

Unit Two

University of Anbar

College of Science

Department of Chemistry

Second Year

Inorganic Chemistry

جامعة الانبار

كلية العلوم

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

الكيمياء اللاعضوية

Lec.8 (Unit 2)

الزمرة السادسة

Group VIA

مدرس المادة

أ.د. عمر حمد العبيدي

Prof. Dr. Omar Al-Obaidi

الزمرة السادسة

Group VIA

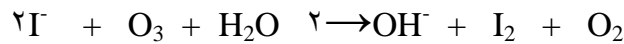
زمرة الاوكسجين

٥.٧ - المجموعة السادسة

تتألف المجموعة السادسة من خمسة عناصر توزيعها الالكتروني موضح أدناه:

الأكسجين	$1s^2 2s^2 2p^4$
الكبريت	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
السيلينيوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
التيلوريوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$
البولونيوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^4$

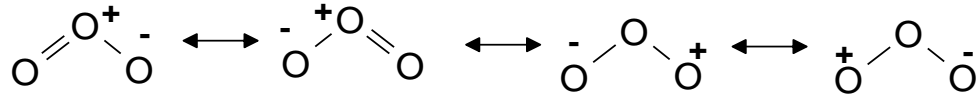
يستكمل الغلاف الأخير لعنصر الأكسجين بثمانية إلكترونات ويمكن إنجازها بتكوين أيون ثنائي الشحنة السالبة O^{2-} أو استعمال التساهم لأثنين أو أكثر أو تكوين رابطة مزدوجة مع الذرات الأخرى. أيون الأكسيد يؤخذ به في اتحاد أنواع عديدة من الأنيونات وباعتبار أحجامها الصغيرة فإن الأكاسيد الأيونية عادة تمتلك طاقات شبكية عالية. لباقي عناصر المجموعة، الأيون ثنائي الشحنة السالبة يكون أقل أهمية من الكبريتيدات الأيونية، وتتكون السيلينييدات والتيلوريونيدات فقط بواسطة كاتيونات أكثر قاعدية. عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم أقل كهروسالبية من الأكسجين (الجدول ٢.٧) ونزعتها تكوين التساهمية بدل من كهروتساهمية بحالات أكسدة أساسية +٢ و +٤ و +٦ كحالات مهمة. العناصر الأولى في المجموعة فيها يختلف الأكسجين بوضوح من العناصر الأخرى. يظهر الكبريت تشابه مع السيلينيوم وإلى حد ما التيلوريوم. ولما يبدو الكبريت كليا لا فلز. من السيلينيوم حتى نهاية المجموعة تزداد الخاصية الفلزية. عنصر البولونيوم (Po) هو الفلز الوحيد في هذه المجموعة. الأكسجين عديم اللون ويتكاثف عند درجة حرارة منخفضة إلى سائل أزرق. يعتبر جزيء الأكسجين ثنائي الذرية بارا مغنطيسي لديه إلكترونين فرديين بمدارات $\pi^* 2p$. يوجد الأكسجين أيضا في شكل ثلاثي الذرية، الأوزون الذي يتكون بتراكيز قليلة عندما يعرض الأكسجين للتفريغ الكهربائي. التسيل التجزيئي للأكسجين الأوزوني يعطى O_3 النقي (درجات الغليان للأكسجين والأوزون هي $183^\circ C$ و $112^\circ C$ - على التوالي). الأوزون مادة ماصة للحرارة وأنشط بكثير من الأكسجين. يتفاعل الأوزون مع يوديد البوتاسيوم المائي معطيا اليود بكمية قياسية حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



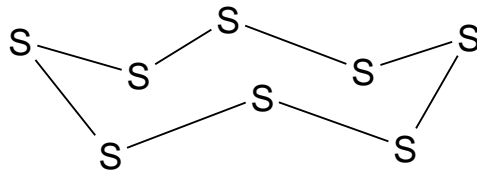
ويمكن استخدام هذا التفاعل في نزع الأوزون. الأوزون ليس بشبيه الأكسجين وهو دايامغناطيسي، زاوية الرابطة هي 117° وطول الرابطين متساوي وقيمتها تشير إلى أن ميزاتها تعتبر رابطة ثنائية.

الشكل-٩.٧: تداخل المدارات في O_3 ينتج عنه (أ) روابط σ (ب) روابط π غير المستقر بالمكان (π) (delocalised)

مدارات جزيئية من π غير المستقرة. الإلكترونات الأربعة المتبقية (اثنان من الذرة المركزية وواحد من كل ذرة طرفية) يشغل مداري π ذو الطاقة المنخفضة، ويترك المدار مضاد الترابط المتبقي. لذلك فمدارات النظام π تكمل رتبة الرابطة للروابط σ الأصلية. ميزة الرابطة المتعددة يمكن اعتبارها أيضا في إطار نظرية رابطة التكافؤ والتي ستشمل الرنين بين الأشكال الآتية:



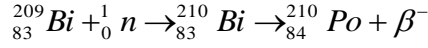
يوجد الكبريت في صور عديدة، عند درجة حرارة الغرفة يكون شكل صور الكبريت هي المعينية (Rhombic form)، ولكن عند درجة حرارة أعلى من $95.6^\circ C$ فإن شكل صور الكبريت أحادية الميل (Monoclinic) وهي الأكثر ثبات. التحول الداخلي بين الشكلين الاثنين بطيء ويمكن وجوده في اقل من درجة التحول. الصورتان تحتويان على حلقة S_8 المتعددة (Puckered) (الشكل-١٠.٧). توجد حلقات S_8 أيضا في الكبريت السائل بقليل أعلى من درجة الانصهار، ولكن بارتفاع درجة الحرارة تتكسر الحلقات وتتواصل لتكون سلاسل، وبناء على ذلك يصبح السائل أكثر لزوجة. الارتفاع في درجة الحرارة أيضا يجلب التناقص في أطوال السلسلة وينتج عنه وصول اللزوجة إلى قمته ومن بعد تقل. عند درجة حرارة $200^\circ C$ تقريبا يصبح السائل تماما متحرك.



الشكل-١٠.٧: جزيء S_8 الحلقي المتعد (Puckered ring)

يمكن تحضير الشكل البلوري الآخر للكبريت بواسطة خلط محلول ثيو كبريتات الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك المركز، و ناتج استخلاص وإعادة بلورة الراسب الأصفر بواسطة التولوين يكون عالي الثباتية الذي يعرف باسم الكبريت الأنجلي (Engel's sulphur) المحتوى على جزيء S_6 وليس S_8 وشكله حلقات متعددة بتركيب الكرسى. يحضر الكبريت غير المتبلر أو البلاستيكي بسكب الكبريت المنصهر إلى الماء حيث لا يحتوي على حلقات جزيئية ولكن سلاسل حلزونية من ذرات الكبريت. يوجد السيلينيوم في عدة أشكال معظمها حمراء وتحتوى على حلقات Se_8 المتعددة. وعلى خلاف الكبريت، فهو يوجد في الشكل الرمادي وله خواص أشباه الفلزات وهو موصل ضوئي. يعرف التيليريوم فقط في شكل أشباه الفلزات. البولونيوم هو فلز مشع. يوجد الكبريت بصورة عنصر وكذلك على هيئة كبريتات وكبريتيد الفلز. يوجد السيلينيوم والتيليريوم بكميات صغيرة بصورة سيلينييدات وتيليريونيدات. في

خامات كبريتيد الفلز يتم الحصول على العناصر عادة من الغبار المتساقط والذي يتم تجميعه في خامات الكبريتيد المحمصة. يوجد البولونيوم بكميات دقيقة في خامات اليورانيوم وهو ناتج التحلل الإشعاعي ويحضر بقذف البزموت بواسطة النيوترونات حسب التفاعل النووي الآتي:



العنصر ذو نشاط إشعاعي عالي بكونه مصدر لجسيمات ألفا.

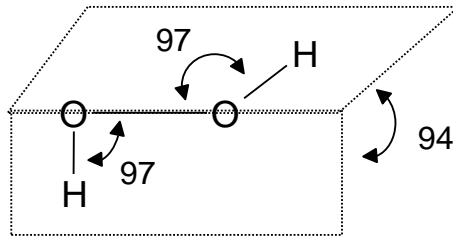
٦.٧- تفاعلات الكبريت السيلينيوم والتيليريوم

تتحد عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيليريوم مع العديد من الفلزات عند تسخينها لتكون الكبريتيدات والسيلينييدات والتيليريونيدات. تشتعل العناصر في الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد، و تتحد مباشرة مع الهالوجينات، و تعتمد طبيعة الناتج على ظروف التفاعل. تفاعل الكبريت مع الكلور يؤدي لتكوين مركبات S_2Cl_2 أو SCl_2 أو SCl_4 التي تعتمد على درجة الحرارة والتركيز النسبي للعناصر. فعندما تعالج هذه المركبات بحمض النيتريك المركز الساخن تتأكسد العناصر إلى أكاسيد الكبريت هو العنصر الوحيد الذي يذوب في المحاليل القلوية مكونا أيون عديد الكبريت S_n^{2-} .

أيون الأكسيد العالي القاعدية يتفاعل مع الماء كالأتي :

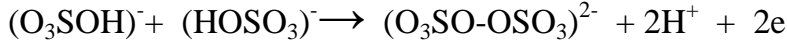


ووفقا لذلك تنتج الأكاسيد الأيونية بواسطة الفلزات في حالات الأكسدة المتوسطة، وهي مواد قاعدية. تحتوي أكاسيد اللا فلزات على أكسجين متصل تساهميا وسلوكها حمضي. وبالمثل فهو حقيقة بالنسبة لأكاسيد العناصر في حالات الأكاسيد العالية، كما هو منظور على سبيل المثال في السلوك تجاه الماء، أكاسيد CrO_3 أو SO_3 أو Cl_2O_6 هي أكاسيد أيونية لها درجات انصهار عالية بينما الأكاسيد التساهمية ما لم يكون لها تراكيب شبكية كما في ثلاثي أكسيد البورون أو ثاني أكسيد السيلكون، فهي عادة متطايرة. الأكاسيد المتعادلة (مثل المشار لها أعلى) أو في الأنيونات الأكسجينية مثل SO_4^{2-} ، CrO_4^{2-} ، MnO_4^{2-} ، لها خواص كمانحات $\sigma\pi$. تحتوي مركبات فوق الأكسيد على مجموعة -O-O- أو أيون $[\text{O-O}]^{2-}$. فوق أكسيد الهيدروجين Hydrogen Peroxide بيروكسيد الهيدروجين أو الماء الأكسجيني له الصيغة (H_2O_2) له تركيب كتاب المفتوح كما هو مبين في الشكل-١١.٧. ويسمى أيضا

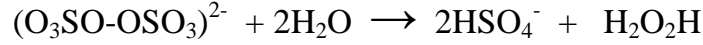


الشكل-١١.٧: فوق أكسيد الهيدروجين

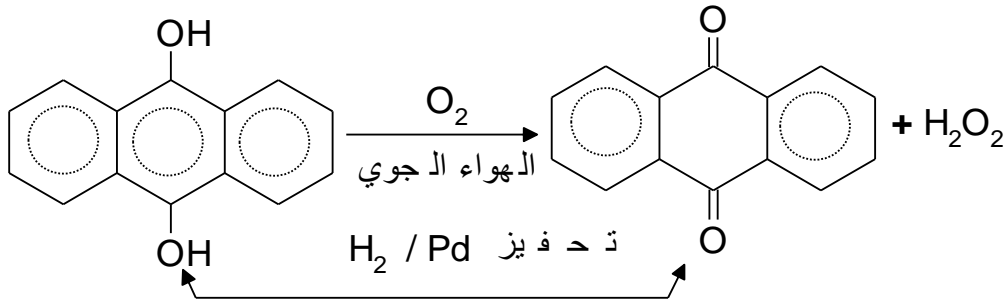
يحضر فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الطرق الكهربائية حيث يتم أكسدة حمض الكبريتيك المائي إلى حمض فوق أكسيد ثنائي الكبريتيك كالآتي:



ينتج عن تقطير المحلول المائي التحلل المائي لفوق أكسيد الأنيون، ولكن في نفس الوقت يتم الاحتفاظ بالرابطة وينتج فوق أكسيد الهيدروجين كالآتي:



الطريقة الصناعية البديلة لتحضير فوق أكسيد الهيدروجين هي استغلال تفاعلات أكسدة- اختزال ٢-إيثيل الأنتراكوينول والكوينول المناظر حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



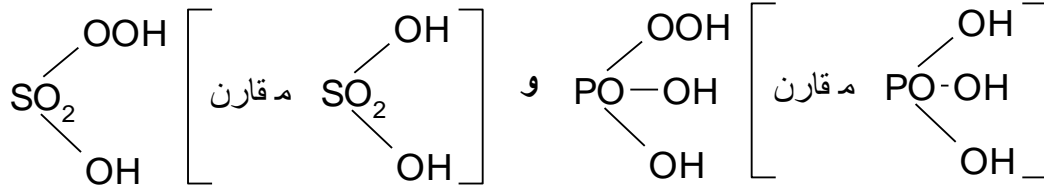
في العمليتين يتم الحصول على فوق أكسيد الهيدروجين كمحلول مائي، ولكن المادة النقية يمكن الحصول عليها بواسطة التقطير التجزيئي. لون فوق أكسيد الهيدروجين في حالته النقية أزرق فاتح صافي (درجة انصهاره -0.89°C ودرجة غليانه 150°C) والتي عندها يتحلل إلى الماء والأكسجين. المحاليل المائية ثابتة بوجود حمض، ولكن سريعا ما يحدث تحلل في المحاليل القاعدية أو إذا وجدت أيونات الفلزات الثقيلة. المادة النقية ومحاليلها عوامل مؤكسدة قوية جدا في محلول الحمض أو القلوي، على سبيل المثال، يتأكسد مركب هيدروكسيد الكروم الثلاثي إلى الكرومات بواسطة محلول فوق أكسيد الهيدروجين القاعدي كالآتي:



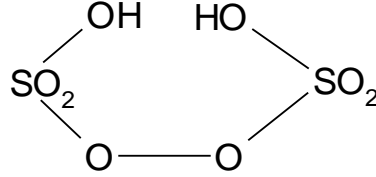
مع عوامل مؤكسدة قوية جدا، مثل أيون البرمنجنات أو الكلور، سيسلك فوق أكسيد الهيدروجين كعامل مختزل وفقا لنصف التفاعل الآتي:



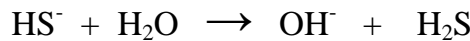
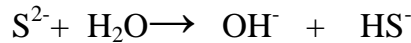
توجد مجموعة البيروكسي في المركبات العضوية وغير العضوية. يوجد عدد من الأحماض في حيث توجد مجموعة -O-OH بدل من مجموعة OH، فمثلا



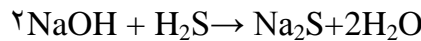
هذه الأحماض تعرف بفوق أكسيد أحادي أحماض وأسماء الأمثلة السابقة هي حمض فوق أكسيد أحادي حمض الكبريتيك وحمض فوق أكسيد أحادي حمض الفوسفوريك. عندما تلحق نهايات مجموعة البيرأكسي بالذرة المركزية كما هو موضح أدناه:



يوجد أيون فوق الأكسيد في المحيط ويزود بواسطة كاتيونات عالية الكهروموجبية مثل التي اشتقت من الفلزات القلوية أو الفلزات القلوية الأرضية. بعض من فوق أكاسيد الفلزات يمكن تحضيرها بواسطة تسخين الفلز مع الأكسجين، على سبيل المثال، ينتج فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 من تسخين عنصر الصوديوم في زيادة من الهواء، بينما المركبات الأخرى يمكن تحضيرها بإمرار الأكسجين على محلول الفلز في مذيب الأمونيا. والجدير بالذكر أن أيون O_2^{2-} هو دايامغناطيسي ورتبة رابطته واحد. الفلزات القلوية (باستثناء الليثيوم) والفلزات القلوية الأرضية يمكنها تكوين فوق الأكاسيد والتي تحتوي على أيون O_2^- البارامغناطيسي. تعمل أيونات O_2^{2-} كليجاند حيث تتناسق مع أيونات معينة من الفلزات الانتقالية. معظم الفلزات تكون كبريتيدات وسيلينيدات وتيليريونيدات، وعند معالجة هذه المركبات بحمض ستعطى مركبات الهيدروجين H_2S , H_2Se , H_2Te كغازات كريهة الرائحة. ومحاليلها المائية حمضية، حيث تزداد قوة الحمض بنقصان قوة رابطة الهيدريد، ويسرى هذا على H_2S فصاعدا. كبريتيدات الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية مركبات أيونية، ولكن اكتساب الحمض الضعيف سيسلك تحلل مائي شامل في المحاليل كالاتي:



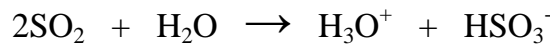
المحاليل تذيب الكبريت بتكوين أيونات عديد الكبريتيد ذات الصيغة العامة S_n^{2-} . يمكن الحصول على عديد كبريتيد الهيدروجين أو السلفانات ذات الصيغة العامة H_2S_n كزيت أصفر بواسطة تحميص عديد كبريتيد الفلز. يحضر مركب كبريتيد الصوديوم صناعيا بواسطة معالجة محلول هيدروكسيد الصوديوم بكبريتيد الهيدروجين وفقا للتفاعل الكيميائي الآتي:



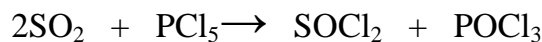
كبريتيدات الفلزات الأقل قاعدية مثل كبريتيد الحديدوز FeS لها خواص شبيهة بالفلزية تكسبها الطبيعة الفلزية في الترابط والمحتمل وجودها فيما بين هذه المركبات. الكبريتيدات ذات الصيغة MS_2 على سبيل المثال، FeS_2 تحتوي على وحدات S_2 غير مترابطة. تتفاعل عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم مباشرة مع الهالوجينات معطية العديد من مركبات الهالوجين، بالرغم مع ان اليود هو المركب الوحيد المتكون بصيغة TeI_4 ، فان أقصى حالة أكسدة محققة للتيلوريوم هي +6. مركب سداسي فلوريد الكبريت هو المركب الأساسي SF_6 ، ولكن ناتجه يحتوي على كميات ضئيلة من SF_4 و S_2F_{10} . رباعي فلوريد الكبريت هو عبارة عن غاز عال الفعالية ولكن سداسي فلوريد الكبريت هو الآخر غاز حامل. تركيب SF_4 بني على أساس ثلاثي الأضلاع ثنائي الهرمية المشوهة لخمس أزواج الكترونية (أربعة أزواج مترابطة وزوج واحد حر) في الغلاف المكافئ لذرة الكبريت. جزيء SF_6 هو ثمان الأسطح الهرمي. يسمى أحيانا مركب ثنائي كلوريد الكبريت S_2Cl_2 بأحادي كلوريد الكبريت. والمركب سائل برتقالي برائحة الوقود يستعمل كمذيب للكبريت في براكين المطاط. وشكله يشبه شكل مركب فوق أكسيد الهيدروجين. يتفاعل ثنائي كلوريد ثنائي الكبريت مع الكلور منتجا ثنائي كلوريد الكبريت SCl_2 ورباعي كلوريد الكبريت SCl_4 ، ولكن هذه المركبات تسعى للتحويل إلى الكلور و S_2Cl_2 . يتفاعل ثنائي كلوريد الكبريت مع الأمونيا معطيا نيتريد الكبريت S_4N_4 وهو مادة صلبة برتقالية تركيبها حلقي ثلاثي الأبعاد المدمج. اختلافات عديدة بين هاليدات هذه العناصر وهاليدات الكبريت المناظر، إذ يرجع هذا على قدرة السيلينيوم والتيلوريوم على استيعاب الأغلفة المكافئة لأكثر من اثني عشرة إلكترون، وهو العدد الكلي عند الكبريت. إحدى النواتج لهذا هو SeF_6 و TeF_6 القابلة للتحلل المائي بينما SF_6 لا يتحلل مائيا. امتداد الغلاف المكافئ، علاوة على ذلك يسمح تكوين أيونات مثل $[TeCl_6]^{2-}$ حيث يوجد فيها أربعة عشر إلكترون مرتبطة بذرة التيلوريوم. أهم أكاسيد الكبريت هو ثنائي الأكسيد SO_2 ، وثلاثي الأكسيد SO_3 ، وتوجد أيضا أكاسيد أخرى مثل S_2O و SO_4 . ينتج ثاني أكسيد الكبريت بتحميم الكبريت أو كبريتيدات الفلز في الهواء. وهو غاز خائق وبسهولة يكتف إلى سائل عديم اللون. يغلى السائل عند درجة حرارة $-10^\circ C$ ، وهو مذيب جيد ويسلك التأين الذاتي الآتي:



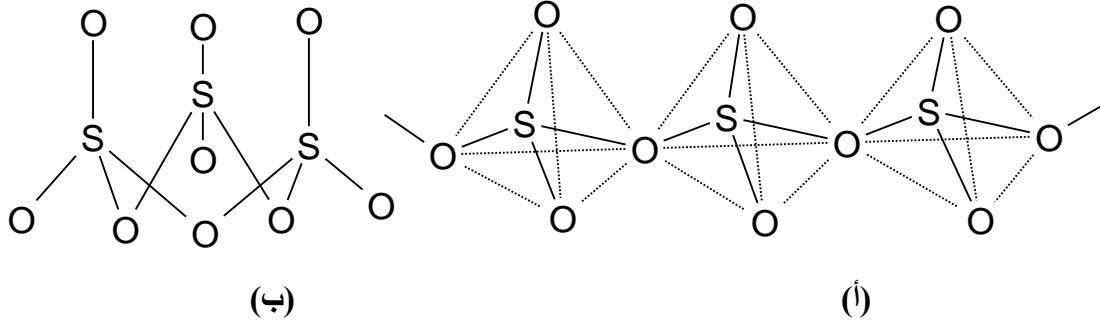
ويبدو إن هذا التأين غير معروف. ثاني أكسيد الكبريت شديد الذوبانية في الماء ومحلولة الناتج حمضي ضعيف يرجع إلى الاتزان الآتي:



يرجح المحلول غالبا بكونه محاليل حمض الكبريتوز، ومع أن هذا خطأ حيث تم توضيح أن حمض الكبريتوز، H_2SO_3 غير موجود. يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع خماسي كلوريد الفوسفور ليعطي خليط من كلوريد الثيونيل وكلوريد الفوسفور الأكسجيني حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



ويمكن فصل الناتجين بواسطة التقطير التجزيئي. يستخدم كلوريد الثيونيل في تحضير كلوريدات الفلزات. يتحد ثاني أكسيد الكبريت مع الأوكسجين معطيا ثالث أكسيد الكبريت، ولكن التفاعل بطيء جدا ما لم يستعمل محفز. في عملية تصنيع حمض الكبريتيك يكون المحفز إما بلاتين أو وفي عمليات غرف الرصاص فالمحفز هو أكسيد النيتريك، V_2O_5 خامس أكسيد الفناديوم



الشكل-١٢.٧: SO_4 رباعي الأسطح الهرمي في ثالث أكسيد الكبريت (أ) التواصل في الشبكة (أشكال α و β) و (ب) تعدد ثلاثي حقي (شكل γ)

يتفاعل ثالث أكسيد الكبريت بشدة مع الماء، وفي التحضيرات الصناعية لحمض الكبريتيك في البداية يذاب في حمض الكبريتيك عندئذ يقطر المحلول الزيتي الناتج. ثالث أكسيد الكبريت مادة صلبة متطايرة توجد في ثلاثة صور. صور α و β شبيهات بالأسبستوس (الحريير الصخري Asbestos) بتراكيب على أساس سلاسل SO_4 رباعية الأسطح الهرمية (الشكل-١٢.٧ (أ))، بينما الصورة γ تشبه الثلج وتتكون من جزئيات ثلاثية التعدد (الشكل-١٢.٧ (ب)). ثالث أكسيد الكبريت الغازي هو أحادي التعدد، وله تركيب مسطح ثلاثي الأضلاع. وبالمثل بكونه مادة حمضية، فثلاثي أكسيد الكبريت عامل مؤكسد قوي جدا. أكاسيد السيلينيوم SeO_2 والتريليوم TeO_2 هي مواد صلبة بيضاء عندما تحرق عناصرها في الهواء. يذوب ثاني أكسيد السيلينيوم في الماء معطيا محلول حمض السيلينيوز H_3SeO_3 ، ثاني أكسيد التيليريوم تقريبا لا يذوب في الماء. يستعمل ثاني أكسيد السيلينيوم كعامل مؤكسد في الكيمياء العضوية. يمكن الحصول على ثالث أكسيد السيلينيوم وثالث أكسيد التيليريوم بسحب ماء حمضي السيلونيك والتيلوريك. الجدول-٣.٧ يبين قوائم الأحماض الأوكسجينية للكبريت، حيث صنفت هذه الأحماض وفقا لحالة أكسدة ذرة الكبريت المركزية. ومن خلال الأحماض الأوكسجينية يوجد ترابط π غير المستقر. العديد من الأحماض غير معروفة في الحالة الأولى واعتبرت فقط كأملح. أيون ثنائي الثيونات $S_2O_4^{2-}$ هو أيون الهيبوكبريتيت أو الهيدروكبريتيت الذي ينتج عندما يختزل المحلول المائي للكبريتيت بواسطة غبار الزنك. والتعرف على ملح أو ملحين من هذا الملح غير المهم. تعتبر ثنائي الثيونات عاملا مختزلا قويا خصوصا في المحاليل القلوية

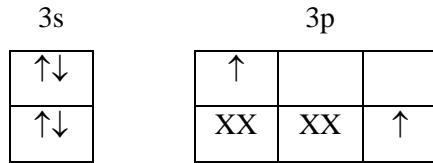
الجدول-٣.٧: الأحماض الأكسجينية للكبريت

حالة أكسدة ذرة الكبريت المركزية	الصيغة	أسم الحمض	التعليق
+٢	H ₂ SO ₂	الكبروكسيل*	
+٣	H ₂ S ₂ O ₄	ثنائي ثيونوز*	ذرات الكبريت متكافئة
+٤	H ₂ SO ₃	الكبريتوز*	
	H ₂ S ₂ O ₅	فوق الكبريتوز*	رقم الأكسدة الرئيسي +٤ ومع ذلك ذرات الكبريت غير متكافئة
+٥	H ₂ S ₂ O ₆	ثنائي الثيونيك	ذرات الكبريت متكافئة
+٦	H ₂ SO ₄	الكبريتيك	
	H ₂ S ₂ O ₇	بيرو(ثنائي)الكبريتيك	ذرات الكبريت متكافئة
	H ₂ S ₂ O ₃	ثيوكبريتيك	أحدى ذرات الكبريت يعاز لها بليجانذ ثنائي الشحنة السالبة
	H ₂ S _n O ₆	عديد ثنائي الثيونيك	ذرات كبريت جسريه تشتمل ليجانذ ثنائي الشحنة السالبة
	H ₂ SO ₅	فوق أكسيد أحادي الكبريتيك	
	H ₂ S ₂ O ₈	فوق أكسيد ثنائي الكبريتيك	ذرات الكبريت متكافئة

*الحمض الحر غير معروف

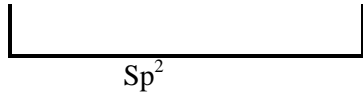


تركيب أيون ثنائي الثيون (الشكل-١٣.٧) يمكن الأخذ به إلى حد ما. كل ذرة كبريت تسلك التهجين sp² واثنان من المدارات المهجنة الشاغرة من كل ذرة تتداخلان مع روابط σ من الليجانذ الأكسيدي .



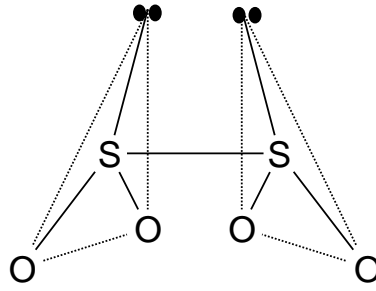
الكبريت (III)

الكبريت (III) في S₂O₄²⁻



X تمثل إلكترونات الممنوحة من ليجانذ

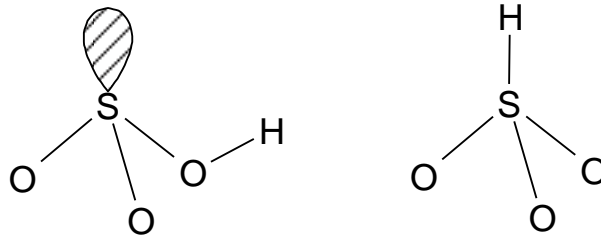
وتنتج رابطة S-S من التزاوج الإلكترون المنفرد المتبقي بذرة الكبريت مع الإلكترون المناظر في الذرة الأخرى.



الشكل-١٣.٧: أيون ثنائي الثيونات؛ المستويات ثلاثية

الأضلاع عند الزوايا اليمنى بالنسبة للورقة.

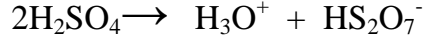
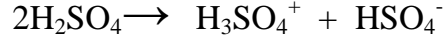
حمض الكبريتوز لا يوجد إلا أنه يمكن الحصول على كبريتيتات وبيكبريتيتات الفلز بإمرار ثاني أكسيد الكبريت بمحلول هيدروكسيد الفلز، بالإضافة لذلك يمكن الحصول على البيروكبريتيتات المحتوية على أيون $S_2O_5^{2-}$. هذه المركبات هي عبارة عن عوامل مختزلة وتتحلل لتعطي ثاني أكسيد الكبريت عند تسخينها مع الحمض. أيون الكبريتيت له التركيب الهرمي والذي أعتبر في إطار ترتيب رباعي الأسطح الهرمي لترابط σ بثلاثة أزواج إلكترونية وزوج حر مفرد حول ذرة الكبريت (IV) المركزية. يوجد أيون البيكبريتيتات في المحلول في شكل ترحال الهيدروجين وهذا موضح (بالشكل-١٤.٧).



الشكل-١٤.٧: أشكال ترحال الهيدروجين بأيون البيكبريتيت

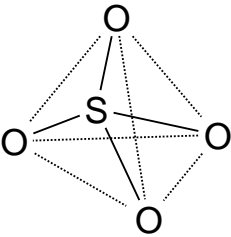
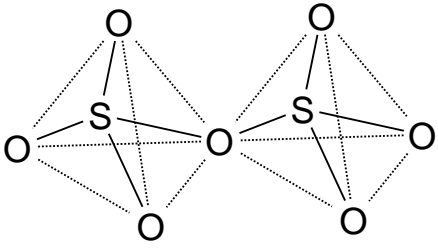
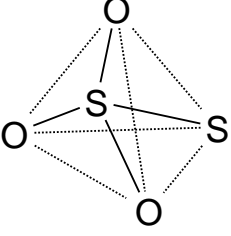
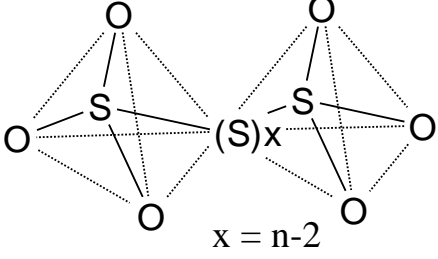
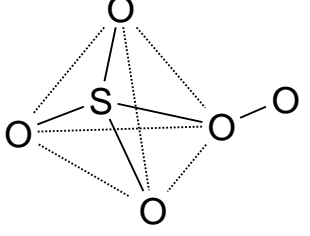
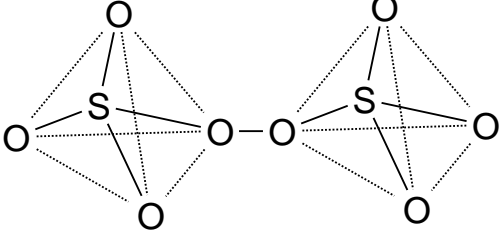
يمكن تحضير محلول أيون ثنائي الثيونات $S_2O_6^{2-}$ بأكسدة ثاني أكسيد الكبريت بواسطة أكسيد المنجنيز. الكبريتات والأيونات الأكسجينية الأخرى والتي يمكن تحضيرها يمكن إزالتها بواسطة ترسيبها كأملاح الباريوم. حمض ثنائي الثيونيك قوي وثابت حتى في المحاليل المركزة. تحضر المحاليل المائية لهذا الحمض بمعالجة محاليل أملاح الباريوم بواسطة حمض الكبريتيك ويفصل راسب كبريتات الباريوم. في تركيب أيون $S_2O_6^{2-}$ ذرتي الكبريت متصلتان مباشرة وكل منها مرتبطة بثلاثة ذرات أكسجين مثل هذا الترتيب حول ذرة الكبريت المركزية هو رباعي الأسطح الهرمي. التهجين في ذرات الكبريت (V) يمكن تخيله كالأتي : الإلكترون الفردي يتزاوج مع الإلكترون غير المزدوج بذرة الكبريت (V) الثانية لتنتج رابطة كبريت-كبريت. تراكيب الأنيونات الأكسجينية لهذه الأحماض موضحة بالجدول-٤.٧، وفي جميعها يسهم الترتيب رباعي الأسطح الهرمي حول ذرة الكبريت (VI). حمض الكبريتيك النقي يشار إليه بـ حمض الكبريتيك ١٠٠%. ويمكن تصنيعه بإضافة حمض البيروكبريتيك للحمض الأعتيادي المركز والذي هو H_2SO_4 ٩٨% وزنا تقريبا. ينصهر الحمض النقي عند درجة

حرارة 10.36°C ويغلي عند درجة حرارة 317°C. لحمض الكبريتيك شراهة عالية للماء ويفحم مركبات عضوية معينة مثل الكربوهيدرات. فهو حمض قوي جدا، مواد عدة تعاني بدرجة عالية من برتنته عند الإذابة فيه. التأين الذاتي للسائل إلى حد ما معقد، ولكن يشمل أساسا البرتنة الذاتية وسحب الماء كالأني:



غالبية الكبريتات والبيكبريتات تذوب في الماء، غير أن كبريتات الفلزات الأرضية لا تذوب. أيونات الكبريتات والبيكبريتات شبيهة بالبيروكلورات والنترات، لها الشراهة لتتناسق في المحاليل المائية. ولكن في المحاليل غير المائية حيثما لا يوجد تنافس مع ليجاند الماء، الكبريتات والبيكبريتات تتناسق بقوة سلوك يشبه النترات، وتعمل كما لو كانت ليجاند (ligand) أحادي المنح أو ثنائي المنح ويمكنها إحلال محل الكلوريد من اطار التناسق لأيونات فلزات معينة.

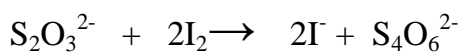
الجدول-٤.٧ : أشكال الأيونات الأكسجينية للكبريت (VI)

الشكل	الصيغة	الاسم
	SO_4^{2-}	الكبريتات
	$S_2O_7^{2-}$	بيرو (ثنائي) الكبريتات
	$S_2O_3^{2-}$	ثيوكبريتيك
	$S_nO_6^{2-}$	عديد ثنائي الثيونات
	SO_5^{2-}	فوق أكسيد أحادي الكبريتات
	SO_8^{2-}	فوق أكسيد ثنائي الكبريتات

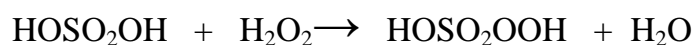
تحضر الثيوكبريتات بتسخين محاليل الكبريتات مع الكبريت . الحمص الحر جدا غير ثابت ، ولكن يمكن فصله عند درجات الحرارة المنخفضة . تحميض الثيوكبريتات ينتج عنه التفكك إلى ثنائي أكسيد الكبريت والكبريت كالأتي:



يمكن أكسدة الثيوكبريتات كيميا بواسطة اليود إلى أيون رباعي الثيونات ، $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



في أيوني $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ و $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ يكون تناسق ذرات الكبريت رباعي الأسطح الهرمي بالحالة التاكسيدية +6 ، وأكسدة بالأعلى يمكن اعتبارها في إطار تحول ليجاند الكبريتيد من أيونات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ إلى الليجاند S_2^{2-} الجسري بأيون $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. يتراكم أيون الثيوكبريتات ذو الصيغة الجزيئية $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ مع أيونات فلزات معينة. مع الفضة (I) ، على سبيل المثال يكون المتراكبات الاتية: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ و $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. في أيونات عديد الثيونات $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ و $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ و $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ و $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ يمكن اعتبار ذرة الكبريت التي توصل بين ذرات الكبريت الوسطية (VI) كمؤسسة لمجموعة ثنائية السالبة ، S_x^{2-} والتي تعمل كليجاند جسري. لذا فأحماض عديد الثيونيك تختلف في التركيب عن حمض ثنائي الثيونيك وأيضا يوجد اختلاف كيميائي ملحوظ. يمكن الحصول على خليط من حمض عديد الثيونيك في المحاليل المائية بإمرار كبريتيد الهيدروجين على محلول ثاني أكسيد الكبريت. وأيضا من المحلول يمكن فصل الأحماض منفردة. يحضر حمض فوق أكسيد أحادي الكبريتيك أو ما يعرف بحمض كارو بتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع حمض الكبريتيك كالاتي :



لا الحمض ولا أملاحه ثابتة. ويمكن الحصول على حمض فوق أكسيد ثنائي الكبريتيك بواسطة الأكسدة الكهربائية لحمض الكبريتيك المائي كالاتي:



أملاح الحمض ثابتة وتستعمل كعوامل مؤكسدة، وهذا التفاعل يحفز بواسطة أيونات الفضة. قوة الأكسدة كبيرة، على سبيل المثال، يتحول ايون المنجنيز (II) إلى ايون البرمنجنات التي فيها حالة تأكسد المنجنيز سباعية. يكون السيلينيوم والتيليريوم أحماض أكسجينية ، ولكن بالمقارنة مع الكبريت، فعدد الأحماض قليل جدا. يتفاعل ثاني أكسيد السيلينيوم مع الماء معطيا حمض السيلينونوز ذات الصيغة الكيميائية $\text{OSe}(\text{OH})_2$ وهو مادة صلبة بيضاء. تختزل السيلينات بسهولة إلى عنصر السيلينيوم وتوافقيا فهي عوامل مؤكسد جدا:

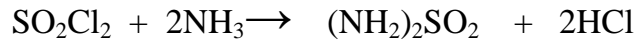


حمض والتيليريوز الحر يبدو وكأنه لا يوجد ، ومع هذا فان تيليريوات الفلز يمكن الحصول عليها من أكسيد التيليريوم TeO_2 . يتحول حمض السيلينونوز إلى حمض السيلينيونيك بواسطة عامل مؤكسد قوي مثل فوق أكسيد الهيدروجين. الحمض أبيض صلب ينصهر عند درجة حرارة 57°C وهو حمض قوي مثل حمض الكبريتيك. ومع ذلك فإن حالة الأكسدة +6 غير مفضلة من قبل السيلينيوم، والحمض أقل

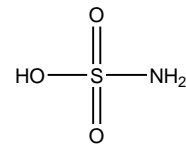
ثبات من حمض الكبريتيك. تعتبر السيلينيوات عوامل مؤكسدة قوية. يحضر حمض التيليريويك والتيليريوات بتفاعل يشمل أكسدة TeO_2 . يختلف حمض التيليريويك بوضوح عن أحماض السيلينيونيك والكبريتيك. العنصر سداسي التناسق كما في Te(OH)_6 ، مع أن الحمض ثنائي القاعدية. حتى في التيليريوات ذات الصيغة M_2TeO_4 للتيليريوم كيمياء فراغية ثمانية الأسطح الهرمية، وبعض من الأكسجينات تسلك كليجاند جسري. أقصى حالة أكسدة لعنصر الكبريت يمكن أن تحضر بواسطة ليجاند الأكسيد أو الفلوريد. وهذه المركبات مثل SO_3 و H_2SO_4 و SF_6 تعتبر دليل على ذلك. لذا، فتوجد مركبات أخرى للكبريت (VI) مثل كلوريد السلفوريل SO_2Cl_2 الذي يحضر بالتفاعل المباشر لثاني أكسيد الكبريت مع الكلور. فهو سائل يتفاعل ببطء مع الماء لينتج حمض الكبريتيك و حمض الهيدروكلوريك كالأتي:



SO_2Cl_2 يقاوم التحلل بالماء. هالو أحماض الكبريتيك ذات الصيغ الكيميائية FSO_3H و ClSO_3H و BrSO_3H هي عبارة عن مركبات سائلة وأحماض قوية، ويمكن اعتبارها كوسائط ما بين حمض الكبريتيك وهاليد السلفوريل. يستعمل مركب كلورو حمض الكبريتيك كعامل كربنة و يتفاعل بانفجار مع الماء، ومع هذا فان فلورو حمض الكبريتيك يشبه فلوريد السلفوريل ويتفاعل ببطء مع الماء. مركب السلفاميد $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2$ يشبه أمونيوم حمض الكبريتيك، وهو مادة بيضاء صلبة يمكن تحضيره ن تفاعل كلوريد السلفوريل مع الامونيا كالأتي:



يقع حمض السلفاميك ما بين السلفاميد وحمض الكبريتيك. لذا تكتب صيغته كالأتي $(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{SO}_2$. وكما هو مبين بالشكل-١٥.٧.



الشكل-١٥.٧: حمض السلفاميك sulphamic acid

حيث أنه يوجد على هيئة زويتيريون ($\text{NH}_3^+ \text{SO}_3^-$ Zwitterion). يتكون حمض السلفاميك عندما يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الهيدروكسيل أمين، ومن الممكن فصل الحمض كبلورات بيضاء صلبة وهو حمض قوي أحادي القاعدية يتم الحصول عليه في حالة عالية من النقاوة، وكما أنه يستعمل كمركب قياسي أولي في القياسات الحمضية. كبريتيدات الفسفور تحضر من تسخين الفسفور والكبريت فوق 100 درجة مئوية تنتج مركبات صفراء اللون تساهمية الترابط وبنسب مختلفة لكلا العنصرين وأهمها P_4S_3 ، P_4S_5 ، P_4S_7 ، P_4S_{10} وهي مشابهة في بنيتها الفراغية لأكاسيد الفسفور. جميع أكاسيد وكبريتيدات الفسفور فعالة جدا لاحتواء جميع ذرات الجزيئة (P, O, S) على مزدوجات الكترونية غير مترابطة قابله للتفاعل كقواعد لويس وتكوين روابط تناسقيه. تعد مركبات الفسفور والكبريت أكثر

فعالية من مركبات الأوكسجين وذلك لان مزدوجاتها الإلكترونية غير المترابطة قابله للانفراد في مدارات d الفارغة وبهذا تستطيع تكوين روابط تساهمية و تناسقيه وهذا مالا تستطيعه ذرات الاكسجين .