

الباب الخامس عشر

المجموعة السادسة الرئيسية «عائلة الكبريت»

ينتمي لهذه المجموعة الأكسجين والكبريت والسليين والتيلور والمنصر للشمع البولونيوم الذي اكتشفته مدام كورى في خام البثبلند . ويتميز الأكسجين بخواص تفرقه عن بقية عناصر طائلة الكبريت مثلما يختلف الفلور عن بقية الهالوجينات .

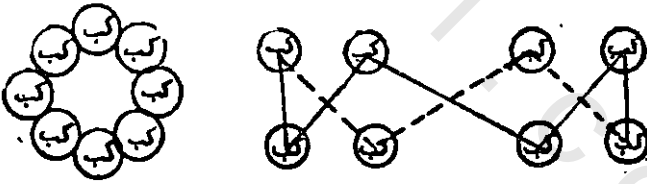
ويضم الجدول التالى بعض خواص هذه العناصر ومنها يتضح أيضا وجود تدرج في الخواص تبعاً للوزن الذرى وبالتالى للحجم الذرى .

الأكسجين	الكبريت	السليين	التيلور	
١٦،-	٣٢،٠٦	٧٨،٩٦	١٢٧،٦٢	الوزن الذرى
٢١٩،-	١١٩	٢١٧	٤٥٠	درجة الانصهار
١٨٣،-	٤٤٥	٦٨٨	١٣٩٠	درجة الغليان
١،٤	١،٨٢	١،٩٨	٢،٢١	نصف قطر الذرة (انجستروم)

وتحتوى ذرات عناصر هذه المجموعة على ٦ اليكترونات في المدار الخارجى موزعة كما يلى ($ns^2 np^4$) . ولكى تصل الذرة إلى حالة الثبات الاليكترونى (الخاص بالغازات الخاملة) تكتسب الذرة اليكترونين ويتكون الايون السالب (E^{-2}) أو تشترك الذرة مع اليكترونين لتكوين مركب اشتراكى الترابط . ولا يعطى الأكسجين - وهو اكثر العناصر سالبية بعد الفلور - الا حالة تأكسد (-٢) في مركباته ويكون أكاسيد

أيونية مع الفلزات النشطة أما العناصر الأخرى فلا تكون إلا الوصلات
الاشتراكية وذلك لزيادة حججها الذرى . أما بقية العناصر فتعطى حالات
تأ كسد موجبة وبسالبة على السواء ، والكبريت فقط هو الذى يكون
كبريتيدات أيونية مع الفلزات النشطة جدا .

وتزداد درجة انصهار وغليان العنصر من الاكسيجين إلى التيلور وذ
تبعاً للزيادة فى نصف قطر الذره . وبينما تكون جزيئات الاكسيج
الضئب بسيطة (O_2) تتراكب ذرات الكبريت فى الحالة الصلبة إلى مجاميع
يتراكب كل منها من ٨ ذرات وذلك باشتراك ذرة الكبريت مع ذرات متجاورة
لإكمال تركيبها الاليكترونى حيث تتكون حلقات ثمانية . والحلقة ليست
مستوية (مسطحة) ولكن توجد ذرات الكبريت فى مستويين ، يحتوى
كل منهما على أربعة ذرات وتتخذ الحلقة شكل ثمانى معتوف .



وتتحد العناصر الثلاثة الكبريت والسليين والتيلور مع الاكسيجين
لتكون نوعين من الاكاسيد هما ثانى وثالث الاكسيد ، وفي هذه المركبات تتحد
ذرة العنصر بذرتين أو ثلاثة من الاكسيجين أى تشترك بأربعة أو ستة
اليكترونات مع ذرات الاكسيجين ، ولما كان الاكسيجين أكثر سالبية من
من هذه العناصر فإنها تكون فى حالة تأ كسد +٤ و +٦ . وكلما زاد
الوزن الذرى للعنصر قلت خاصيته كعامل مؤكسد كما يتضح من النقص
الكبير فى حرارة تكوين الهيدريدات عند اتحاد هذه العناصر مع

الهيدروجين ($E H_2$) . وهذه مركبات غازية - ما عدا مع الأكسجين - عند درجة حرارة الغرفة وترتفع درجة الغليان بازدياد حجم الجزيء . وعلى الرغم من أن الأكسجين عنصر لافلزى فإن الخواص الفلزية - كالتوصيل الفلزى للتيار الكهربائى - تظهر بـ السليب وتزداد هذه الخواص فى التيلور . ويعتبر البولونيوم فلز حقيقى .

احوال وجود عناصر مجموعة الكبريت .

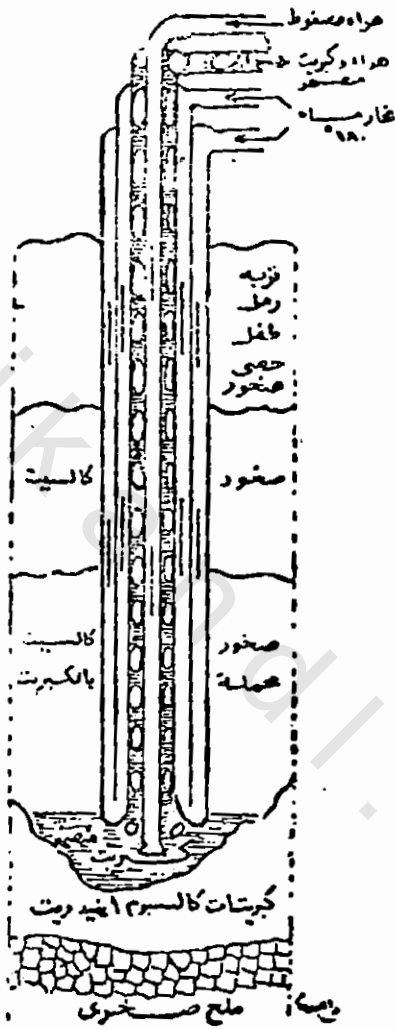
١- الكبريت : يحصل على نصف الكبريت العالمى من المناطق البركانية فى ايطاليا واليابان حيث يوجد الكبريت فى الحالة للنفردة وقد اكتشفت رواسخ ضخمة منه فى المكسيك . ويوجد الكبريت متحدا مع كثير من الفلزات على هيئة كبريتيدات مثل كبريتيدات الزنك والنحاس أو على هيئة كبريتات مثل كبريتات الكالسيوم والباريوم .

ب- السليب . يوجد السليب مصاحبا الكبريت فى الطبيعة سواء فى الحالة للنفردة أو فى حالة الاتحاد . ويحضر صناعيا من الآرة للتقيية فى أفران البيريت وطى الغرف الرصاصية .

ج- التيلور . يوجد التيلور فى الطبيعة بكميات قليلة سواء منفردا أو متحدا مع الذهب أو الفضة أو الرصاص ، ويحصل عليه من الطين للصعدى أثناء تنقية النحاس والرصاص بالتحليل الكهربائى .

استخلاص الكبريت .

توجد عدة طرق لاستخلاص الكبريت تعتمد على نوع الخام المراد الحصول على الكبريت منه . وأبسط هذه الطرق الحصول على الكبريت من الصخور الكبريتية .



(شكل ٥٠)

والحصول على الكبريت بطريقة فراش (Frasch) من الرواسب
للوجودة على أعماق كبيرة، يدخل بخار فوق مسخن تحت ضغط خلال
أنبوبة ليصهر الكبريت. ويستخدم في هذه الطريقة أربعة أنابيب متداخلة

(نشكل ٥٠) يمرر البخار خلال الأنبوبة الثانية من الخارج ، ويمرر تيار من الهواء الساخن المضغوط خلال الأنبوبة الداخلية فيكون الكبريت للصهور مستحلبا مع الهواء يكون أخف كثافة من الماء فيطفو هذا المخلوطة خلال الأنبوبة الثالثة . يحمل مستحلب الكبريت إلى أحواض ترسيب ، حيث يتجمد الكبريت بالتبريد . وتبلغ نقاوة الكبريت المحضر بهذه الطريقة ٩٩.٠٪ . ويمكن استخدامه في كثير من الأغراض على هذه الصورة .

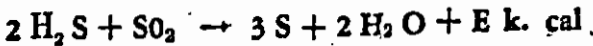
ولاستخلاص الكبريت من خام الكبريتيد طريقتان ، أهمها تحويل الخام بواسطة حمض مخفف إلى كبريتيد الهيدروجين الذي يحرق في كمية محددة من الهواء إلى الكبريت والماء .



ونظرا لعدم إمكان الاستفادة من حرارة الاحتراق في مثل هذه التفاعلات فقد طورت الطريقة بحيث تحرق ثلث كمية كبريتيد الهيدروجين إلى ثاني أكسيد الكبريت وتولد معظم كمية الحرارة في هذا التفاعل ، ويمكن الاستفادة منها في أغراض التسخين .



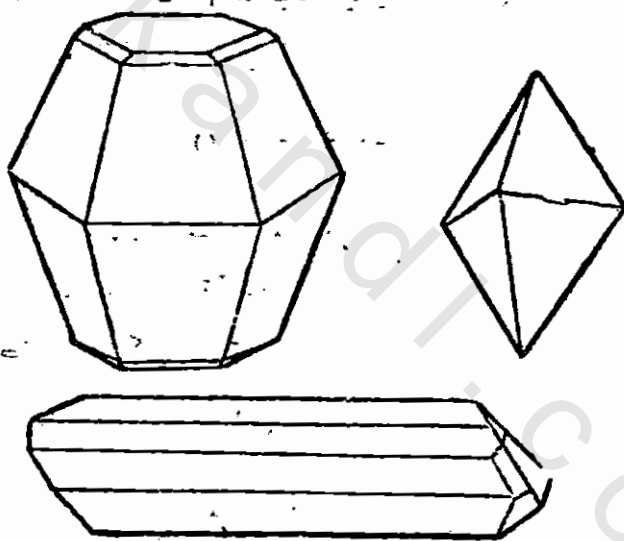
يخلط ثاني أكسيد الكبريت مع ثلثي كبريتيد الهيدروجين فيتحول المخلوطة إلى الكبريت والماء .



الصور التامة .

الكبريت . يوجد الكبريت على هيئة بلورات تنبع نظام الارثورومبك

وتعرف بالكبريت المعيني (شكل ١٥١) وهو عديم اللون في الماء ، ولكنه يذوب في ثاني كبريتيد الكربون . وعند تبخير المحلول تتكون البلورات المعينية ثمانية . وهو ينصهر عند $112,8^{\circ}$ ويسمى الكبريت السائل كبريت لمداء Lumida ، وعند بلورة السائل يحصل على بلورات ابرية شفافة تسمى بالكبريت أحادي الميل أو المنشوري (شكل ٥١ ب) وهو ينصهر عند $119,2^{\circ}$ و يذوب في ثاني كبريتيد الكربون ، ويتحول إلى الكبريت المعيني إذا برك عند درجة الحرارة العادية . ويحتوي الكبريت المعيني والمنشوري وسائل الكبريت على جزيئات حلقة من كبر (S₈) .



(شكل ٥١ أ، ب)

وعلى الرغم من احتواء الجزيئات على ثمانية ذرات فان سائل الكبريت يكون ذا لزوجة منخفضة لأن الشكل الكروي للجزيء يجعله لا يبدى أية مقاومة لحركة الجزيئات على بعضها . وعندما ترتفع درجة الحرارة تنفك حلقات الكبريت وتتكون سلاسل طويلة تتداخل مع بعضها مما يؤدي الى زيادة اللزوجة . ويقم لون السائل باستمرار ارتفاع درجة الحرارة

حتى ٢٣٠° حيث يصبح من العسير صبه . ويعزى اللون الاحمر القاتم للسائل الى وجود اليكترونات غير مزدوجة عند نهاية السلسلة . ويسمى هذا الكبريت بكبريت ميو (μ) . إذا برد هذا الكبريت بسرعة فانه يتحول إلى الكبريت اللطاط وهو سائل تحت مبرد ويتحول الكبريت اللطاط وغيره من صور الكبريت إلى الكبريت اللعيني عند درجة الحرارة العادية .

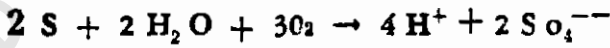
السليين : يوجد في صورة فلزية هي السليين الرمادى ، وهي ثابتة عند درجة الحرارة العادية ويزداد توصيلها للكهرباء كثيرا بتمريرها للضوء ولذلك تستخدم في الخلايا الضوئية الكهربائية . ويوجد السليين المتبلر في صورتين تتكون من الجزيئات ثمانية الذرة سل_٨ (Se_8) وهي تذوب في ثانى كبريتيد الكربون . ويعرف للسليين صورتان لاشكيتان ، احدهما هراء والأخرى سوداء .

التيلور . يوجد على هيئة فلز صلب أبيض فضى هش وتعرف له كذلك صورة لاشكلية .

الخواص الكيميائية .

الكبريت . الكبريت للفرد عنصر نشط عند درجة الحرارة العادية ، وهو أكثر نشاطا من الاكسجين فكثير من الفلزات تتفاعل معه دون تسخين . وقد وجد أن الزئبق يتحد معه أيضا عند ١٦٠° . أما العناصر التي لا تتحد معه مباشرة في اليود والنيتروجين والتيلور والذهب والبلاتين والبلاذيوم . وهو يتفاعل كعامل مؤكسد تجاه الهيدروجين والظرون والحديد عند درجات الحرارة المرتفعة ويتخذ معها مكونا كبريتيد الهيدروجين وثانى كبريتيد الكربون وكبريتيد الحديد . وتسمى

المرکبات التي يتحد فيها الكبريت مع عناصر أقل سالبية منه بالكبريتيدات ويكون الكبريت فيها ثنائي التكافؤ السالب . كما أنه يسلك مسلك العامل المختزل تجاه العناصر الأكثر سالبية مثل الاكسجين والهالوجينات فعند حرق الكبريت في الهواء تكون ثاني اكسيد الكبريت مع قليل من ثالث الاكسيد كما يتأكسد الكبريت ببطء في الهواء الرطب مكونا حمض الكبريتيك .



كما يختزل الكبريت كلا من حمض النتريك والكبريتيك للمركز الساخن . ويختزل الكبريت الكلور في سلسلة من الخطوات تعتمد على درجة الحرارة معطيا أول كلوريد الكبريت ($S_2 Cl_2$) وثاني كلوريد الكبريت ($S Cl_2$) ورابع كلوريد الكبريت ($S Cl_4$) . ويستخدم أول كلوريد الكبريت في تحضير المطاط وهو مذيب جيد للكبريت واليود وبعض كلوريدات الفلزات وكثيرا من المركبات العضوية . والتركيب الاليكتروني لأول كلوريد الكبريت هو $Cl: \ddot{S} : \ddot{S} : Cl$ ولا يعرف أول بروميد الكبريت . كما يعطى الكبريت سلسلة من الفلوريدات منها سادس فلوريد الكبريت وفيه توجد ذرات الفلور عند أركان منشور ثماني وترتبط مع ذرة الكبريت بستة روابط تساهمية . وبذلك يكون لدينا ١٢ اليكترونا محيطة بذرة الكبريت بدلا من ثمانية . ولا يصل تكافؤ الكبريت إلى الحالة السادسة في حالة الهالوجينات إلا مع الفلور نظرا لصغر حجمه الذري عن الهالوجينات الأخرى .

السليق . وهو أقل قوة من ناحية الأكسدة والاختزال عن الكبريت فهو يحترق في الاكسجين مكونا ثاني الاكسيد ويعطى مع الكلور أول الكلوريد . وقد حضرت السليقيدات بالاتحاد للباشر بين السليق والفلزات .

التيلور . ويشبه في خواصه الكيميائية الكبريت والسليين إلا أنه أقل نشاطاً منها .

استخدامات عناصر عائلة الكبريت .

الكبريت . يستخدم في صناعة حمض الكبريتيك ، كما يستخدم ثاني أكسيد الكبريت في تبيض القش ، ويستخدم ثاني كبريتيد الكربون مذيب عضوي هام . ويستفاد من الكبريت في صناعة المطاط كما يستخدم مع الجير في عمل مادة مضادة للحشرات ، وفي صناعة البارود والكبريتات والنيوكبريتات والمخصلات .

السليين . يستخدم السليين في صناعة المين الكهربائية ، وإزالة اللون الأخضر من الزجاج ليصبح عديم اللون ، كما أنه يكسب الزجاج لونا أحمر إذا أضيف بكميات كبيرة . وتصنع إشارات الخطر من هذا الزجاج الأحمر . ويستخدم السليين في تلوين القاشاني ، كما يدخل في بعض أنواع من الصلب وسبائك النحاس .

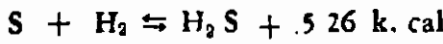
التيلور : يستخدم إلى حد ما في تلوين الزجاج باللون الأزرق أو البني أو الأحمر ، وفي زيادة صلابة الألواح الرصاصية في البطاريات وفلز الطباعة ، كما أنه يكسب الصلب سهولة التشغيل ويكسب الحديد الزهر صلابة وثيقة من التآكل .

الهيدريدات (Hydrides)

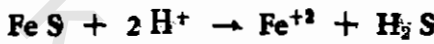
يوجد كبريتيد الهيدروجين في الطبيعة في الشايب الكبريتية والغازات المتصاعدة من البراكين حيث يتكون بتحلل المواد النباتية

والحيوية . كما تتكون كميات كبيرة من الغاز اثناء تكرير البترول . وإذا احرق في جزء محدود من الهواء يتكون الكبريت وبخار الماء .

ولا يمكن الحصول على كبريتيد الهيدروجين بالاتحاد المباشر بين العنصرين لأن التفاعل عكسي ، اذ لا يتكون عند الاتزان سوى ٢٪ من الغاز .



ويحضر الغاز في المعمل بتفاعل كبريتيد الحديد مع حمض مخفف



كذلك يمكن الحصول على محلول الغاز تسميها الثيو اسيتاميد حيث تزداد سرعة التفاعل بالتسخين .

ويحضر سليفيد الهيدروجين بالاتحاد المباشر بين العناصر في أنسوبة مقفلة ، وبتفاعل سيلينيد فلز مع حمض مخفف ، كما يحضر تيلوريد الهيدروجين بتفاعل الاحماض المخففة مع بعض التيلوريدات

الخواص الطبيعية للهيدريدات

جميعها غازات عديدة اللون كريهة الرائحة ، وهي سامة جدا . وتبليخ قوة كبريتيد الهيدروجين السامة قوة سيانيد الهيدروجين ، وهو يسبب صداما إذا وجدت منه كميات صغيرة في الهواء . أما الكميات الكبيرة منه فانها تؤدي إلى شلل في المراكز العصبية للقلب والرئتين وتنتهي بالانغماس والوفاة . كما أن سيلينيد الهيدروجين أقوى من كبريتيد الهيدروجين في هذا المسلك . وكبريتيد الهيدروجين أثقل من الهواء ويدون في الماء بمقدار ١٠ جزىء جرامى / لتر عند ١٨°م وخلافا للماء فان حريشات هذا الغاز

غير متجمعة ، لذلك تفلئ عند درجة حرارة منخفضة جدا ولا^١ حد بينها روابط هيدروجين .

القواس الكيميائية.

تفكك الهيدريدات عند تسخينها إلى اللكونات ، ويحترق كبريتيد الهيدروجين في الهواء مكونا ثاني أكسيد الكبريت . أما إذا كانت كمية الهواء محدودة فإن التأكسد يقف عند تكوين الكبريت ، كما أن الكبريت يترسب عند تعرض الغاز المحترق لسطح بارد .

ويتفاعل هيدريد السليين والتيلور مع الهواء بسهولة ولكن ناتج التفاعل هو العصر للمرد وليس الاكسيد كما تتفاعل الفلزات النشطة مع كبريتيد الهيدروجين وتطرده الهيدروجين وهو يشبه في هذا التفاعل للاء والاحماض الضعيفة .



ونظرا لأن الكبريت في كبريتيد الهيدروجين يعطى اليكتروناته بسهولة ، فإن كبريتيد الهيدروجين عامل مختزل قوي . فهو يختزل مركبات الحديد إلى الحديدوز والبروم إلى بروميد الهيدروجين والبرمنجنات إلى أيون اللنجور والبيكرومات إلى ملح الكروميك وحمض النتريك إلى ثاني أكسيد النتروجين وفي هذه التفاعلات يتأكسد الغاز إلى كبريت منفرد . وعند استخدام كمية كبيرة من العامل المؤكسد يسير التفاعل إلى الكبريتات . ويختزل الهيدريد ثاني أكسيد الكبريت إلى الكبريت . وقد يعزى تكوين الكبريت للنفرد في وائج الراكب إلى هذا التفاعل لأن كليهما من الغازات الراكبة .

وتسمى محاليل الهيدريدات في الماء أحماض الهيدروكبريتيك والهيدروسيلينيك والهيدروتيوريك ، وهي أحماض ضعيفة ثنائية القاعدة .
تأين على مرحلتين .



وإذا عرض محلول كبريتيد الهيدروجين للهواء مدة طويلة ترسب الكبريت نتيجة لتأكسد أيون الكبريتيد

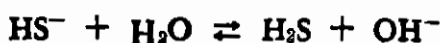


وتزداد القوة الحامضية للهيدريد بزيادة الوزن الذري للعنصر ، فنجد أن سيلينيد الهيدروجين أقوى من كبريتيد الهيدروجين بنسبة ١ : ١٠٠٠ تقريباً .

الكبريتيدات والسيلينيدات والتيلوريدات

لما كانت الأحماض ثنائية القاعدة فإنه يمكن الحصول على نوعين من الأملاح ومحفز للتحلل الهيدروجيني بمرار الغاز في محلول من الصودا الكلووية . أما للتحلل العادي فيحضر بإضافة مكافئ من الصودا الكلووية إلى ملح الهيدروجيني وتحضر كثير من الكبريتيدات بالأحماض الباشرين القوية والكبريت كما في حالة الحديد والألمنيوم مثلاً . ولكبريتيدات الفلزات واختلاف قابليتها للذوبان أهمية كبرى في الكيمياء التحليلية . ومن الكبريتيدات التي تنوب ولها كبريتيدات الباريوم والكالسيوم والصوديوم أما كبريتيدات عناصر المجموعة الرابعة التحليلية فتنبوب في الأحماض الخفيفة (عدا السكوبك والنيكل) ولا تنوب كبريتيدات للمجموعة الثابتة في الأحماض .

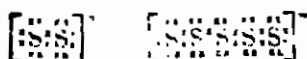
ومحاليل الكبريتيدات الذائبة في الماء قلوية التأثير نتيجة للتميؤ وضعف حمض الهيدروكبريتيك بالنسبة للقاعدة . ولما كانت الهيدريدات الأخرى أقوى حموضة من كبريتيد الهيدروجين فإن أملاحها تكون أقل ميلا للتميؤ



ويكشف عن الكبريتيد بالتسخين مع حمض الخليك ثم غمس ورقة خلات الرصاص في المحلول فتسود .

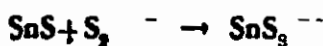
الكبريتيدات عدادية الشق (Polysulphides)

إذا أضيف الكبريت إلى محلول كبريتيد أو صهر كبريتيد قلوى مع الكبريت ، تكون الكبريتيد عدادى الشق ، وفيه ينحد الكبريت مع أيون الكبريتيد ليكون أيونا معقدا صيغته (S_x^{2-}) حيث $x=2-8$ ويشبه أيون ثانى الكبريتيد أيون البيروكسيد فى تركيبه ، حيث ترتبط ذرتا الكبريت برابطة تناسقية .

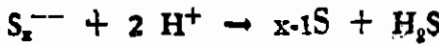


كبريتيد ثنائى كبريتيد خماسى

وأيونات الكبريتيد عدادى الشق عوامل مؤكسدة مثل البيروكسيد ، فهى تؤكسد كبريتيد القصدير إلى الثيوفسفيرات



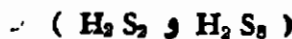
وإذا أضيف حمض إلى محلول كبريتيد عداى ، انفصل الكبريت أبيض اللون ويتصاعد كبريتيد الهيدروجين .



ويرجع ذلك إلى تفكك الحمض للتكون فى الوسط القلوى أو للتبادل . أما إذا أضيف محلول الكبريتيد الأصفر إلى كمية من حمض قوى بعذر أو عند تفكك الكبريتيد العداى بحمض الفورميك الخالى من الماء ، انفصل من المحلول أو المركب الصلب مادة زيتية صفراء تحتوى على أحماض رباعية وخماسية وسداسية الكبريت .



ويمكن فصل مكونات مثل هذا الخليط بتقطيرها تحت ضغط مخفف ، أما إذا قطر الخليط تحت الظروف العادية فإن نواتج التقطير تحتوى على كمية من الحمضين الثنائى والثلاثى .

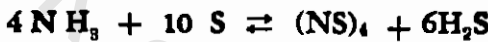


وعند معادلة هذه الأحماض بقلوى فإنها تتحلل بشدة معطية الكبريتيد العداى وينفصل الكبريت ولذلك يلزم تجنب وجود فائض من القلوى عند معادلة محاليل أملاحها بحمض ما . ولحفظ هذه الأحماض فى أوعية زجاجية يلزم معالجة هذه الزجاجات بحمض قوى حتى تزول كل الآثار القلوية التى توجد على سطح الزجاج . وتفكك الأحماض عداية الكبريتيد إلى الكبريت وكبريتيد الهيدروجين . تتفاعل بخار الماء ، ولذلك فإن تحضير الإحماض المحتوية على الكبريت الأكثر تتفاعل الأحماض المحتوية على كبريت أقل مع الكبريت غير ممكن عملياً .

مركبات الكبريت النتروجينية :

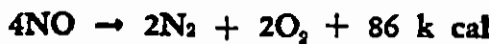
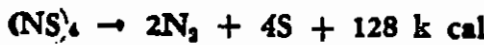
يتحدد الكبريت مع النتروجين ويكون مركبات تشبه في تركيبها أكاسيد النتروجين ، وللمركب للناظر لا أكسيد النيتريك هو نيتريد الكبريت (SN)₄ ويطلق عليه عادة رابع نيتريد الكبريت . وهو يتكون على صورة بلورات ذهبية اللون . أما النيتريد للناظر لثنائي أكسيد النتروجين فهو (ن ك ب ٢) سائل أحمر قاتم يظهر أسود اللون اذا كان في طبقة سميكة .

ويتكون رابع نيتريد الكبريت عند اذابة الكبريت في النشادر

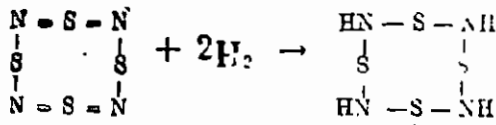


ويكون التفاعل عكسيا . ولازاحة الاتزان تجاه تكوين نيتريد الكبريت يلزم ازالة كبريتيد الهيدروجين من حيز التفاعل ، ويتم ذلك باضافة يوديد الفضة إلى المواد المتفاعلة .

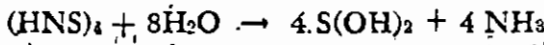
ويشبه تركيب رابع نيتريد الكبريت تركيب الكبريت للنفرد حيث تحمل ذرة من النتروجين محل ذرة كبريت . وفي هذا المركب يكون الكبريت هو الجزء للموجب بينما يمثل النتروجين الجزء السالب من الجزيء . وحرارة تكون نيتريد الكبريت اكبر من الاكسيد للناظر .



ولذلك يتحلل النيتريد بانفجار اذا سخن إلى ١٣٠° . ويختزل الهيدروجين النشط رابع نيتريد الكبريت إلى رابع إيميد الكبريت . ويمكن اجراء هذا التفاعل بفعل كلوريد القصدير في وجود البنزين .



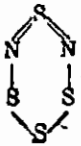
ويتحلل مركب الاميد بالماء إلى النشادر وحمض الكبروكساليك



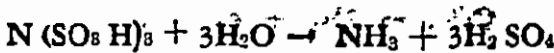
ويتفاعل الكلور مع رابع نيتريد الكبريت وينتج كلوريد الثيازيل

الثلاثي

أما المركب الآخر وهو (بب ك ب) فتركيبه كما يلي . ومن هذا التركيب يتضح أنه يخالف فوق اكسيد النيتروجين في طريقة الترابط ولذلك فإنه لا يعيل إلى التفكك إلى جزيئات متفرقة ذات التركيب (بب ك ب).



وعند تفاعل محلول مركز من كبريتيت الصوديوم الحامض مع نيتريت الصوديوم المتلخ يتكون الملح الصوديومي لحمض النيتريدو سلفونيك . ويمكن ترسيب هذا الحمض على هيئة ملح البوتاسيوم شحيح الذوبان . وتحلل لحمض النيتريدو سلفونيك في المحاليل الحامضية غير أن عملية التميؤ لا تعطي المركبات الاصلية إذ ينتج النشادر وحمض الكبريتيك .



وتكون نواتج التميؤ الاول هي إמידو حمض السلفونيك وأميدو حمض السلفونيك . وتعتمد نواتج تفاعل كبريتيت الصوديوم الهيدروجيني وبيترت الصوديوم على كمية الكبريت المضافة . فإذا أضيفت ثلثي كمية الكبريت تكون الهيدروكسيل أمين ثنائي حمض السلفونيك والذي يمكن فصله

على هيئة ملح البوتاسيوم أيضا . وعند تميؤ هذا المركب يتكون أيضا حمض الكبريتيك .

مركبات كيويتيل الامونيوم

إذا حلت مجموعة الكبريتيل محل ذرتي هيدروجين من جزيء النشادر تكون مركب السلفيميد ، أما إذا كانت ذرتي الهيدروجين من جزيئين مختلفين تكون مركب السلفاميد .

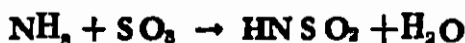
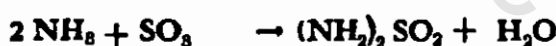
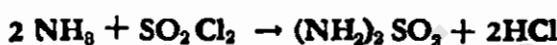


سلفاميد

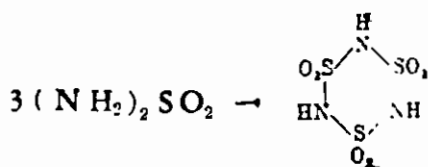


سلفيميد

ويتكون المركبان معا عند تفاعل النشادر الجاف مع كلوريد الكبريتيل أو ثالث أكسيد الكبريت .



ولقد ات هيدروجين المرتبطة مع ذرة النيتروجين في هذه المركبات خواص حامضه إذ يتفاعل السلفاميد مع ترات القصة في المحاليل النشادرية مكونا ملح القصة ورمزه $(HN Ag)_2 SO_2$ كذلك يكون السلفيميد أملاح الصوديوم والقصة $(Na N) SO_2$. وعند تسخين السلفيميد بمحضر إلى ١٨٠ - ٢٠٠ م يتحول هذا المركب إلى ملح النشادر لتريمر حلقى .



المركبات الاكسيجينيه لعائله الكبريت :

تكون عناصر مجموعة الكبريت الاكاسيد التالية :

الكبريت	السيلين	التيلور	الاكسيد
كبر ١	—	تل ١	أول اكسيد
كبر ٢	—	—	سيسكوى اكسيد
كبر ٣	سل ٣	تل ٣	ثاني اكسيد
كبر ٤	سل ٣	تل ٣	ثالث اكسيد
كبر ٥	—	—	سابع اكسيد
كبر ٦	—	—	رابع اكسيد

ثاني اكسيد الكبريت (Sulpher Dioxide)

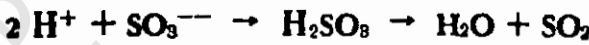
ثاني اكسيد الكبريت غاز عديم اللون أثقل من الهواء ، يذوب بسهولة في الماء معطيا محلولاً حامضياً . وللغاز رائحة الكبريت المحروق ويخزن في اسطوانات من الحديد أو الزجاج عقب إزالته ، وفي الحالة الأولى يلزم أن يكون الغاز جافاً وإلا تأكل الحديد .

تحضيره ووجوده

يوجد الغاز ضمن الغازات البركانية ، وفي جو المدن الصناعية : ناجماً عن الكبريت للوجود في الفحم ، ويحضر الغاز في الصناعة بمحرق الكبريت أو

بتسخين بعض الكبريتيدات في الهواء ، مثل كبريتيد الزنك أو النحاس أو بيريت الحديد وهذه هي الخطوة الأولى في تحضير هذه الفلزات .

ويحضر الغاز في المعمل بتفاعل الكبريتيت الهيدروجيني مع الاحماص المخففة التي تمد التفاعل بأيونات الهيدروجين اللازمة ، فيتكون حمض الكبريتوز الذي ينحل إلى ثاني اكسيد الكبريت والماء .

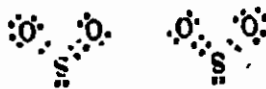


كما يتكون ثاني اكسيد الكبريت عند اختزال حمض الكبريتيك المركز بالنحاس أو الكربون أو الكبريت .



توكيب جزىء ثانى اكسيد الكبريت:

يمكن كتابة التركيب الاليكترونى لثانى اكسيد الكبريت كما يلى :



فى كل جزىء يوجد موضعان للرابطة المزدوجة فى التركيب. وإذا أمكن وضع أكثر من تركيب واحد لمركب ما فكان التركيب الاليكترونى الحقيقى لا يكون مشابها لآى تركيب منها بل يكون واقعا بينهما ويسمى (resonance hybrid) . وقد وجد بالتجربة أن الرابطين بين الاكسجين والكبريت متشابهتين وتقعان فى خواصهما وسطا بين الرابطة الاحادية

والمزدوجة . هذا بالإضافة إلى أن ثبات جزيء ثاني أكسيد الكبريت أكبر مما تمشى مع أى صيغة من الصيغتين .

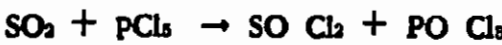
الخواص الأذائية لثاني أكسيد الكبريت السائل :

يستخدم ثاني أكسيد الكبريت السائل ككديب جيد لعدد من اللواد منها كثير من الاملاح ، وكوسط لبعض التفاعلات . وهو أجود توصيلا للتيار الكهربائي من الماء . ويفسر هذا للسلك على أساس تأينه الذاتي كما يحدث مع الماء والنشادر .

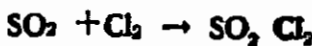


وهو مركب قطبي ولذلك يذيب كثيرا من المركبات الايونية . ومعاليل الاملاح فيه جيدة التوصيل للكهرباء .

تفاعلات ثاني أكسيد الكبريت : يتأكسد ثاني أكسيد الكبريت بواسطة الاكسجين في وجود حافز إلى ثالث أكسيد الكبريت ، ويتفاعل أيضا مع خامس كلوريد الفوسفور مكونا كلوريد الثيونيل .



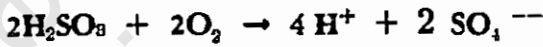
ويتحد مع الكلور مكونا كلوريد الكبريتيل
(Sulphuryl chloride)



ويذوب الغاز في الماء مكونا حمض الكبريتوز وهو حمض ضعيف ثنائي القاعدية ويتأين على مرحلتين ، كلتاها ضعيفة ولكن الثانية أضعف من الأولى .



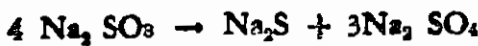
وعلى ذلك فإن الحمض يعطى أملاحا هيدروجينية بتفاعل جزئى من قلاوى مع جزئى من الحمض وأملاحا عادية بتفاعل جزئيين من القلاوى وحمض الكبريتوز وأملاحه عوامل مخترلة ، فالحمض يتأكسد عند تعرضه للهواء متحولا إلى حمض الكبريتيك كما تكون الكبريتات للعرضة للهواء مشوبة ببعض الكبريتات .



ويختزل حمض الكبريتوز برمجنات البوتاسيوم إلى أيون للنحوز والبيكرومات إلى ملح كروميك ومركبات الحديد إلى حديدوز ويمثل تفاعل البرمجنات كما يلى .



وعند تسخين الكبريتيت الهيدروجينى انحلت إلى الكبريتيت العادية ، وتساعد ثانى اكسيد الكبريت وللاء كما يحدث عند تسخين البيكرومات تماما . واذا سخنت الكبريتيت حدث تفاعل تأكسد - اختزال ذاتى كما يلى



استخدام ثانى اكسيد الكبريت وحمض الكبريتوز

يستخدم ثانى اكسيد الكبريت السائل فى الثلاثجات بدلا من النشادر والتريون ، وفى عمليات تبيض القش والحريير والصوف ، وفى حفظ الاطعمه لمنع التخمر بالكبريتا والفرن ، كما يستخدم فى الصناعة فى تحضير حمض

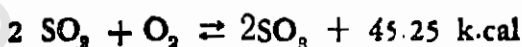
الكبريتيك وفي معالجة الكيروسين والاجزاء الخفيفة من الزيت . وتفسر ازالة الالوان باختزال اللواد للون بواسطة حمض الكبريتوز أو بتكوينه مركب اضافة معها ، غير أن اللون يعود ثانية عند تعرضها للضوء والهواء . ويستخدم كبريتيت الكالسيوم الهيدروجيني في معالجة لب الخشب . فاذا غليت رقائق الخشب مع الكبريتيت تحت ضغط عند ١٧٧°م ذاب اللجنين الذي يربط الالياف وزالت الالوان تاركة لباً أبيضاً يستخدم في صناعة الورق .

ثاني أكسيد السيلين : وهو مركب صلب متبلور يتكون من وحدات SeO_2 متجمعة في سلاسل طويلة . ويمكن تحضيره بحرق السيلين في الهواء أو معالجته بحمض النيتريك للتركز والتبخير حتى الجاف . ويسمى الاكسيد معطياً بلورات ابرية طويلة عند تسخينه تحت الظروف العادية . وهو اكثر قابلية للذوبان في الماء من ثاني اكسيد الكبريت والتيلور . وحمض السيلينوز (H_2SeO_3) مركب ثابت يمكن الحصول عليه في حالة متبلورة بتبخير محلول ثاني الاكسيد . وهو أقل في قدرته الاختزاليه وأقوى اكسدة من حمض الكبريتوز . كما أنه يعطى أملاحاً عادية وأملاحاً هيدروجينية .

ثاني أكسيد التيلور : يحضر بنفس الطرق المستخدمة للحصول على ثاني أكسيد السيلين . وهو يتسامى مثل ثاني أكسيد السيلين معطياً بلورات إبرية لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الصودا الكاوية معطية التيلوريت التي يترسب منها حمض التيلوروز باضافة الاحماض المعدنية . وحمض التيلوروز أضعف من حمض الكبريتوز والسيلينوز ، وله خواص مترددة تنضح من إتصاف التيلور ببعض الخواص الفلزية .

ثالث اكسيد الكبريت (Sulpher Trioxide)

تخصيمه : عند احتراق الكبريت فى الهواء تتكون كميات صغيرة من ثالث اكسيد الكبريت بالإضافة إلى ثانى اكسيد الكبريت . وإذا سخن الكبريت مع الاكسجين تكوّن كمية صغيرة من ثالث اكسيد الكبريت تبعاً للمعادلة :

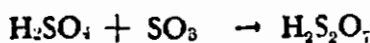


وإذا رفعت درجة الحرارة إلى ٤٠٠°م ، فإن التحول إلى ثالث الاكسيد يكون تاماً ولكن التفاعل يكون بطيئاً للغاية . وقد وجد أن بعض الحوافز مثل البلاتين المجرأ تجريبياً دقيقاً أو خامس اكسيد الفاناديوم (V₂O) ، ينقص الوقت اللازم لحصول الاتزان . وإذا رفعت درجة الحرارة عن ٤٠٠°م فإن ثالث الاكسيد المتكون يتحلل ، وذلك تبعاً لقانون فانتهوف الذى ينص على أنه إذا سخن نظام فى حالة اتزان فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يمتص الحرارة .

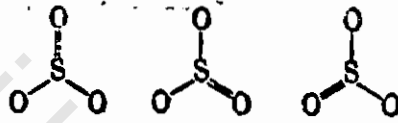
خواصه : يتجمد ثالث اكسيد الكبريت من مصهوره فى الصورة الثلجية التى تتحول إلى صورة الاسبتوس عند إضافة آثار من الرطوبة . وهو يذخر فى الهواء ويزوب فى الماء معطياً حمض الكبريتيك وإذا استخدمت كمية محدودة من الماء يتكون الحمض على هيئة جزيئات غير متأينة .



ويزوب بسهولة فى حمض الكبريتيك المركز مكوناً حمض بيروكبريتيك المعروف باسم حمض الكبريتيك المدخن .



توكيب جزئى ثالث اكسيد الكبريت : ثالث اكسيد الكبريت فى الحالة البخارية احادى الجزئية ، تشغل ذرة الكبريت فيه مركز مثلث متساوى الاضلاع وتوجد ذرات الاكسيجين عند رؤوسه وقد وجد أن طول الرابطة بين الكبريت والاكسيجين أقصر من الرابطة المفردة ، ولذلك يكتب جزئى ثالث اكسيد الكبريت على الصور الثلاث المبينه

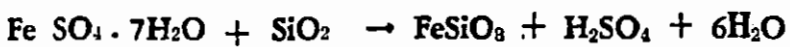


ويعتقد أن ثالث اكسيد الكبريت يتكون من مخلوط من الجزئيات أحادية وثلاثية الجزئى وهذه الاخيرة تحتوى على حلقات سداسية . وتوجد ثلاث صور صلبة لثالث اكسيد الكبريت ، أحداها تشبه الثلج وتتركب من جزئيات ثلاثية ، والثانية تشبه الاسبتوس وتكون من وحدات كبر ام (SO₃) مرتبطة على هيئة سلاسل طويلة ممتدة لطول البلورة . أما الصورة الثالثة فقيها تتركب سلاسل كبر ام على هيئة طبقات .

حمض الكبريتيك Sulphuric acid



حضر جلوبر Glauber وفالتين Valentine الحمض بتسخين كبريتات الحديدوز للمروفة بالزاج الاخضر مع الرمل .



وهو من أهم اللواد الصناعية التى تلتقى كثيرا من الضوء على قدرة البلد الصناعية .

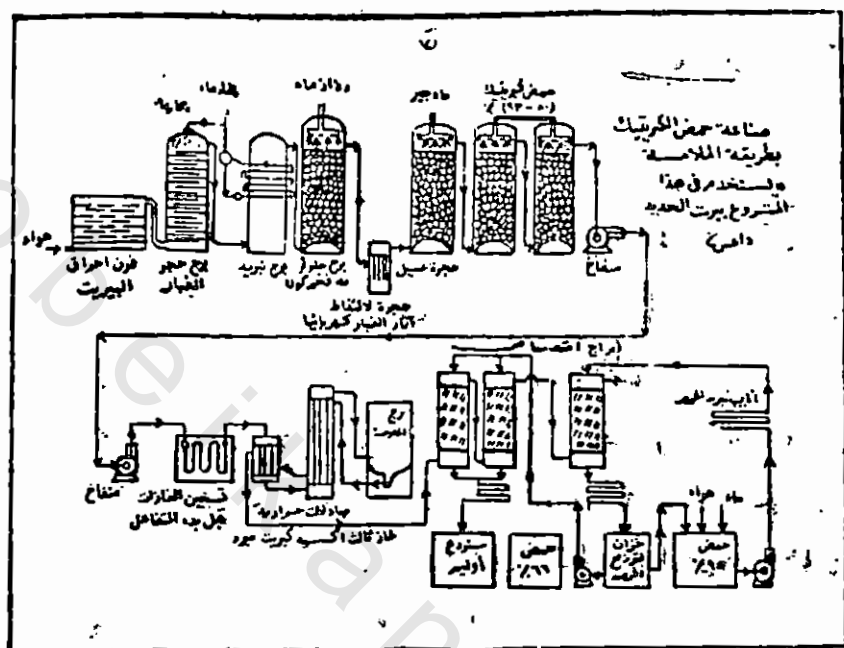
صناعة حمض الكبريتيك :

يحضر الحمض التجارى بطريقتين هما طريقة اللامسة وطريقة الحجر الرصاصية .

طريقة اللامسة (Contact process) : وفيها يحضر ثاني اكسيد الكبريت مادة باحراق الكبريت أو الكبريتيدات في الهواء ثم يؤكسد إلى ثالث اكسيد الكبريت بالتسخين مع الاكسجين في وجود حفاز مناسب . وقد استخدم البلاطين المجزأ أول الامر ، أما الآن فقد حل محله خامس اكسيد التاناليوم لانه مقاوم لتسمم كاتالازة أرخص من البلاطين . وعلى الرغم من أن التفاعل طارد للحرارة ومن ثم يفضل حلوه عند درجة حرارة منخفضة ، فإن التفاعل يكون بطيئا للغاية ولذلك تهضل درجة ٤٠٠°م حيث تتسكون حمضية التفاعل ٩٨٪ .

ونظرا لأن ثالث اكسيد الكبريت المخلوط مع الاكسجين لا ينوب في الماء بسهولة على الرغم من شدة تفاعله مع الماء ، فإذ يختص في حمض الكبريتيك المركز يسمى حمض هيدروكبريتيك الذى يتحول إلى حمض كبريتيك بإضافة الماء .

ويتكون الجهاز المستخدم (شكل ٥٤) من فرن بيريت نحصل منه على ثالي الاكسيد الكبريت يحرق بيريت الحديد ، ثم حجره الاتربة لترشيح الغازات من الاتربة ثم يوج محتوى على قطع من الكوارتز يرش فيه رذاذ من الماء ، ثم في برج يرش فيه حمض الكبريتيك للتركز على قطع من الكوارتز أيضا لتجفيف الغازات ثم حجره لتخليص الغازات من مركبات الزرنيخ . بعد ذلك تدخل الغازات في فرن تسخين قبل امرارها في برج التلامس . تنظم درجة الحرارة عند الحد المطلوب بسرعة سريان الغاز في حجرات التلامس وبعد ذلك تدخل الغازات حجره محتوى على حمض كبريتيك مركز لإذابة ثالث اكسيد الكبريت .

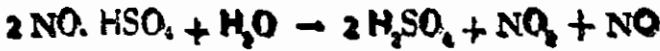
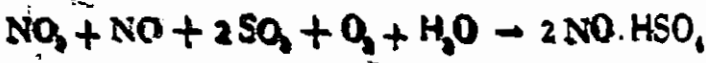


(شكل ٥٢)

٢ - طريقة الحجر الرصاصي (Lead chamber process): تعتمد هذه الطريقة على استخدام اكسيد النيتروجين كحافز لا كسدة ثاني اكسيد الكبريت .

ويحصل على ثاني اكسيد الكبريت بتسخين خام البيريت في الهواء وذلك بمرار تيار من الهواء خلال فرن البيريت (شكل ٥٣) . تمرر الغازات بعد ذلك على قدور النتر التي يتكون فيها حمض النتريك بتفاعل حمض الكبريتيك مع نترات الصوديوم . وقد استخدم حديثا حمض النتريك الخالص بدلا من هذا الخليط . تدخل أبخرة حمض النتريك مع ثاني اكسيد الكبريت إلى برج جالوفر من القاع حيث يتكون حمض الكبريتيك بالاكسدة للباشرة .



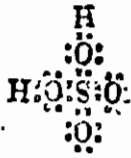


ويعاد أكسيد النيتريك عند نهاية العملية إلى برج جلوفر Glover حيث يستخدم مرة أخرى ، ولكن نظرا لأن جزءا من أكسيد النيتروجين يفقد أثناء العملية ، فإنه يجب تعويضها بانتقال كميات جديدة. هذا ومحتوى الحمض المحضر في التيسال على ٦٠ - ٧٠٪ من حمض الكبريتيك إلا أنه يمكن تركيزه بالتسخين في آنية من الرصاص ، ولا يجب أن يتسع التركيز عن هذا الحد حيث أن الرصاص ينوب في الحمض المركز على هيئة الملح الهيدروجيني وذلك تستخدم آنية من السليكا أو الودورون (وهو صيغة من السليكون والحديد) حيث يمكن تركيز الحمض فيها إلى نسبة قدرها ٩٣٪ موحلا الحمض التي المحضر بطريقة التلامس فالحمض الكبريتيك يكون محتويا على حوائب من الزرنيخ والرصاص والحديد .

خواص الطبيعة لحمض الكبريتيك

حمض الكبريتيك التي سائل عديم اللون ، يدخن عند التسخين نتيجة لتحلل جزء منه إلى ثالث أكسيد الكبريت وبخار الماء . ويكون التقدال أكثر بالنسبة لثالث أكسيد الكبريت وبذلك ينقص تركيز الحمض حتى يصل تركيزه إلى ٩٨.٣٣٪ حيث ينثى الحمض عند ٣٣٨م دون تغير في تركيزه . وينوب الحمض في الماء مع إطلاق قدر كبير من الحرارة ، ومن ثم فإن عند تخفيف الحمض يلزم إضافة الحمض إلى الماء لأن إضافة الماء إلى الحمض يؤدي إلى تناثره .

الخواص الكيميائية .



تحات ذرة الكبريت في جزيء حمض الكبريتيك هربما بأربع ذرات من الاكسجين ، وبما يلى تركيب الجزيء

الايكترونى . وترتبط جزئيات الحمض من طريق روابط الهيدروجين التى تؤدى إلى ارتفاع درجة غليان السائل . ويمزى القدر الكبير من الطاقة للنطلقة عند تخفيف الحمض إلى تكون هيدرات وأيونات هيدرونيوم . ويعرف لحمض الكبريتيك هيدرات ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{x H}_2\text{O}$) أحادية وثنائية ورباعية للماء ، ويتأين الحمض على خطوتين ويكون التأين الأول تاما فى المحاليل المخففة ولكن التأين الثانى غير تام . وعلى الرغم من ذلك فان منحنى التعادل لا يوضح إلا خطوة واحدة تشمل تعادل أيونى الهيدروجين .



ونظرا لسراسته للماء فانه يستخدم كعامل مجفف للغازات التى لا تتفاعل معه كيميائيا عند مرورها خلاله ، كما يمكنه إزالة الماء من المركبات العضوية المحتوية على الهيدروجين والاكسجين بنسبة وجودهما فى الماء مثل السكر والسليولوز التى تتفحم بتاثير الحمض .



ويستخدم حمض الكبريتيك المركز الساخن كعامل مؤكسد ، وتتوقف نواتج الاختزال على تركيز الحمض ودرجة الحرارة وقوة العامل المختزل ، وتكون نواتج التفاعل تحت ظروف مختلفة هى كـ ب ، كـ ب⁻ ، كـ ب⁻ ، وقد سبق ذكر تفاعل الحمض مع بروميد الهيدروجين والكربون والكبريت . كما أنه يستطيم أن يطرد الأحماض المتطايرة مثل هاليدات

الهيدروجين والاحماض الاكسيجينية الاخرى الاقل تطايرا من أملاحها .
الكبريتات .

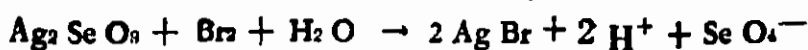
يعطى حمض الكبريتيك نوعين من الاملاح ، كبريتات أصلية وكبريتات هيدروجينية . وجميع الكبريتات قابلة للذوبان في الماء عدا كبريتات الكالسيوم والايسترشيوم والباريوم والرصاص فانها قليلة الذوبان أو شحيحة ومن أهم الكبريتات كبريتات الصوديوم وعشاريه الماء (ملح جلوفر) وكبريتات المغنسيوم سباعية الماء (ملح إسوم) وكبريتات النحاس خماسية الماء (الزاج الازرق) وكبريتات الحديدور سباعية الماء (الزاج الاخضر) وكبريتات الخارصين سباعية الماء (الزاج الابيض) .

استخدام حمض الكبريتيك .

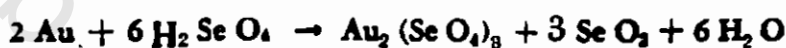
يستخدم حمض الكبريتيك في صناعة كبريتات الامونيوم والاسمدة الفوسفاتية ، وفي تكرير البترول وتنظيف سطح الحديد قبل تغطيته بالزنك أو التصدير أو المينا ، وفي تحضير الاصباغ والكيماويات والمواد للعقمة من قطران الفحم . ويدخل في تحضير محاليل الاليكتروليات لترسيب الفلزات كهربائيا وحمض الهيدروكلوريك والنيترك والدهانات والبلاستيك والالوان .

حمض السيلينيك .

ثالث اكسيد السيلين جسم صلب شديد التجمع ، لم يحضر في صورة نقية حتى الآن ، وقد أدت محاولة تحضيره من حمض السيلينيك إلى تطاير الحمض في صورة مركب صلب . وهو يحضر بأكدة حمض السيلينوز بحمض البيركلوريك ، أو فوق اكسيد الهيدروجين أو الكلور أو بتفاعل البروم مع معلق من سيلينيت الفضة .



ويشبه حمض السيلينيك حمض الكبريتيك في خواصه ولكنه أقوى منه اكسدة ، والمحص المركز يذيب الذهب إذا سخن معه مكونا سيلينات الذهب .

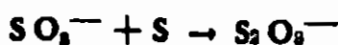


حمض التيلوريك :

يحضر ثالث اكسيد التيلور بتسخين حمض التيلوريك (مد ١٠٠ تل ١٠٠) إلى درجة حرارة غير مرتفعة ، وهو مركب صلب برتقالي ، لا يذوب في الماء والقلويات المخففة والاحماض ولكنه يذوب في القلويات للركيزة مكونا تيلورات . ويحضر حمض التيلوريك بأكسدة التيلور بواسطة مخلوطا من حمض النيتريك والبيروميك . ويرمز له بالرمز السابق لا بالرمز بدتل ؛ وهو أكثر إمامة من حمض الكبريتيك والسيلينيك وذلك لكبر حجم ذرة التيلور . وحمض التيلوريك يعطى أملاحا مثل M H Te O_6 و $\text{M}_2 \text{Te O}_6$ وهو حمض ضعيف .

الاحماض الاخرى للكبريت :

حمض الثيوكبريتيك . تتكون الثيوكبريتات عند غلي الكبريت مع محلول كبريتيت لمدة طويلة :

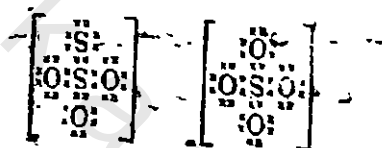


وعند تبخير المحلول تنفصل بلورات خماسية الماء ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$) وعندما يحمض محلول الثيوكبريتات يتحرر حمض الثوكبريتيك عديم الثبات

الذي ينحل إلى حمض كبريتوز وكبريت وهذا الأخير يتفكك بدوره إلى ثنائي أكسيد الكبريت والماء .

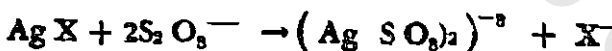


ويشبه أيون الثيو كبريتات أيون الكبريتات فيما عدا أن إحدى ذرات الأكسجين قد حل محلها ذرة كبريت .

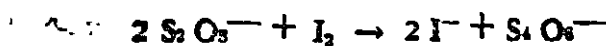


أيون الكبريتات أيون الثيو كبريتات

وتعرف ثيو كبريتات الصوديوم بالهيبو وهي تستخدم في عمليات التصوير لاذابة أى هاليد فضة لم يمتزج صوريا إلى الفضة من على سطح الطبقة الحساسة في أوراق التصوير والأفلام .



وتستخدم المحاليل القياسية من الثيو كبريتات في التقدير الكمي لليود حيث يتم التفاعل كما يلي :

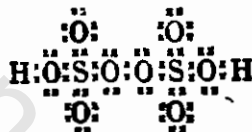
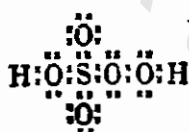


وفيه يتأكسد أيون الثيو كبريتات إلى أيون رباعي الثيونات. ويبلغ متوسط حالة التأكسد لكبريت في الثيو كبريتات + ٢ بينما تكون في رباعي الثيونات + ٢.٥ . كما تستخدم الثيو كبريتات كذلك في إزاله

الكلور الزائد من الأفضة والورق للبيضة بمحقوق إزالة الالوان وذلك باختزاله إلى الكلوريد الذائب .

احماض فوق الكبريتيك .

يعتبر حمض أحادى فوق الكبريتيك (H_2SO_5) وفوق ثنائى الكبريتيك ($H_2S_2O_8$) مشتقين من فوق اكسيد الهيدروجين . ففى المركب الأول حلت مجموعة HSO_5 محل احدى ذرتى الهيدروجين ، وفى المركب الثانى حلت مجموعتين محل ذرتى الهيدروجين . وفيما يلى التركيب الاليكتروبى للحمضين .



حمض فوق أحادى الكبريتيك

حمض فوق ثنائى الكبريتيك

ويحضر الحمض الاحادى بتأثير فوق اكسيد الهيدروجين على ثالث اكسيد الك



كما يحضر بمعالجة الحمض الثنائى بحمض الكبريتيك للتركز على البارود أما الحمض الثنائى فيحضر بالتحليل الكهربائى لحمض الكبريتيك كما سبق ذكره فى باب فوق اكسيد الهيدروجين . وهذه الاحماض عوامل مؤكسدة قوية .

حمض الكلورو سلفونيك :

يحضر باحلل ذرة كلور محل مجموعة هيدروكسيل فى حمض الكبريتيك وذلك بتفاعل ثالث أو خامس كلوريد الفوسفور مع حمض الكبريتيك

للدخن ، أو بفاعل كلوريدا الهيدروجين مع ثالث اكسيد الكبريت .



وهو سائل عديم اللون يدخن في الهواء الرطب ويتفاعل بشده مع الماء مكونا حمض الهيدروكلوريك والكبريتيك وهو يستخدم لادخال مجموعة السلفونيك في المركبات العضوية .

الاحماض الثيوية .

تعرف أربع أحماض ثيوية رمزها $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ حيث تتراوح قيمة n بين ٢ ، ٥ ، وتعرف بنتائي وثلاثي ورباعي وخماسي حمض الثيونيك . ويتكون الحمض من مجموعتين من HSO_3 مرتبطين مباشرة أو عن طريق ذرة أو اثنين أو ثلاثة ذرات من الكبريت على الترتيب . هذا ولم تحضر الاحماض للنفرقة حتى الآن ولكن أملاحها معروفة .

ويعرف أيضا ملح هيدروكبريتيت أو هيسوكبريتيت الصوديوم أو ثنائي الثيونيت ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ، وهو عامل مختزل قوى يستخدم في بعض الصناعات كعامل مبيض ، ويحضر باختزال الكبريتيت الهيدروجيني بالمخارصين .