوبة نظريا أو تزيد عليها قليلا أما عند نترجة حموض ثلاثي سلفو النفتالين لا تزيد الكمية الفائضة منه عن 30-15 وتجري نترجة حموض سلفو النفتالين عادة في مفاعلات مشابهة لمفاعلات السلفنة .

#### الانصهار القلوى

تتمتع وظائف السلفو في المركبات السلفو عطرية بقدرة على التبادل مع الوظائف الأخرى مثل وظيفة الهيدروكيسل OH والوظيفة الأمينية NH2 ويدعى تفاعل استبدال وظيفة السلفو بالهيدروكسيل بالانصهار القلوي , ويدعى الأوكسي بنزن الناتج بالفينول كما يدعى أوكسي النفتالين بالنفتول , وأملاح الفينول تدعى بالفنات وأملاح النفتول بالنفتات , وتستعمل مركبات الأوكسي العطرية كمواد وسطية في صناعة الأصبغة والبلاستيك والألياف الصناعية والمواد الدابغة والأدوية .

يحدث الانصبهار القلوي تحت تأثير الكواشف القلوية على أملاح حموض السلفو العطرية:

## <u>سلسلة عناصر الجدول الدوري / 16 /</u> ArSO3Na + 2NaOH = ArONa + Na2SO3 + H2O

وأثناء ذلك تدخل وظيفة الهيدروكسيل في نفس الموضع الذي كانت تشغله وظيفة السلفو .

## كواشف الانصهار القلوي:

تستعمل ماءات الصوديوم عادة ككاشف في عملية الانصهار القلوي وتستعمل ماءات البوتاسيوم إذا كانت قدرة ماءات الصوديوم على الدخول في التفاعل غير كافية وفي بعض الأحيان يستعمل مزيج منهما , ويتراوح مصروف المادة القلوية في الصناعات المختلفة القائمة على أساس الانصهار القلوي من 1.075 حتى أربعة أضعاف الكمية اللازمة نظريا .

ويتعلىق تركيب مفاعلات الانصهار القلى بصفات كناه التفاعل ( كنلة سائلة سهلة الحركة أو كنلة عجينية القوام ) كما يؤثر وجود الشوائب في السلفونات تأثيرا كبيرا على سير العملية , وكذلك وجود الحموض الحرة في السلفونات الذي يؤدي إلى زيادة مصروف القلوي و إلى زيادة نسبة الأملاح المعدنية ويجب أن لا تحتوي ماءات الصوديوم المستعملة في الانصهار القلوي على شوائب من NaClO3 التي تعتبر مؤكسدا قويا لأن ذلك يمكن أن يسبب الاحتراق الذاتي للمصهور , وتتعلق شروط إجراء الانصهار القلوي إلى حد بعيد بنشاط وظيفة السلفو في النواة العطرية وتتعلق كذلك بدرجة الحرارة التي تصبح عندها سرعة تحول وظيفة السلفو إلى وظيفة الهيدروكسيل كبيرة بصورة كافية , ووفقا لطبيعة حموض السلفو وشروط إجراء العملية تتراوح مدة العملية بين 30 دقيقة و 22 ساعة , و لإنهاء التفاعل في الوقت الضروري يجب معرفة نهاية النفاعل .

## تعيين نهاية التفاعل:

تعين نهاية التفاعل بتحديد نسبة القلوي الذي لم يساهم في التفاعل في كتلة الانصهار أو بتحديد كمية سولفيت الصوديوم أو سولفيت البوتاسيوم المتشكلة حسب القلوي المستخدم ومن أجل ذلك تؤخذ عينات بصورة دورية وتحلل لحساب كمية القلوي الحر أو السولفيت المتشكل, وتعتبر العملية منتهية في الحالة الأولى عندما تبلغ نسبة

القلوي الحر في الكتلة حدا معينا أما في الحالة الثانية فتعتبر العملية منتهية عندما تصبح كمية السولفيت في عينتين مأخوذتين على التعاقب ثابتة, ولكن عند إجراء الانصهار في المحمات الموصدة لا يمكن أخذ عينات للتحليل ولذلك يعتبر الانصهار منتهيا عندما تمضى المدة المقررة تجريبيا لانتهاء التفاعل.

## معالجة المصهور الناتج:

تحتوي كتابة الانصبهار الناتجة على الفنات أو النفتتات وفقا للخام المأخوذ و سولفيت الصوديوم أو البوتاسيوم وفقا للقلوي المستخدم وتحتوي أيضا على كمية من القلوي الفائض وكمية من حمض السلفو الذي لم يدخل في التفاعل ونواتج التفاعلات الثانوية, وتتلخص معالجة المصبهور بمعادلة وفصل السولفيت واستخلاص مركبات الأوكسي العطرية وتتقيتها من الشوائب, وعند انتهاء العملية يصب المصبهور الناضج من المحم الموصد (أو من جهاز التفاعل المفتوح) في الماء, وتتعلق المعالجة اللحقة لكتلة المصبهور بطريقة فصل السولفيت ويستخلص السولفيت من المصبهور بشكله الصلب أو على هيئة محلول مائي أو يفكك بالحمض ويفصل عن مزيج التفاعل على هيئة ثاني أكسيد الكبريت .

وفي تلك الحالات عندما يستخلص السولفيت من مزيج التفاعل بشكله الصلب يسخن المصهور المخفف بالماء حتى 00-80 وتكون انحلالية السولفيت عند هذه الحرارة أصغرية (ينحل سولفيت الصوديوم على أكمل وجه عند 33.4°C وتتخفض انحلاليته عند ارتفاع أو انخفاض درجة حرارته عن هذا الحد) ويرشح سولفيت المتشكل ويغسل بالماء ويستخدم لتعديل حموض السلفو العطرية قبل الانصهار القلوي ويحدث تفاعل التعديل بالسولفيت وفقا للمعادلة:

#### $ArSO_3H + Na_2SO_3 = ArSO_3Na + SO_2 + H_2O$

ويستعمل ثاني أكسيد الكبريت الناتج عن هذه العملية لاستخلاص المركبات الأوكسى عطرية الحرة من أملاحها:

2ArONa + SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 2ArOH + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

وتستعمل هذه الطريقة لمعالجة المصهور في صناعة الفينول و 2 . نفتول وبعد ذلك ينقى الفينول و 2 . نفتول من الشوائب بالتقطير تحت التفريغ , ويمكن استعمال حمض الكبريت أو حمض كلور الماء لاستخلاص الفينول و النفتول من المصهور .

لفصل السولفيت عن مركب الأوكسي العطري على هيئة محلول يخفف المصهور بكمية من الماء كافية لإتمام انحلال الأملاح, وتعدل بالحمض أو بثاني أكسيد الكبريت حتى الاستخلاص الكامل لمركب الأوكسي العطري ويفصل هذا الأخير بالترقيد أو الترشيح.

وعند تحضير حموض سلفو أوكسي أمينات النفتول ( المركبات الحاوية على وظائف السلفو و الأوكسي و الأمينو معا بذات الوقت ) يفكك السولفيت بالحمض ويفصل عن مزيج التفاعل على هيئة ثاني أكسيد الكبريت , ويتم تفكك سولفيت الصوديوم حسب التفاعل :

#### $Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O_3$

ويمتص ثانى أكسيد الكبريت بمحلول الصودا

#### $Na_2CO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3 + CO_2$

وعند تحميض المصهور يترسب مركب الأوكسي العطري , وبعد فصل غاز ثاني أكسيد الكبريت يرشح المركب الأوكسي عطري ويغسل على جهاز الترشيح بمحلول سولفيت الصوديوم أو بالماء و تستعمل هذه الطريقة الأخيرة لمعالجة المصهور في صناعة حمض الآش (حمض 1 أمينو . 8 . أوكسي . 3 . 6 . ثنائي سلفو النفتيل ) .

#### الفلكنة

عند صناعة المنتجات البوليميرية وتحويل البوليميرات إلى مختلف البضائع يضاف إلى البوليمير مواد مساعدة تكسب البضاعة المنتجة الصفات التقنية اللازمة مسن مرونة و لدونة و ثباتية ضد تأثير الحرارة والضوء والأكسجين والأوزون وغير ذلك , والجزء الأكبر من هذه المواد هو عبارة عضوية تصنع بواسطة تفاعلات السلفنة و النترجة وغيرها .

فلكنـــة المطـاط هـي عمليـة تحويــل المطـاط الخــام المــرن إلــى منتجــات مطاطيــة لدنــة وقاســية نســ بيا , وتتشــكل فـــي نتيجــة عملية فلكنة المطاط روابط عرضية بين جزيئاته .

ويستعمل الكبريت لفلكنة المطاط الخام في معظم الأحيان وتشكل ذرات الكبريت مصع جزيئات المطاط المختلفة ويتحول روابط عرضيية تعرف بالجسور الكبريتية ويتحول المطاط المرن في نهاية الفلكنة إلى منتج مطاطي لدن, ويتم تفاعيل الكبريت مصع الكاوتشوك بيطء وتودي إضافة كميات غير كبيرة من المواد المسرعة للفلكنة إلى

هذا التفاعل بشكل ملحوظ.

## مسرعات الفلكنة:

تصنف مسرعات الفلكنة إما وفقا لبنيتها (التصنيف الكيميائي) أو وفقا لصفاتها وفعاليتها أي تأثيرها على سرعة الفلكنة (التصنيف الصناعي).

تقسم مسرعات الفلكنة وفقا لبنيتها وطرق تحضيرها إلى المجموعات التالية:

- ثنائي ثيو كاربامات (أملاح حمض ثنائي ألكيل ثنائي ثيو كاربامات).
  - التي أورام سولفيدات (تي أورامات) وهي مركبات صيغتها العامة:

حيث R , R عبارة عن ألكيل أو أريل أو غيره من الجذور و R عدد ذرات الكبريت .

- التيازولات : وتحتوي جزيئات هذه المركبات على وظيفة ميركابتوبنزتيازول!!
- السولفين أميدات: وتحتوي جزيئات هذه المركبات على مجموعة الميركابتوبنزتيازول المرتبطة مع أمين أليفاتي أو عطري بالرابطة N.S
  - الغوانيدات.
  - الكسانتوغينات .

وتقسم مسرعات الفلكنة وفقا للتصنيف الصناعي إلى المجموعات التالية:

- مسرعات فعالة جدا: وتنتمي إليها ثنائي ثيوكربامات والتي أورام سولفيدات و الكسانتوغينات .
  - مسرعات عالية الفعالية: التيازولات و السولفين أميدات.
    - مسرعات متوسطة الفعالية: الغوانيدينات.

يستعمل الكبريت عادة كمادة أساسية لفلكنة المطاط وتجري تقسية المطاط بالكبريت ببطء ولذلك تضاف إلى المزائج المطاطية المواد المسرعة للفلكنة بهدف تسريعها وتخفيض درجة حرارتها , وينعكس ذلك إيجابيا على الصفات الميكانيكية للبضائع المطاطية المنتجة وتكون المواد المسرعة للفلكنة ذات أصل عضوي أو لا عضوي والتصنيف السابق يشمل المواد العضوية المسرعة لعملية الفلكنة , أما المواد اللاعضوية المسرعة للفلكنة . أما المواد اللاعضوية المسرعة للفلكنة فهي نادرة الاستخدام ونذكر منها متعدد سولفيدات وهيدرو فوق أوكسيدات المعادن القلوية والقلوية الترابية .

تفلكن أنواع المطاط غير المشبعة مثل المطاط الطبيعي والمطاط البوتادييني الاستريني بالكبريت وتتشكل بين الجزيئات الضخمة للكتلة المفلكنة روابط ثنائية السولفيد C - S - S - C وتؤدي إضافة مسرعات الفلكنة (مثل حمض الستياريك أو أكسيد الزنك وبعض المركبات العضوية المعدنية أو أملاح تلك المركبات) إلى تسريعها وتخفيض مدتها , لأن تلك المسرعات كما يبدو تساعد على تفكيك مثمنات الكبريت الحلقية فتتشكل جذور الكبريت التي تتفاعل بنشاط مع الجزيئات الضخمة للمطاط لتشكل الروابط ثنائية السولفيد .

وتختلف مدة عملية الفلكنة باختلاف تركيب المزيج المطاطي وباختلاف أبعاد السلع المتشكلة منه , كما تتعلق مدة الفلكنة بشروط إجراء العملية , ويسبب ارتفاع درجة حرارة الفلكنة تسريعها ولكنه يؤدي إلى رداءة الصفات الميكانيكية للمنتجات المطاطية حتى أنه يسبب تخربها في بعض الأحيان ولذلك يجب اختيار الشروط الملائمة لعملية الفلكنة بدقة لأجل الحصول على منتجات مطاطية جيدة المواصفات .

وتجري عملية الفلكنة تبعا لتعقيد شكل السلعة المطلوبة إما في المكابس وإما في المحمات الموصدة أو في الأفران المغلقة, وتخرج السلعة من جهاز الفلكنة عند انتهاء العملية وتقص زوائدها وتشحذ وتنعم وتطلى بطلاء يقيها التقادم وقد تصبغ لتزيين شكلها الخارجي وتصدر للاستهلاك.

## مواضيع متنوعة تتعلق بالكبريت

#### البارود

يعتقد أن العالم " Roger Bacon " ( 1214 – 1292 ) اكتشف البارود وذلك استنادا الى المعلومات التي استقاها من المنابع العربية , فقد تبين أن ظهوره في أوروبا كان بفضل المسلمين في ذلك الحين , و أول من استعمله كانوا الإنكليز في معركة كان بفضل المسلمين عام 1327 وفي المعركة Crwcy التي قادها إدوارد الثالث عام 1346 .

يتألف البارود من مزيج من %75 تقريبا من نترات البوتاسيوم و %12 من الكبريت و %13 من الفحم محشوة على سطح أسطواني , وعندما تشتعل تتفاعل هذه المواد بشكل انفجاري عنيف منتجة حجما هائلا من الغازات ضمن حيز ضيق معطية قوة كبيرة مشكلة للانفجار , والتفاعل نظريا يتم وفق :

 $2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2$ 

ويتبقى كبريتيد البوتاسيوم كفضلات صلبة ولذلك يعتبر أن التفاعل معقد أكثر من ذلك , لأن التفاعل العملي يشكل نواتج مختلفة أخرى مثل كربونات البوتاسيوم و كبريتات البوتاسيوم .

## نظرية الزئبق و الكبريت

تعد هذه النظرية خلاصة التطور الفكري للنظريات الفلسفية التي وضعها الفلاسفة اليونان عن المادة ، والتي طورها العلماء المسلمون فيما بعد إلى نظرية الزئبق والكبريت ويعود أصل هذه النظرية إلى المحاولة الأولى التي قام بها الفيلسوف طاليس أوثاليس ( 624-548 ق.م) لتفسير الكون ، وتحليل نشأته ، وخلاصة فكرته أن الماء هو الأساس في قوام جميع الموجودات ، واختلافها يرجع إلى اختلاف حالة الماء وكميته فيها ، فقد يكون في الحالة السائلة أو الجامدة أو الغازية أو أن يكون منتقلا بينها ، لهذا فهو مصدر الموجودات وإليه يكون مصيرها , وأن الأرض قرص من ماء جامد ، ومن الماء نشأت كل العناصر ، وأن الحياة توجد حيث وجد الماء، وأنها معدوم

وجاء بعده الفيلسوف أناكسيمنس (585–528 ق.م.) بنظرية الهواء ، وخلاصتها أن الكون أصله من الهواء ، وأن الهواء هو أصل الأشياء كلها ، وأنه مادة غير متناهية وهو من جنس النفس البشرية , ثم جاء الفيلسوف هيرا كلايتوس (557–480 ق.م.) بنظرية النار ، فقال إن النار هي الأصل في تكوين المادة. وأخيرا ظهر الفيلسوف أمبيدوكلس (483–430 ق.م.) بنظرية خلطت بين النظريات الثلاث السابقة وأضاف لها التراب وقال: إن أصل الكون يتكون من أربعة عناصر هي: الماء والهواء والنار و التراب , و في القرن الخامس قبل الميلاد جاء الفيلسوف الإغريقي ليوسيبس ومن بعده تلميذه ديمقريطوس بفكرة جديدة مفادها : أن المادة تتألف من عدد ضخم من الوحدات الدقيقة غير قابلة للفناء، وأدخلت كلمة ذرة للاستعمال في هذا الوقت , ولكن نظرية العناصر الأربعة شاعت وتقبلها الفلاسفة وعلى رأسهم أفلاطون (428–347 ق.م.) وقد فسر أفلاطون منشأ الطبيعة من العناصر الأربعة وأضاف لها عنصرا خامسا هو الميســـولى أي

ولقد أخذ الفيلسوف أرسطو بنظرية العناصر الأربعة ، ورفض فكرة الذرة ولعل أهم انتصار لنظرية العناصر الأربعة هو تفسيرها لاحتراق قطعة من الخشب حيث يذهب بعضها كنار وبعضها الآخر كدخان (هواء) بينما يكون التراب ذلك الرماد والفحم المتخلف و يتكثف الماء إذا عرض لوح بارد على الخشب المحترق وقد زعم أرسطو أن جميع الأشياء مهما تباينت وإختلفت في الخصائص والتراكيب يرجع أصلها إلى الهيولي، أي المادي. فالهيولي يدخل في تركيب جميع الأشياء وأن الهبولي فبها ثابت ، فالذهب و الحديد والتراب لا تختلف إلا اختلافا صوربا، لأن الهيولي كل شيء فيها , وأضاف أرسطو أسسا أربعة تكسب المادة المكونة فيها خصائص مميزة ، وهذه الأسس هي : الحرارة والبرودة و السيولة واليبوسة ، وأن كل عنصر من العناصر الأربعة ينتج من اتحاد زوجين من هذه الأسس. وحسب نظرية أرسطو في تكوين المادة يكون للنار خاصيتا الحرارة واليبوسة ، وللهواء خاصيتا الحرارة والرطوبة ، وللماء خاصيتا الرطوبة والبرودة ، وللتراب خاصيتا البرودة و اليبوسة و قد سيطرت فكرة أرسطو عن العناصر أربعة على نفوس الفلاسفة و العلماء الذين جاؤوا من بعده زمنا طويلا، ودرس فلاسفة المسلمين فلسفة أرسطو، وخاصة نظريته في تكوين المادة ، دراسة مستفيضة ، وشرحوها شرحا وافيا ووضعوها على ميزان التجربة فكان نتاج هذا نظرية الزئبق والكبريت التي أعلنها جابر بن حيان , حيث بري جابر أن (دخان أرضى ودخان مائي) ، وتكثيف هذه الأبخرة للمعادن مقومين في جوف الأرض ينتج الكبريت و الزئبق ، واجتماع هذين يكون المعدن ، والفروق بين المعادن الأساسية ترجع إلى فروق في النسب التي يدخل بها الكبريت و الزئبق في تكوينها, ففي الذهب تكون نسبة الكبريت إلى الزئبق نسبة تعادل بين العنصرين، وفي الفضية يكون العنصران متساويين في الوزن. أما النحاس ففيه من العنصر الأرضى أكثر مما في الفضة.

ولو كانت المعادن مكونة من مقومات مشتركة ، فإن تحويل بعضها إلى بعض يصبح أمرا مستطاعا ، وعندما يقوم الكيميائي بهذا التحويل فإنه يؤدي في وقت قصير ما تؤديه الطبيعة في وقت طويل والجدير بالذكر أن جابرا لم يأخذ نظرية الكبريت و

الزئبق هذه مأخذا حرفيا، بل فهمها على أنها صورة تقريبية لما يحدث في الطبيعة ، إذ هو يعلم تماما بأن الزئبق والكبريت العاديين إذ خلطا ومزجا لم ينتجا معدنا، بل إنهما عندئذ ينتجان الزئبق الأحمر، ولهذا فالكبريت و الزئبق اللذان تتكون منهما المعادن ليسا هما الكبريت و الزئبق المألوفين ، بل هما عنصران افتراضيان يكون الكبريت و الزئب ق المألوف إن أقرب شرب شريء إليهم وقد أورد جابر في كتابه المعرفة بالصفة الإلهية والحكمة الفلسفية معرفته بتفاصيل تفاعل الزئبق والكبريت لتكوين الزنجفر والمامه الواضح بالنظرية الذرية القديمة التي أخذ بها ديمق رطس وأتباعه ، وخلاصة قوله إنه حين يتحد الزئبق والكبريت ليكونا عنصرا وإحدا ، فالظن هو أنهما يتغيران تغيرا جوهريا أثناء تفاعلهما، وأن شيئا جديدا ينشأ عن ذلك التفاعل لكن الأمر على حقيقته هو غير ذلك ، ذلك أن الزئبق والكبريت كليهما يحتفظان بطبيعتهما، وكل الذي حدث هو أن أجزاء كل منهما قد طرأ عليها من التهذيب ما قربها من أجزاء الآخر، تقريبا جعلهما يبدوان للعين كأنهما متجانسان ، إذ لو تم فصل أجزاء أحدهما عن أجزاء الآخر ، لتبين أن كلا منهما قد ظل محتفظا بطبيعتها الأصلية الثابتة ولم يطرأ عليها تحول ولا تغير، فمثل هذا التغير والتحول محال عند الفلاسفة الطبيعيين ولقد أعطى جابر تصورا رائعا للنظرية الذرية ودلل على ذلك بحصوله على الزئبق عن طريق تسخين الزنجفر فينتج:

ويرى جابر أنه إذا زادت نسبة الكبريت في المعدن أصبح هذا المعدن أشد صلابة وأخف وزنا ، كما أنه يصير هشا ، ويكون أكثر قبولا للصدأ ، أما إذا زادت نسبة الزئبق في المعدن فإنه يصبح أثقل وزنا وأكثر ليونة، وأقل قابلية للصدأ . ولقد أثبت جابر بن حيان، ومن جاء بعده من الكيميائيين المسلمين خصائص وصفات المعادن من ناحية الصلابة والليونة ، ومن ناحية قابليتها للصدأ ، أو مقاومتها له. وظلت نظرية الزئبق والكبريت معمولا بها حتى القرن الثامن عشر الميلادي، حتى

تبلورت بعده بحوالي ألف عام النظرية الذرية على يد العالم الإنجليزي جون دالتون عام 1179هـ - 1766 م / 1260 م / 1844 م .

#### كوكب الزهرة

يعتبر كوكب الزهرة ثاني كواكب المجموعة قرباً من الشمس بعد كوكب عطارد وهو يدور في مدار دائري حول الشمس ، ويبعد عن الشمس في أقرب موضع له مسافة 108.200.000 كم وفي أبعد نقطة من الشمس تبلغ المسافة 108.200.000 كم وهو أكثر الكواكب لمعاناً ويشاهد من الأرض في المساء والصباح .

ويبلغ قطر الكوكب حوالي 12.100 كم أي أقل من قطر الأرض بحوالي 644 كم فقط ولذلك أطلق عليه توأم الأرض, وهو أقرب كوكب للأرض، وتكون أقرب نقطة من الأرض على مسافة حوالي 41.4 مليون كم.

و يدور الزهرة حول الشمس في مدار دائري حيث يأخذ حوالي 225 يوماً أرضياً أي 7.5 شهور تقريباً لكي يدور دورة واحدة حول الشمس.

## السطح والجو:

يحيط الكوكب سحب كثيفة من حمض الكبريتي والكبريت، وسطح الكوكب حار جداً وجاف. ويتكون الغلاف الجوي للكوكب من ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين

وبخار الماء و الآرغون وأول أكسيد الكربون والنيون وثاني أكسيد الكبريت , وتتغير التضاريس على سطح الكوكب من مكان لآخر وهذه التضاريس منها الجبال والوديان والسهول المنبسطة وبعض

المناطق مغطاة بالأتربة الدقيقة والبعض الآخر مغطى بالصخور الكبيرة. و لا يوجد ماء على سطح الكوكب حيث أنه يتبخر بفعل درجة الحرارة العالية على درجة الحرارة على لرجة الحرارة على

سطح الكوكب.

الحدود العليا

 $-427~^{\circ}$ C للسحب حوالي  $13^{\circ}$ C بينما تتراوح درجة الحرارة على السطح ما بين .462



الكثافة والكتلة: قوة الجاذبية على الزهرة أقل من الجاذبية على الأرض حيث تبلغ كتلة كوكب الزهرة أربع أخماس كتلة كوكب الأرض , كذلك كثافة الكوكب أقل من كثافة كوكب الأرض بقليل .توابع الزهرة

## اكتشاف أطلال حياة بدائية في قاع البحر القديم تعود إلى ما قبل 1.4 مليار سنة:

اكتشف العلماء الصينيون عند جمع عينات من الخامات الفلزية بالقرب من قطاع خبي من سور الصين العظيم أطلال حياة بدائية يعود تاريخها إلى ما قبل 1.4 مليار سنة وأشار الخبراء إلى أن هذه الاكتشافات الأثرية تتحلى بمغزى عظيم الشأن لحل لغز نشوء الحياة والبحث عن الحياة في الكواكب الأخرى, قال البروفيسور ( لی هونغ هاي ) في معهد بحوث الكرة الأرضية والفضاء الخارجي بجامعة بكين انه هو وزملاءه كشفوا ميكروبات كروية و خيطية الشكل من خلال تحليل عينة من الكبريتيد مأخوذة من مكان على بعد 10 كيلومترات عن سور الصين العظيم باستخدام الميكروسكوب الالكتروني , وأشار الخبراء إلى أن حجم هذه الميكروبات المتحجرة بضعة ميكرونات موجودة عند (المدخنة السوداء في قاع البحر) وهي كبريتيدات متراكمــة عنــد فوهــة بركـان فــي قـاع البحــر أكد البروفيسور ( لي ) أن هذه الميكروبات تقتات على أكسيد الكبريت المتدفق من المدخنة السوداء, و أشار البروفيسور (لي ) إلى أن الميكروبات المتحجرة المكتشفة هي اكبر من الميكروبات البدائية المكتشفة في الصين, هذا الاكتشاف يعد بمثابة تحد لحقيقة أن جميع الأحياء تتوقف على الشمس في نموها بل تقدم أدلة جيولوجية دامغة بان الحياة البدائية على الكرة الأرضية يرجع نشوؤها إلى ( المدخنة السوداء).!! يتساءل العلماء كيف كانت الأحياء البدائية تعيش وتتكاثر على الكرة الأرضية حيث كان ينقصها الأكسجين وبدون طبقة الأوزون التي بمقدورها أن تحجب الأشعة فوق البنفسجية, وأشار البروفيسور إلى أن هذه الاكتشافات الأثرية تثبت أن قاع البحر هو موطن الحياة البدائية في الكرة الأرضية .

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 16 / الكبريت الطّبي ( الكبريت المرسّب . الكبريت الميكروني )

يمكن تحضير الكبريت المرسب بإضافة حمض كلور الماء إلى محلول محضر من غلي أكسيد الكالسيوم والكبريت مع الماء , و يوجد الكبريت المرسب على هيئة مسحوق لا بلوري , ناعم جدا غير مرمل , أصفر مخضر , الرائحة معدومة والطعم كذلك , يشاهد في المجهر كجسيمات متجمعة لا بلورية شبه كروية وخالية من البلورات , والكبريت المرسب عديم الذوبان تقريبا في الماء والكحول ولكنه يذوب تماما ولن ببطء في كبريتيد الكربون , وكذلك يذوب في المحاليل الساخنة لهيدروكسيدات القلويات مكونا كبريتيدات و ثيو كبريتات .

اختبارات التعرف : إذا سخن الكبريت المرسب ينصهر عند الدرجة °C تقريبا ويتحول إلى سائل رجراج أصفر ويصبح لزجا إذا سخن إلى حوالي الدرجة °C 160 , 160 وهو يحترق في الهواء بلهب أزرق مكونا ثاني أكسيد الكبريت .إذا أذبنا 0.001 غرام من الكبريت المرسب في 2 مل من البيريدين الساخن , ثم أضفنا 0.2 مل من بيكربونات الصوديوم وسخنا حتى الغليان يظهر لون ازرق أو أخضر .

#### الأثر الطبي والاستعمال:

يستخدم الكبريت المرسب كملين وفي بعض الأمراض الجلدية .

#### المراجع:

الكيمياء اللاعضوية 2	. د . جمال سطوف _ البعث	ث
الصناعات اللاعضوية 1	د . أحمد بكار _ البعث	
الأصبغة العضوية	أ . طارق إسماعيل كاخيا	
الكيمياء البيئية	د . لينا رضوان _ البعث	
النفط والغاز	.د . أحلام عماد _ البعث	(
الكيمياء التحليلية 1	.د . جمال الخطيب _ البعث	ث
الصناعات العضوية 2	د. طاهر حسن _ البعث	

Websites:

www.webelement.com

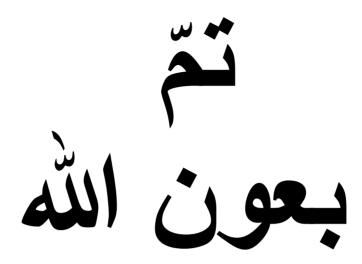
www.uyseg.org

www.lenntech.com

www.scienceproject.com

الصفحة	پر س	الفه
3	خل	مد
3	عة تاريخية	امح
	وده في الطبيعة	
7	ضير الكبريت	تحد
	واصّ الفيزّيائية	
14	واصّ الكيميائية	الذ
16	عمالاًت الكبريت	است

17	المركبات الهيدروجينية للكبريت
20	المركبات الأكسيجينية للكبريت
36	الحموض الأكسيجينية للكبريت
72	هاليدات حمض الكبريت
73	هاليدات الثيونيل
74	مركبات السُلْفُوريل
75	الحموض الهالو أكسيجينية
76	هاليدات الكبريت
80	مركبات الكبريت اللاعضوية
14	أهم خامات الكبريت في الطبيعة
16	الكبريت و النفط
18	الكبريت و الكيمياء التحليلية
20	الكبريُّت و الأصبُغة
21	تقدير الكبريتات
23	تقدير كبريتيد الهيدروجين و أملاحه
29	السلفنة
35	الإنصهار القلوي
38	الفلكنة
41	مو اضيع متنو عة تتعلق بالكبر بت



-----