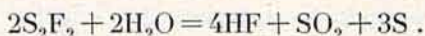
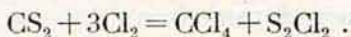


nadgryza szkło, a w wodzie ulega hydrolizie, wydzielając siarkę według równania:



Prawdopodobnie istnieją również pośrednie fluorki siarki, podobne do chlorków siarki (o których mowa niżej). ☒

Przepuszczając strumień chloru gazowego nad siarką otrzymujemy chlorek siarki S_2Cl_2 , ciemno-żółty olej, wrzący w temperaturze 138° . Znaczne jego ilości otrzymuje się technicznie, jako produkt uboczny przy fabrykacji czterochloru węgla CCl_4 działaniem chloru na dwusiarczek węgla CS_2 :



Chlorek siarki stosuje się w przemyśle do wulkanizacji kauczuku »na zimno«.

Przez działanie chlorem na chlorek siarki otrzymuje się dwuchlorek siarki SCl_2



Jest to gaz ciemno-brązowy, ulegający podczas destylacji częściowemu rozkładowi na chlorek siarki i na chlor. Wreszcie nasycając chlorem chlorek siarki w temperaturach poniżej -20° , można otrzymać czterochlorek siarki SCl_4 , ciecz żółtawo-brązową, krzepnącą w temperaturze -30° . Jest to jednak związek bardzo nietrwały, który już poniżej temperatury wrzenia dysocjuje na dwuchlorek siarki i chlor.

Z bromem zdołano otrzymać tylko bromek siarki S_2Br_2 w postaci cieczy czerwonej, wrzącej w temperaturze -46° . Istnienie wyższych bromków jest wątpliwe. Nie udało się również dotychczas otrzymać połączeń siarki z jodem.

TLENKI I KWASY TLENOWE SIARKI.

Siarka łączy się z tlenem w kilku stosunkach stechiometrycznych, tworząc cztery tlenki, z których trzy mają charakter bezwodników kwasowych. Z wodorem i tlenem siarka tworzy kilkanaście połączeń o charakterze dosyć silnych kwasów. Następujące zestawienie daje nam przegląd tych związków:

	(H_2SO_2)	kwas sulfoksyłowy
(S_2O_3) półtoratlenek	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	„ hydrosiarkawy
SO_2 dwutlenek	H_2SO_3	„ siarkawy
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	„ pyrosiarkawy

SO_3 trójtlenek	{	H_2SO_4	kwas siarkowy
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	„ pyrosiarkowy
S_2O_7 siedmiotlenek	{	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	„ nadsiarkowy
		H_2SO_5	„ jednonadsiarkowy (Caro)
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	„ tiosiarkowy
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	} kwasy wielotionowe
		$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	
		$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	
		$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$	
		$\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$	

Wszystkie wymienione tu kwasy są dwuzasadowe, z wyjątkiem tylko kwasu jednonadsiarkowego (Caro), który jest jednozasadowy. Są to kwasy naogół średniej mocy, częściowo bardzo silne, jak np. kwas siarkowy, nadsiarkowy i kwasy wielotionowe; moc ich wzrasta w miarę nagromadzania się w cząsteczce kwasu większej liczby atomów tlenu i tak np.:

H_2SO_3 — jest kwasem średniej mocy

H_2SO_4 — „ „ silnym

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — „ „ słabym

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — „ „ silnym.

Najważniejsze ze związków tlenowych siarki są dwu i trójtlenek oraz wyprowadzające się od nich kwasy tlenowodorowe. Niemi też przedewszystkiem się zajmujemy.

DWUTLENEK SIARKI SO_2 .

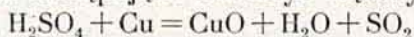
Związek ten znany był zdawien dawna jako produkt spalania siarki. Dokładniej opisał go Libavius już w r. 1595, a Lavoisier podał w r. 1777 jego skład chemiczny.

W stanie wolnym dwutlenek siarki występuje w przyrodzie w wyziewach wulkanicznych (Solforato koło Neapolu), a poza tem w gazach spalinowych węgla kamiennego.

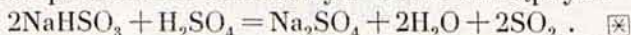
Tworzy się on podczas spalania siarki w powietrzu oraz podczas prażenia w strumieniu powietrza siarczków metali ciężkich (pirytów, blend i błyszczu). W ten sposób otrzymuje się w technice olbrzymie ilości dwutlenku siarki, przerabianego następnie na kwas siarkowy. Otrzymuje się go również przez odtlenianie stężonego kwasu siarkowego zapomocą węgla lub wodoru w wyższej temperaturze.

W laboratorjach dwutlenek siarki otrzymuje się ze stężo-

nego kwasu siarkowego, odtleniając ten związek w podwyższonej temperaturze takimi metalami, jak miedź, rtęć, cynk. Tak np. miedź działa następująco na dosyć stężony kwas siarkowy:



⊗ Dwutlenek siarki najłatwiej można otrzymać z soli kwasu siarkawego, czyli siarczynów obojętnych albo kwaśnych przez wkraplanie stężonego kwasu siarkowego. Zwykle używamy w tym celu stężonego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, który jest produktem technicznym łatwo dostępnym:



Dwutlenek siarki jest gazem bezbarwnym o ostrym duszącym zapachu. Jest on dwa razy cięższy od powietrza, wobec czego daje się zbierać w otwartych naczyniach. Skrapla się w temperaturze $-10,0^\circ$, a krzepnie w $-72,7^\circ$; jego $t_k = 157,2^\circ$, zaś ciepło parowania = 96,2 Kal./kg, a ciepło powstawania: $[\text{S}]_{\text{romb.}} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + 69,39 \text{ Kal.}$ Rozpuszcza się on dosyć obficie w wodzie; w temperaturze 0° 1 objętość wody rozpuszcza 79,8 objętości SO_2 ; wodne roztwory wykazują odczyn silnie kwaśny.

Dwutlenek siarki tworzy z wodą wodzian $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Skroplony dwutlenek siarki jest cieczą bezbarwną, ruchliwą, rozpuszczającą dosyć obficie wiele soli mineralnych. Stała dielektryczna ciekłego dwutlenku siarki wynosi 14, to też elektrolity jonizują się w nim w stopniu dosyć znacznym, a roztwory ich stanowią niezłe przewodniki elektryczności.

⊗ Jako przykład przytoczymy przewodnictwo cząsteczkowe i stopień dysocjacji roztworów jodku potasu w ciekłym dwutlenku siarki według pomiarów Waldena i Centnerszvera.

Przewodnictwo i stopień dysocjacji roztworów

KJ w SO_2
($t=0^\circ$)

rozcieńczenie, $\nu =$	32	64	128	256	512	1024	∞ litrów
przewodnictwo							
cząsteczkowe, $\mu =$	41,3	48,3	57,7	70,4	86,7	105,5	188
stopień							
dysocjacji, $\alpha =$	22,0%	25,7%	30,5%	37,4%	46,1%	56,1%	(100%)

Z tabelki tej wynika, że stopień dysocjacji soli w ciekłym dwutlenku siarki jest znacznie mniejszy, niż w wodzie, wiemy bowiem, że sole jednowartościowych jonów, jak np. jodek po-

tasu są w wodzie całkowicie zdysocjowane. Zgadza się to ze stosunkiem stałych dielektrycznych, ponieważ stała dielektryczna dwutlenku siarki jest więcej niż 5 razy mniejsza od stałej dielektrycznej wody. Co jednak jest najbardziej uderzające, to zachowanie się roztworów soli w dwutlenku siarki podczas oznaczania ciężarów cząsteczkowych. W roztworach wodnych otrzymaliśmy ciężary cząsteczkowe soli znacznie mniejsze od normalnych (por. str. 347). Natomiast w roztworach soli w ciekłym dwutlenku siarki Walden i Centner-szwer oznaczyli metodą ebuljoskopową ciężary cząsteczkowe soli znacznie przewyższające wartości teoretyczne, odpowiadające formułkom tych soli, jak to wynika z poniższej tabelki:

Ciężary cząsteczkowe jodku potasu
w ciekłym SO_2 , oznaczone metodą ebuljoskopową.

rozcieńczenie, $\nu =$	1	2	4	8	16
ciężar cząsteczkowy oznaczony, $M_{\text{oznacz.}}$	= 395	302	263	224	193
ciężar cząsteczkowy teoretyczny, $M_{\text{teor.}}$	= 166	166	166	166	166
stopień asocjacji, $\frac{M_{\text{oznacz.}}}{M_{\text{teor.}}}$	= 2,38	1,82	1,59	1,35	1,16

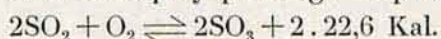
Liczby, przytoczone w powyższej tabelce, dowodzą, że oprócz dysocjacji w roztworach soli w ciekłym dwutlenku siarki odbywa się jednocześnie asocjacja cząsteczek soli pomiędzy sobą; stopień jej jest tem znaczniejszy, im większe jest stężenie roztworu. [X]

Dwutlenek siarki działa trująco na organizmy zwierzęce, jednak w stopniu o wiele słabszym od siarkowodoru. Bardziej szkodliwy jest dla roślin, na które działa zabójczo nawet w małych ilościach. Na obecność dwutlenku siarki w powietrzu bardzo czule są zwłaszcza drzewa iglaste, szczególnie jodły, to też w pobliżu centrów przemysłowych, zwłaszcza fabryk kwasu siarkowego, hut cynkowych oraz w wielkich miastach zanika wszelka roślinność. Dwutlenek siarki działa zabójczo również i na drobnoustroje, w szczególności zaś na grzybki, wobec czego stosuje się do dezynfekcji (odkażania), do sterylizacji konserw, wina, piwa i t. p.

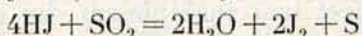
W przemyśle chemicznym otrzymuje się wielkie ilości dwu-

tlenku siarki przez spalanie siarki lub też prażenie pirytów, jako produkt przejściowy, który następnie przerabia się na trójtlenek, względnie kwas siarkowy. Niewielkie ilości dwutlenku siarki zużywa się do otrzymywania siarczynów i tiosiarczynów, wolny zaś dwutlenek siarki stosuje się do bielenia papki drzewnej oraz wełny, a nadto w przemyśle chłodniczym. To ostatnie jego zastosowanie polega na tem, że pod zwiększonym ciśnieniem dwutlenek siarki daje się z łatwością skraplać już w zwykłej temperaturze, skroplony zaś i poddany następnie szybkiemu parowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem, ochładza się do temperatury -50° , odbierając otaczającemu go środowisku duże ilości ciepła, dzięki temu, że jego ciepło parowania jest dosyć znaczne, wynosi bowiem 96,2 Kal./kg.

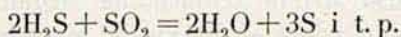
Pod względem chemicznym dwutlenek siarki stanowi pośredni stopień utlenienia siarki i wskutek tego może zarówno w dalszym ciągu utleniać się na trójtlenek siarki oraz oddawać swój tlen innym substancjom, wykazującym większe powinowactwo do tlenu aniżeli siarka. Dwutlenek siarki może zatem wywierać działanie zarówno utleniające, jak i redukujące. A więc w temperaturach wysokich łączy się on z tlenem, tworząc trójtlenek siarki. Jednakże proces ten przebiega sam przez się w tempie nader powolnem; obecność platyny oraz innych metali i ich tlenków przyspiesza go w sposób katalityczny:



Jako przykład utleniającego działania dwutlenku siarki może służyć utlenianie jodowodoru na jod:



oraz utlenianie siarkowodoru:



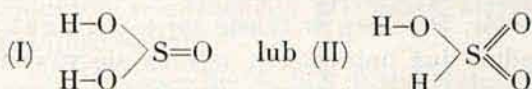
Jeśli wpuszczać do kolby strumień suchego siarkowodoru oraz suchego dwutlenku siarki, nie dostrzegamy żadnej reakcji, nawet wówczas, gdy gazy te są nieco wilgotne ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ mm}$). Wystarczy jednak wlać na dno kolby nieco wody, by siarka zaczęła się natychmiast wydzielać. Mamy w tym wypadku ciekawą ilustrację katalitycznego działania wody.

W temperaturach wyższych dwutlenek siarki oddaje z łatwością tlen wielu substancjom palnym; np. zapalona wstęga magnezowa spala się w atmosferze dwutlenku siarki, natomiast zapalona drzazga drzewna natychmiast gaśnie.

KWAS SIARKAWY H_2SO_3 .

Podczas rozpuszczania się w wodzie dwutlenek siarki przyłącza jedną cząsteczkę wody, wskutek czego powstaje kwas siarkawy H_2SO_3 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$.

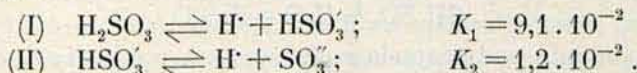
Budowa tego związku daje się wyrazić dwoma różnymi wzorami strukturalnymi:



zależnie od tego, czy w związku tym przyjmiemy atomy siarki jako cztero-, czy też jako sześć-wartościowe. Zachowanie się kwasu siarkawego w wodnych roztworach, zarówno jak i zachowanie się jego soli metalicznych, przemawia za tem, że budowa zwykłego kwasu siarkawego wyraża się pierwszym z tych wzorów (I). Istnieją jednak organiczne pochodne kwasu siarkawego, wyprowadzające się od wzoru (II). Zatem w pewnych szczególnych warunkach może istnieć odmiana kwasu siarkawego, którego budowa wyraża się wzorem (II), wskazującym, że kwas ten różni się zasadniczo od zwykłego kwasu siarkawego tem, że jest kwasem jednozasadowym.

Wolny kwas siarkawy znany jest tylko w wodnych roztworach oraz w postaci krystalicznego wodzianu, posiadającego wzór $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (por. str. 438). Jest to związek wybitnie egzotermiczny, jego ciepło powstawania w wodnych roztworach wynosi bowiem: $[\text{S}]_{\text{romb.}} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{aq} = \text{H}_2\text{SO}_{3\text{aq}} + 77,98 \text{ Kal.}$

Jest to kwas dwuzasadowy średniej mocy, dysocjujący dwustopniowo:



Jak wynika z wartości liczbowych jego stałych dysocjacji elektrolitycznej, jest on znacznie silniejszy od kwasu węglowego.

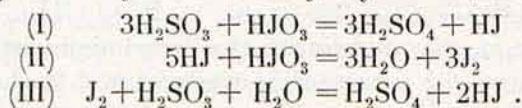
Kwas siarkawy przypomina bardzo kwas węglowy, z którym łączy go podobieństwo składu oraz budowy



Podobne są też własności soli obu tych kwasów. Tak np. kwaśny siarczyn sodowy NaHSO_3 podobny jest z wielu względów do

kwaśnego węglanu sodu NaHCO_3 ; oba krystalizują w analogicznych postaciach jednoskośnych. Dalej siedmiowodny siarczyn sodu $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ daje mieszaniny izomorficzne z sodą, czyli z siedmiowodnym węglanem sodu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Podobnie jak dwutlenek siarki, kwas siarkawy jest środkiem zarówno redukującym, jak i utleniającym. Tak np. wodne roztwory redukują w szybkim tempie kwas jodowy oraz wolny jod na jodowodór. Przebieg w czasie tej t. zw. reakcji Landolta, uprzednio już omówionej, wyraża się równaniami:



Roztwory kwasu siarkawego utleniają się również kwasem azotowym, kwasem azotawym oraz roztworami nadmanganianu potasu KMnO_4 ; ta ostatnia reakcja daje się z łatwością demonstrować.

Na tem redukcyjnem działaniu roztworów kwasu siarkawego, zarówno jak i wodnych roztworów jego soli, polega zastosowanie techniczne do bielenia materyj jedwabnych, wełnianych i masy drzewnej.

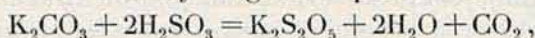
Z soli kwasu siarkawego, zwanych siarczynami, tylko siarczyny potasowców są łatworozpuszczalne w wodzie. Siarczyny innych metali są bądź trudnorozpuszczalne, bądź też praktycznie całkiem nierozpuszczalne.

KWAS PYROSIARKAWY $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Kwas siarkawy, tracąc jedną cząsteczkę wody, zamienia się na kwas pyrosiarkawy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$:



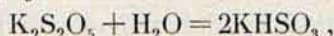
znany jedynie pod postacią soli, zwanych pyrosiarczynami. Te pyrosiarczyny otrzymuje się zazwyczaj przez działanie dwutlenku siarki na roztwory węglanów potasowców:



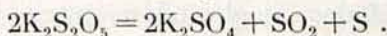
lub też wysycaniem roztworów siarczynów gazowym dwutlenkiem siarki



W roztworach rozcieńczonych pyrosiarczyny zamieniają się na kwaśne siarczyny:

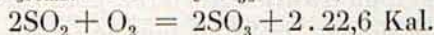
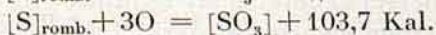
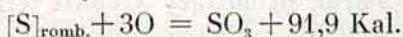


a podczas ogrzewania w stanie stałym rozkładają się na siarczany, dwutlenek siarki i siarkę:



TRÓJTLENEK SIARKI SO_3 .

Trójtlenek siarki znany był już w wiekach średnich. Jest on produktem ostatecznego utlenienia siarki i związkiem wybitnie egzotermicznym:



Wobec tego trójtlenek siarki powinienby powstawać bezpośrednio podczas spalania siarki w tlenie powietrza. Tymczasem, jak wiadomo, w tych warunkach tworzy się prawie wyłącznie dwutlenek siarki, trójtlenek siarki zaś powstaje zaledwie w bardzo małych ilościach.

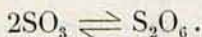
W wiekach średnich trójtlenek siarki otrzymywano technicznie przez prażenie siarczanu żelazowego



laboratoryjnie zaś przez odwadnianie kwasu siarkowego zapomocą pięciotlenku fosforu:



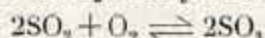
Trójtlenek siarki jest cieczą bezbarwną, krzepnie w temperaturze $16,8^\circ$, tworząc kryształy pryzmatyczne. Kryształy te jednak zamieniają się w krótkim czasie na włóknistą masę, podobną do azbestu, złożoną z cienkich igieł o połysku jedwabistym. Ta odmiana »azbestowa« topi się w temperaturze $62,2^\circ$. Istota tej przemiany polega na t. zw. polimeryzacji, czyli na tworzeniu się cząsteczek bardziej złożonych, a mianowicie:



W ostatnich latach ubiegłego stulecia został w Niemczech opracowany przez Badeńską Fabrykę Aniliny i Sody sposób technicznego otrzymywania trójtlenku siarki zapomocą bezpośredniego utleniania dwutlenku siarki tlenem powietrza. Okoliczności, w których zostało dokonane powyższe odkrycie techniczne, są tak pouczające, że warto im poświęcić słów kilka. Badeńska Fabryka Aniliny i Sody wypracowała pod koniec ubiegłego stulecia sposób syntetycznego otrzymywania indyga,

niebieskiego barwnika roślinnego, odgrywającego wielką rolę w przemyśle włókienniczym. Jako materiał wyjściowy dla tej syntezy służył naftalen, węglowodór, otrzymywany w wielkich ilościach ze smoly, będącej jednym z produktów destylacji węgla kamiennego. Węglowodór ten przez utlenianie dymiącym kwasem siarkowym zamienia się na kwas ftalowy. Ten proces fabrykacji indyga syntetycznego zużywa olbrzymie ilości stężonego kwasu siarkowego, który ulega odtlenieniu podczas reakcji, dając dwutlenek siarki, uchodzący z kadzi wraz z powietrzem. W samej Badeńskiej Fabryce Sody i Aniliny otrzymywano rocznie przeszło 40000 tonn dwutlenku siarki, jako produktu ubocznego, z którym niewiadomo było co począć, zwłaszcza ze względu na jego rozcieńczenie. Chcąc obniżyć koszty produkcji indyga syntetycznego, należało ów dwutlenek siarki zamienić zpowrotem na bezwodny kwas siarkowy, a zatem utlenić go na trójtlenek siarki. Zagadnienie to rozwiązał inżynier K n i e t s c h (1891), wychodząc z obserwacji P h i l i p p a, zrobionych już w r. 1831, a wykazujących, że dwutlenek siarki utlenia się dosyć szybko w obecności sproszkowanej platyny już w temperaturach niezbyt wysokich. Platyna działa w tym wypadku jako katalizator, jako t. zw. substancja kontaktowa, przyspieszająca szybkość przebiegu procesu w czasie.

K n i e t s c h zbadał naprzód teoretycznie charakter tego procesu utleniania i stwierdził, że jest to proces odwracalny, wyrażający się równaniem stechiometrycznym:



i prowadzący do stanów równowagi chemicznej, warunkowanych stosunkiem stężeń:

$$\frac{c_{\text{SO}_3}^2}{c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}} = K, \text{ czyli } \frac{c_{\text{SO}_3}}{c_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}}} = \sqrt{K} = K'$$

$$\text{skąd } \frac{c_{\text{SO}_3}}{c_{\text{SO}_2}} = K' \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}}.$$

Na stałą równowagi chemicznej K K n i e t s c h otrzymał w różnych temperaturach następujące wartości liczbowe:

$$\begin{array}{ccccccc} t = 434^\circ & 550^\circ & 645^\circ & 680^\circ & 789^\circ & 897^\circ \\ K = 181 & 20,4 & 5,14 & 3,24 & 0,95 & 0,36 \end{array}$$

Wynikało stąd, że wraz ze wzrostem temperatury równowaga przesuwana się na niekorzyść powstawania trójtlenku siarki,

co zresztą można było przewidzieć, ponieważ reakcja jest egzotermiczna.

Że jednak w technice chodzi przede wszystkim o wydajność stosowanych przez nią procesów, w danym wypadku przeto o stosunek stężeń:

$$\frac{c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2} + c_{\text{SO}_3}} = X = \frac{K\sqrt{c_{\text{O}_2}}}{1 + K\sqrt{c_{\text{O}_2}}},$$

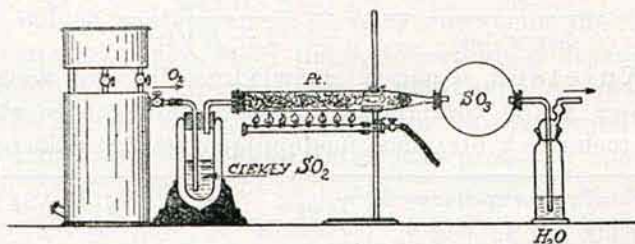
przeto Knietsch oznaczył doświadczalnie owe wydajności procentowe X dla rozcieńczonych mieszanin gazów, stosowanych w technice i otrzymał następujące wartości liczbowe.

Skład gazów spalinowych			Temperatura	K'	Wydajność X w %
% SO_2	% O_2	% N_2			
7	10,4	82,6	434°	181	99
7	10,4	82,6	550°	20,4	85
7	10,4	82,6	645°	5,14	60

Na zasadzie tych danych stwierdził on, że ze względu na wydajność najodpowiedniejsza jest temperatura od 400—430°, w której proces utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek przebiega prawie ilościowo. Jednak w tej niskiej temperaturze szybkość, z jaką równowaga zostaje osiągana, jest tak mała, że nie nadaje się do technicznego wykorzystania. Obecność katalizatorów szybkość tę znakomicie potęguje, nie zmieniając stanu równowagi. Najwydatniejsze zwiększenie szybkości osiągnięto zapomocą sproszkowanej platyny pod postacią azbestu platynowanego, zastosowanego w metodzie Knietscha; platyna działała najkorzystniej w temperaturze 400°, podczas gdy inne katalizatory, jak np. tlenek żelaza Fe_2O_3 , tlenek wanadu V_2O_5 , wywierają działanie przyspieszające w temperaturach znacznie wyższych, a zatem mniej korzystnych ze względu na wydajność procesu.

Na zasadzie tych danych teoretycznych Knietsch opracował sposób fabrycznego otrzymywania trójtlenku siarki, t. zw. metodą kontaktową. Podczas wprowadzania w życie tej metody nastąpiły początkowo znaczne trudności techniczne, wywoływane czułością platyny na domieszki substancji obcych. Zwłaszcza obecność śladów lotnych związków arsenowych w dwutlenku siarki, otrzymywanym przez prażenie pi-

rytów, paraliżowała całkowicie katalityczne własności platyny, niejako zatruwając ją. Jednak te trudności zostały pokonane, i obecnie funkcjonuje kilkadziesiąt wielkich fabryk, wytwarzających trójtlenek siarki metodą kontaktową. Roczna produkcja w samych tylko Niemczech wynosiła przed wojną przeszło 400000 tonn.

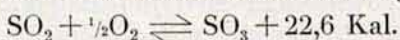


Rys. 131.

Utlanianie dwutlenku siarki na trójtlenek w obecności platyny jako katalizatora.

Kontaktowy sposób utleniania dwutlenku siarki tlenem gazowym na trójtlenek siarki można pokazać w laboratorjach zapomocą prostego doświadczenia, polegającego na przepuszczaniu mieszaniny dwutlenku siarki z tlenem nad ogrzanym azbestem platynowanym (rys. 131).

Reakcja utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek

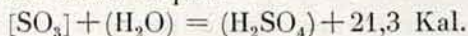


jest w istocie swej odwracalna. Wzrost ciśnienia wywołuje przesunięcie równowagi na prawo. Wskutek tego pod ciśnieniem 100 atmosfer dwutlenek siarki utlenia się tlenem dosyć szybko nawet bez pomocy katalizatorów.

Reakcja utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek jest bardzo czuła na światło, zwłaszcza na promienie światła ultrafioletowego (o długości fali poniżej 265 $\mu\mu$), które znakomicie ją przyspieszają, a zarazem przesuwają równowagę chemiczną w ten sposób, iż w granicach temperatur od 160—800° stała równowagi K jest niezależna od temperatury i wynosi $K=6,9$, co odpowiada 65% trójtlenku siarki. Mamy tu zatem do czynienia z reakcją fotochemiczną, zachodzącą z nakładem pracy.

Pod względem chemicznym trójtlenek siarki jest substancją o własnościach silnie utleniających. W parze trójtlenku siarki fosfor się spala, a bromowodór i jodowodór utleniają się na wolne chlorowce. Z wodą trójtlenek siarki łączy się gwałtow-

nie, niemal wybuchowo, wytwarzając kwas siarkowy oraz wydzielając wielkie ilości ciepła:



KWAS SIARKOWY H_2SO_4 .

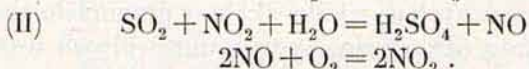
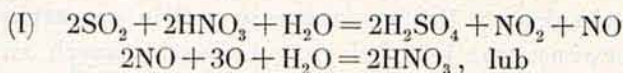
Kwas siarkowy H_2SO_4 , zwany w mowie potocznej kwasem siarczanym, jest jednym z najważniejszych związków chemicznych, stosowanych na wielką skalę w przemyśle chemicznym. Z jego pomocą otrzymuje się w stanie wolnym wszystkie niemal inne lotne kwasy mineralne, np. kwas solny, azotowy oraz wiele kwasów organicznych. Stosuje się go ponadto na wielką skalę do wyrobu superfosfatu, soli glauberskiej, siarczanu glinu, do oczyszczania destylatów, otrzymywanych z ropy naftowej (olejów mineralnych, nafty) oraz przy fabrykacji substancji wybuchowych, barwników syntetycznych, syntetycznych środków leczniczych i t. p.

Znajomość kwasu siarkowego sięga drugiej połowy X-go stulecia, już bowiem alchemik średniowieczny Geber wspomina o nim jako o »oleju«, otrzymywanym przez prażenie alunów i posiadającym własność rozpuszczania metali. Dokładniejsze opisy własności oraz sposobów otrzymywania tego »oleum vitrioli« znajdujemy u alchemików XVI-go i XVII-go stulecia (Basilus Valentinus, Libavius 1595, Sala 1613). Francuski chemik Lemery podał w swym podręczniku chemji z r. 1675 pierwszy dokładny opis otrzymywania dymiącego kwasu siarkowego zapomocą suchej destylacji siarczanu żelazowego $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Skład chemiczny kwasu siarkowego wyświecił Lavoisier w r. 1777.

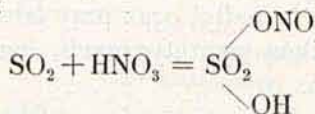
W połowie XVIII-go stulecia zaczęto otrzymywać kwas siarkowy w Anglii sposobem fabrycznym przez spalanie siarki z saletrą w naczyniach szklanych. W r. 1746 Roebuck zastosował w Birmingham komory ołowiowe do fabrykacji kwasu siarkowego. Teorię chemiczną tego procesu fabrykacji sposobem komorowym podali dwaj uczeni francuscy Clément i Désormes w r. 1806.

Proces komorowy. Proces komorowy fabrykacji kwasu siarkowego polega na katalizie reakcji: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ kwasem azotowym, względnie tlenkami azotu, w obecności pary wodnej. Co do mechanizmu chemicznego tej katalizy, zdania uczonych są dotychczas podzielone. Najprościej mecha-

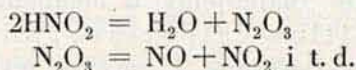
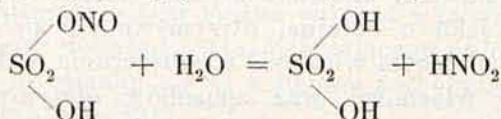
nizm ten przedstawia się w ten sposób, że kwas azotowy (względnie dwutlenek azotu) oddaje tlen dwutlenkowi siarki, utleniając go na trójtlenek siarki, następnie zaś sam utlenia się zpowrotem tlenem powietrza, jak to wyrażają następujące równania:



W rzeczywistości przebieg tej reakcji jest bardziej zawiły. Niektórzy chemicy przyjmują, że pierwszym produktem działania kwasu azotowego na dwutlenek siarki jest t. zw. kwas nitrozylosiarkowy:

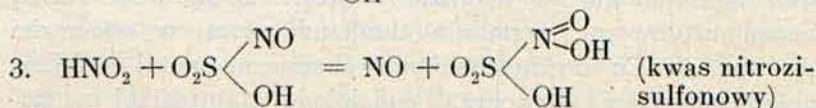
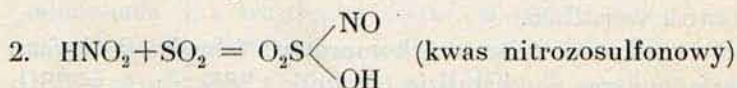
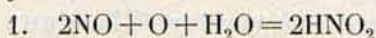


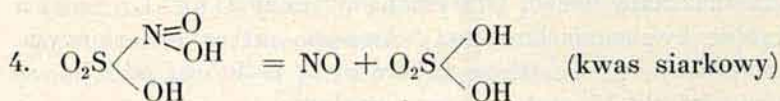
rozkładający się pod wpływem wody w myśl równania,



Pierwszą z tych hipotez postawili Clément i Désormes, ostatnią Lunge. Zdaje się, że obie one odtwarzają mechanizm procesu utleniania dwutlenku siarki na kwas siarkowy tylko częściowo i że w rzeczywistości mechanizm ten jest bardziej zawiły.

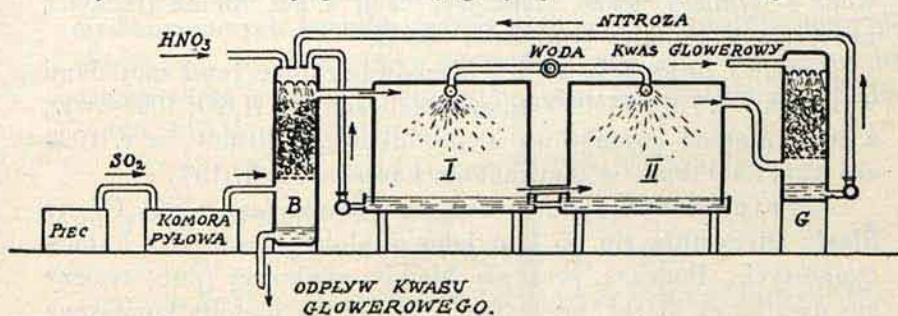
⊗ Raschig (1925 r.) przyjmuje, że produktami przejściowymi są kwas nitrozosulfonowy ONSO_3H i kwas nitrozisulfonowy H_2NSO_3 . Obieg tlenków azotu ujmuje on w następujące 4 równania:





Przez dodanie tych czterech równań otrzymujemy sumaryczny wynik reakcji: $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$. ☒

Urządzenie fabryki kwasu siarkowego sposobem komorowym przedstawiono schematycznie na rysunku 132. W piecu podaje się prażeniu piryty, wskutek czego powstaje dwutlenek siarki, zmieszany z nadmiarem powietrza. Te gazy spalania, po przejściu przez komorę pyłową, mieszają się z tlenkami azotu ($\text{NO} + \text{NO}_2$) w wieży absorbcyjnej B, (zwanej wieżą Głowera), w której spotykają w przeciwnym kierunku strumień kwasu siarkowego »komorowego«, zawierającego tlenki azotu oraz strumień kwasu azotowego. Gorące gazy spalania zagęszczają ten kwas, a zarazem odbierają mu tlenki azotu i po oziębieniu wchodzi do pierwszej komory ołowianej I, do której doprowadza się z zewnątrz strumień rozpylonej wody. Komory są olbrzymimi pomieszczeniami o pojemności 1000—5000 m³, o ścianach ołowianych. Z komory pierwszej gazy przechodzą następnie do



Rys. 132.

Schemat fabrykacji kwasu siarkowego sposobem komorowym.

drugiej II. W trakcie tego cała ilość dwutlenku siarki utlenia się tlenem powietrza za pośrednictwem tlenków azotu na trójtlenek siarki, dający z wodą kwas siarkowy na dnie komór. Gazy, pozbawione dwutlenku siarki, a zawierające prócz azotu i tlenu powietrza jeszcze tlenki azotu, wchodzi następnie do drugiej wieży absorbcyjnej G (zwanej wieżą Gay-Lussaca), w której napotyka w przeciwnym kierunku strumień stężonego kwasu siarkowego. Tutaj gazy te oddają mu zawarte w nich tlenki

azotu i opuszczają wieżę. Otrzymaną w wieży Gay-Lussaca mieszaninę kwasu siarkowego z kwasem nitrozylosiarkowym, przepompowuje się na wieżę Głowera, w której oddaje zawartą w niej tlenki azotu gazom spalania.

Przy takim urządzeniu, tlenki azotu znajdują się w ciągłym obiegu i regenerują się bezustannie. Teoretycznie rzeczy biorąc, ograniczona ilość kwasu azotowego, raz wprowadzona do komór ołowianych, powinna utlenić dowolną ilość dwutlenku siarki na kwas siarkowy. W rzeczywistości zachodzą jednak stale pewne straty tlenków azotu, wynoszące przeciętnie 0,5 do 1 kg kwasu azotowego na 100 kg stężonego kwasu siarkowego.

Sposobem komorowym otrzymuje się kwas siarkowy 60—65%-wy, stosowany do fabrykacji superfosfatów. W celu zagęszczenia odparowuje się go naprzód w panwiach ołowianych do stężenia 80%, a następnie w panwiach platynowych lub kwarcowych do stężenia 98,5%. Metodą kontaktową otrzymuje się bezwodny trójtlenek siarki (por. str. 443), który po zmieszaniu z odpowiednią ilością wody daje bezpośrednio bezwodny (100%-wy) kwas siarkowy, zmieszany zaś z mniejszą ilością wody—dymiący kwas siarkowy, czyli t. zw. oleum ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), zawierający nadmiar trójtlenku siarki.

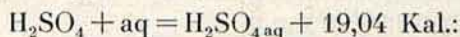
Światowa produkcja kwasu siarkowego obu temi metodami wynosiła w r. 1913 7440000 tonn (przeliczona na H_2SO_4 100%-owy), z tego metodą kontaktową wyprodukowano 20,43%, w r. 1929 zaś 13111000 tonn, w tem metodą kontaktową 27,13%.

Głównym producentem kwasu siarkowego jest u nas Górny Śląsk. Otrzymuje się go tam jako produkt uboczny w hutach cynkowych. Podczas prażenia blendy cynkowej (ZnS) tworzy się dwutlenek siarki, przerabiany następnie metodą komorową na kwas siarkowy.

Własności i zachowanie. Bezwodny kwas siarkowy jest to ciecz bezbarwna, prawie dwa razy cięższa od wody ($d_{40^\circ} = 1,8517$, $d_{20^\circ} = 1,8305$), krzepnąca w temperaturze $t_f = 10,5^\circ$, wrząca w temperaturze $t_w = 338^\circ$.

Zachowanie się chemiczne kwasu siarkowego zależy w znacznej mierze od jego stężenia. Stężony kwas siarkowy jest jednym z najsilniejszych środków odwadniających. Łączy się on bardzo pożądlwie z wodą, wydzielając podczas tej reakcji tak znaczne ilości ciepła, że wlewając stężony kwas siarkowy do

wody, można osiągnąć temperaturę jej wrzenia. Podczas rozpuszczania 1 gramocząsteczki kwasu siarkowego w dużym naczyniu wody (1600 gr. cz.) wydziela się 19,0 Kal.:



Na tej własności polega zastosowanie stężonego kwasu siarkowego w praktyce laboratoryjnej do suszenia gazów (w płóczkach), osadów (w eksykatorach) i t. p. Stężony kwas siarkowy łączy się nie tylko z wolną wodą, ale również i z wodą chemicznie związaną, to też działa on na wiele substancji organicznych zwęglając, odbierając im składniki wody. Kwas siarkowy, zmieszany z lodem, wywołuje nie podwyższenie lecz obniżenie temperatury.

Pod względem chemicznym stężony kwas siarkowy jest środkiem silnie utleniającym, zwłaszcza w wyższych temperaturach. W temperaturze zwykłej odtlenia się on wodorem gazowym oraz jodowodorem, a podczas ogrzewania fosforem, siarką, selenem, tellurem, węglem oraz wielu metalami.

Pod względem własności kwasowych kwas siarkowy należy do kategorii kwasów silnych, a że w dodatku jest on trudno-lotny ($t_w = 338^\circ$), przeto stosuje się go na wielką skalę do otrzymywania innych kwasów z ich soli w temperaturze podwyższonej, np. kwas azotowy otrzymuje się jeszcze obecnie na wielką skalę z saletry chilijskiej przez ogrzewanie jej ze stężonym kwasem siarkowym:

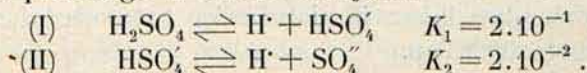


podobnie otrzymuje się kwas solny:



Z innych kwasów mineralnych tylko kwas ortofosforowy H_3PO_4 , borowy H_3BO_3 i krzemionka SiO_2 są trudniej lotne od kwasu siarkowego, wskutek tego wycieśniają one kwas siarkowy z jego soli w wysokich temperaturach.

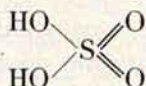
W rozcieńczonych roztworach wodnych kwas siarkowy jest w znacznym stopniu zdysocjowany na jony wodorowe. Dysocjacja ta przebiega w dwóch stadiach:



Pierwszy stopień dysocjacji jest niewiele mniejszy od stopnia dysocjacji kwasu chlorowodorowego, bromowodorowego i kwasu

azotowego, wobec czego kwas siarkowy należy do kategorii kwasów silnych, rozpuszczających energicznie większość metali nieszlachetnych.

Jako kwas dwuzasadowy

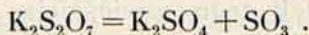


tworzy on zarówno sole normalne Me_2SO_4 , jak i sole kwaśne MeHSO_4 . Sole normalne silnych zasad wykazują w wodnych roztworach reakcję obojętną, ponieważ stopień dysocjacji drugiego atomu wodoru jest również dosyć znaczny. Tylko sole słabych zasad, jak np. siarczan żelazowy $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, siarczan glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wykazują w wodnych roztworach reakcję kwaśną wskutek ich hydrolizy.

Wszystkie niemal siarczany są łatworozpuszczalne w wodzie. Trudnorozpuszczalny jest siarczan wapnia CaSO_4 i siarczan strontu SrSO_4 , a bardzo trudnorozpuszczalne siarczan ołowiu PbSO_4 i siarczan baru BaSO_4 .

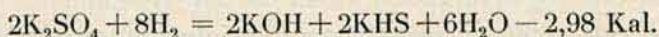
Siarczany potasowców topią się w temperaturze czerwonego żaru, wapniowców w białym żarze, tworząc ciecz przezroczyste. Tylko siarczany potasowców są nieco lotne w wysokich temperaturach, siarczan zaś amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sublimuje nie topiąc się. Większość siarczanych ulega podczas ogrzewania do wysokich temperatur rozkładowi i to tem łatwiej, im mniejsze jest ich ciepło powstawania. Produkty rozkładu są zależne od wysokości temperatury, przeważnie są niemi tlenki metali, trójtlenek względnie dwutlenek siarki oraz tlen.

Kwaśne siarczany tracą podczas ogrzewania naprzód wodę, zamieniając się na pyrosiarczany, np. $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, te ostatnie zaś rozkładają się na siarczany, wydzielając trójtlenek siarki:



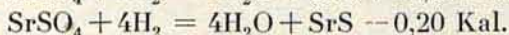
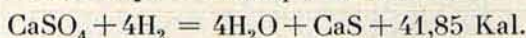
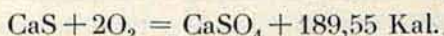
Dlatego też pyrosiarczany były stosowane do otrzymywania bezwodnego trójtlenku siarki, zanim był znany katalityczny sposób jego syntezy.

Wodór rozkłada większość siarczanych potasowców w temperaturze około 500° , np.

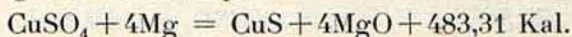


Siarczany innych metali rozkładają się pod działaniem wo-

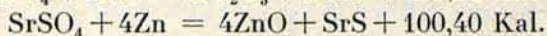
doru wówczas, gdy ciepło powstawania wody jest większe lub równe ciepłu powstawania siarczanów z siarczków, np.



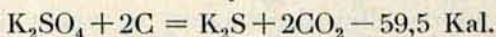
W temperaturze czerwonego żaru potasowce i magnez rozkładają wszystkie siarczany metali, ponieważ reakcje te są wybitnie egzotermiczne, np.



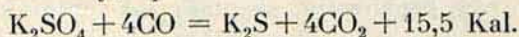
Podobnie działają również żelazo i cynk, których tlenki są silnie egzotermiczne, np.



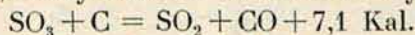
Węgiel redukuje w wysokich temperaturach wszystkie siarczany, jednakże produkty redukcji są różne, zależnie od ilości zużytego węgla oraz od wysokości temperatury. Na siarczany potasowców węgiel prawie że nie działa nawet w wysokich temperaturach (w atmosferze azotu i pod nieobecność pary wodnej). Tłumaczy się to tem, że odpowiednie reakcje redukcji są wybitnie endotermiczne, np.



Natomiast w obecności tlenu oraz pary wodnej węgiel działa na siarczany, powstaje bowiem wówczas tlenek węgla, który działa na siarczany, np.

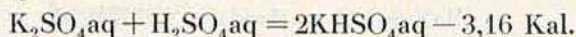


Siarczany innych metali zachowują się podobnie i tylko te ulegają redukcji węglem w wysokich temperaturach, które w temperaturach wysokich same się rozkładają z wydzielaniem trójtlenku siarki, mamy bowiem wówczas do czynienia z reakcją

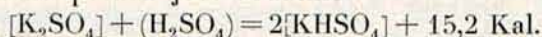


Tak np. siarczany niklu, kobaltu i miedzi, które w wyższych temperaturach łatwo dysocjują, zachowują się względem węgla tak, jak ich produkty rozkładu. W temperaturze ciemnego żaru dają $\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, powyżej tej temperatury $\text{Me} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$, zaś w temperaturach bardzo wysokich $\text{MeS} + \text{CO}$.

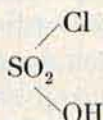
Kwaśne siarczany są rozpuszczalne w wodzie i tworzą z nią wodziany, jednakże w wodnych roztworach ulegają rozkładowi. Mamy bowiem dla siarczanu potasu w wodnych roztworach pół molarnych



Ciepło powstawania kwaśnego siarczanu potasu z siarczanu potasu i kwasu siarkowego jest ujemne, dlatego kwaśny siarczan potasu wykazuje tendencję do rozkładu na siarczan i kwas siarkowy. Natomiast w stanie stałym ciepło powstawania kwaśnego siarczanu potasu jest dodatnie



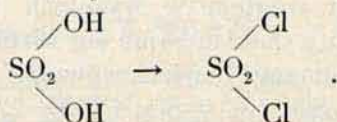
Chloropochodne kwasu siarkowego. Przez działanie chlorowodem na kwas siarkowy w obecności pięciotlenku fosforu, otrzymuje się ciecz dymiącą o składzie chemicznym, odpowiadającym wzorowi



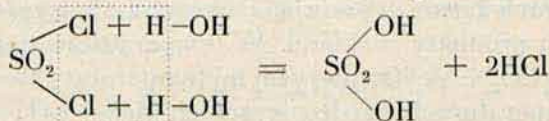
t.zw. kwas chlorosulfonowy, który pod działaniem wody rozkłada się z powrotem na chlorowódór i kwas siarkowy:



Działaniem chloru gazowego na dwutlenek siarki, rozpuszczony w kamforze albo adsorbowany na węglu aktywowanym, otrzymuje się produkt addycji dwóch tych gazów: SO_2Cl_2 , zwany chlorkiem sulfurylu, będący cieczą dymiącą na powietrzu, wrzącą w temperaturze $70,1^\circ$. Pod względem chemicznym związek ten zachowuje się tak, jak chlorek kwasowy, t.j. jak kwas siarkowy, którego obie grupy wodorotlenowe zostały zastąpione przez atomy chloru



Pod działaniem wody rozkłada się on natychmiast:

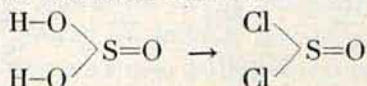


Wogóle atomy chloru są w tym związku bardzo ruchliwe.

Chlorek tionylu SOCl_2 . Dwuchlorek siarki reaguje z trójtlenkiem siarki w ten sposób, że powstaje przytem związek o składzie SOCl_2 , zwany chlorkiem tionylu:



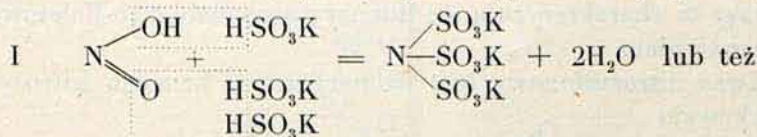
Jest to ciecz bezbarwna, wrząca w temperaturze $77,0^\circ$ i rozkładająca się w temperaturze 150° . Z punktu widzenia chemicznego można ją rozpatrywać jako dwuchlorek kwasu siarkawego, t. j. jako kwas siarkawy, którego dwie grupy wodorotlenowe zostały zastąpione atomami chloru:



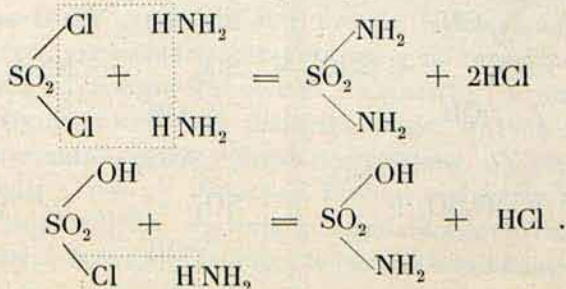
Pogląd ten znajduje uzasadnienie w tem, że pod działaniem wody chlorek tionylu hydrolizuje natychmiast na wolny kwas siarkawy i chlorowódór:



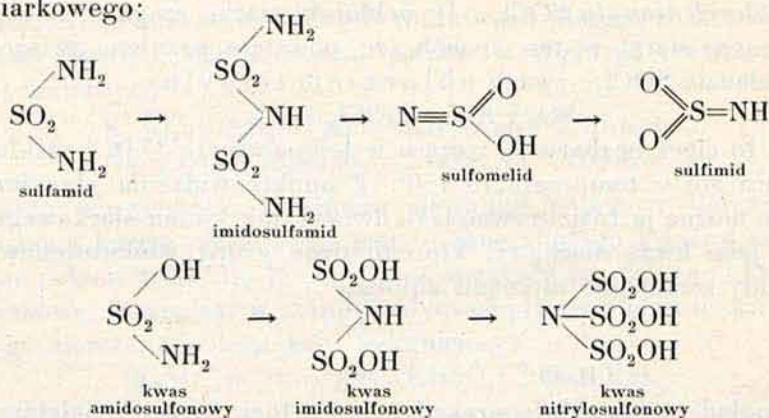
Pochodne azotowe kwasu siarkowego. Pochodne azotowe kwasu siarkowego, a zwłaszcza amidy, tworzą liczną i ciekawą grupę związków nieorganicznych. Związki te zostały dokładniej zbadane głównie przez Raschiga. Otrzymuje się je przeważnie przez działanie azotynów na siarczyny, przyczem zależnie od warunków reakcja może przebiegać w różny sposób, np.



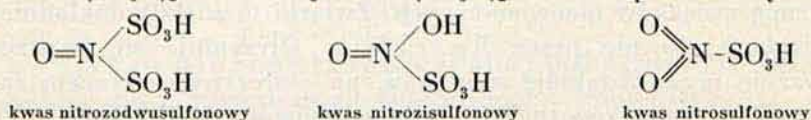
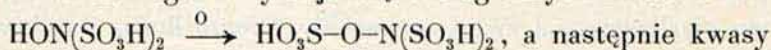
Można je również otrzymać przez działanie amonjaku na chloropochodne kwasu siarkowego, np.



Znany następujące ważniejsze pochodne azotowe kwasu siarkowego:

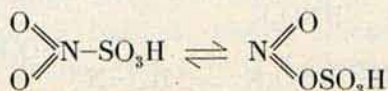


Wszystkie te kwasy są substancjami krystalicznymi. W imidokwasach $[\text{HN}=(\text{SO}_2\text{H})_2]$ wodór grupy imidowej daje się zastępować metalami. Przez utlenianie kwasu hydroksyloamino-dwusulfonowego otrzymuje się szereg innych kwasów:

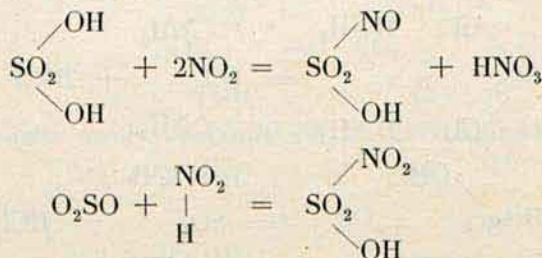


Kwasy te charakteryzują się intensywnym niebiesko-fioletowym zabarwieniem.

Kwas nitrosulfonowy jest izomeryczny z kwasem nitrozylo-siarkowym

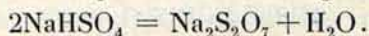


powstającym zawsze, gdy stężony kwas siarkowy spotyka się z kwasem azotawym lub dwutlenkiem azotu. Zachodzą wówczas następujące reakcje:

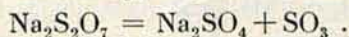


KWAS PYROSIARKOWY $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

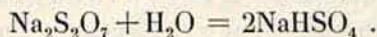
Wspomnieliśmy poprzednio, że trójtlenek siarki tworzy dwa wodziany: H_2SO_4 i $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, o charakterze istotnych związków chemicznych. Są one kwasami ściśle określonymi, pierwszy z nich to kwas siarkowy, drugi zaś kwas pyrosiarkowy. Jakkolwiek kwas pyrosiarkowy jest związkiem o wiele mniej trwałym od kwasu siarkowego, już bowiem w zwykłej temperaturze rozkłada się na kwas siarkowy i trójtlenek siarki, wydzielający się w stanie gazowym i łączy się z parą wodną powietrza na kwas siarkowy (stąd pochodzi dymienie kwasu pyrosiarkowego), tworzy on jednak trwale sole typu $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$, zwane pyrosiarczanami. Sole te otrzymuje się z kwaśnych siarczanów potasowców przez ostrożne ogrzewanie:



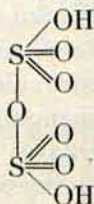
Podczas silniejszego ogrzewania, pyrosiarczany wydzielają trójtlenek siarki i zamieniają się na siarczany normalne:



Podczas rozpuszczania w wodzie pyrosiarczany przyłączają wodę i zamieniają się na kwaśne siarczany:

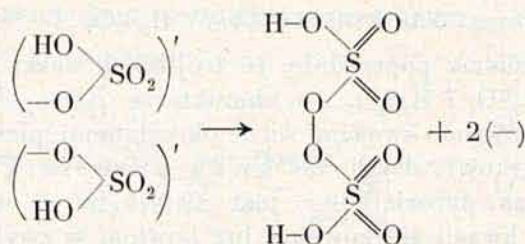


Budowa kwasu pyrosiarkowego wyraża się wzorem

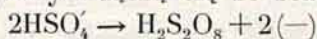


KWAS NADSIARKOWY $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Poddając elektrolizie (utlenianiu elektrolitycznemu) niezbyt stężone wodne roztwory kwasu siarkowego (50%-we), albo roztwory kwaśnych siarczanów, otrzymujemy na anodzie nowy kwas wzoru $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, zwany kwasem nadsiarkowym, albo jego sole. Powstawanie kwasu nadsiarkowego w tych warunkach daje się wytłumaczyć w sposób następujący. W stężonych roztworach kwas siarkowy dysocjuje niemal wyłącznie na jony H^+ i HSO_4^- . Anjony HSO_4^- wędrują ku anodzie, oddają tam ładunek elektryczny i łączą się ze sobą, tworząc kwas nadsiarkowy:



Ten sam proces zachodzi podczas elektrolizy roztworów kwaśnych siarczanów potasowców, w szczególności roztworów kwaśnego siarczanu potasu albo amonu. Sole te są również zdysocjowane w bardziej stężonych roztworach prawie wyłącznie na jony NH_4^+ i HSO_4^- , z których jony HSO_4^- oddają anodzie ładunek elektryczny i łączą się ze sobą

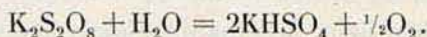


na kwas nadsiarkowy. Ten zaś w obecności soli amonowej tworzy trudnorozpuszczalny nadsiarczan amonu:

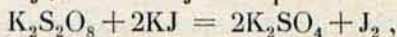


Ten sposób powstawania kwasu nadsiarkowego rzuca światło na jego budowę chemiczną, z reakcji wynika bowiem, że zawiera on w cząsteczce t. zw. wiązanie nadtlenowe $-\text{O}-\text{O}-$, czyli łańcuch tlenowy. Łańcuch ten jest bardzo nietrwały i wskutek tego wiązanie nadtlenowe nadaje kwasowi nadsiarkowemu charakter związku silnie utleniającego, podobnie jak dwutlenek wodoru, tylko w nieco słabszym stopniu.

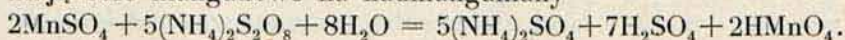
Kwas nadsiarkowy w odróżnieniu od dwutlenku wodoru nie odbarwia roztworu nadmanganianu potasu KMnO_4 . W stanie wolnym kwas nadsiarkowy tworzy kryształy, topiące się w temperaturze nieco powyżej 60° . Z soli jego najważniejszy jest nadsiarczan potasu, trwały w stanie bezwodnym, ulegający natomiast w roztworach wodnych powolnemu rozkładowi



Mniej trwały od poprzedniego jest nadsiarczan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. W przeciwieństwie do siarczanu baru, nadsiarczan baru BaS_2O_8 jest stosunkowo łatworozpuszczalny w wodzie. Roztwory nadsiarczanów utleniają roztwór jodku potasu na jod:



pod wpływem zaś katalitycznym azotanu srebra AgNO_3 utleniają sole manganowe na nadmanganiany



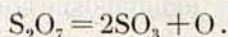
Kwas nadsiarkowy otrzymuje się w technice na wielką skalę i stosuje w przemyśle chemicznym, zwłaszcza w przemyśle barwnikowym, jako środek utleniający.

SIĘDMIOOTLENEK SIARKI S_2O_7 .

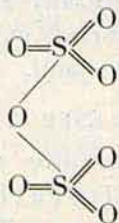
Prócz kwasu nadsiarkowego znany jest również jego bezwodnik, czyli siedmiotlenek siarki S_2O_7 , otrzymany przez Berthelota działaniem cichych wyładowań elektrycznych na mieszaninę dwutlenku siarki z tlenem, albo działaniem ozonu na dwutlenek siarki:



Jest to substancja stała, krystalizująca w długich igłach, bardzo nietrwała; podczas ogrzewania rozkłada się ona na trójtlenek siarki i tlen:

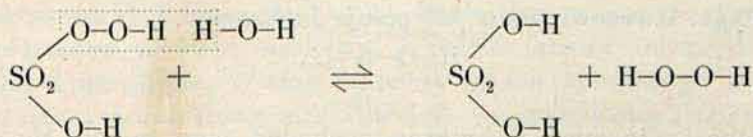


Z wodą nie tworzy ona kwasu nadsiarkowego, posiada zatem prawdopodobnie budowę



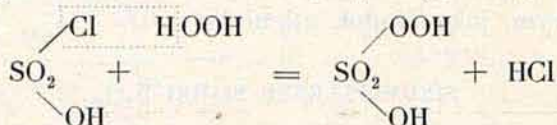
KWAS JEDNONADSIARKOWY (KWAS CARO) H_2SO_5 .

Inny kwas o charakterze nadutlenowym otrzymał niemiecki chemik Caro przez działanie stężonym kwasem siarkowym na nadsiarczany oraz działaniem dwutlenku wodoru na kwas siarkowy w niskiej temperaturze. Ta ostatnia reakcja jest odwracalna, woda rozkłada bowiem z powrotem kwas jednonadsiarkowy na kwas siarkowy oraz dwutlenek wodoru, co wyświetała w pewnej mierze jego budowę wewnętrzną:



Bardziej przekonującym dowodem tej budowy kwasu

jednonadsiarkowego jest jego powstawanie z kwasu chloro-sulfonowego i dwutlenku wodoru, wyrażające się równaniem:



W stanie czystym kwas jednonadsiarkowy jest substancją krystaliczną, topiącą się w temperaturze $+45^\circ$, bardzo nie-trwała, ulegająca samorzutnemu rozkładowi.

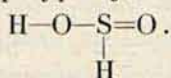
Jako związek, zawierający w swej cząsteczce wiązanie nad-tlenowe $-\text{O}-\text{O}-$, jest on środkiem silnie utleniającym, działającym energiczniej, aniżeli kwas nadsiarkowy. Dlatego też otrzymuje się go technicznie i stosuje na większą skalę w przemyśle barwnikowym.

Ciekawe jest, że kwas jednonadsiarkowy jest kwasem jednozasadowym, a nie dwuzasadowym, jakbyśmy się mogli spodzie-wać z przypisywanego mu wzoru budowy. Pochodzi to stąd, że drugi atom wodoru jest związany z siarką nie zapomocą jed-nego atomu tlenu, a przez łańcuch nadtlenowy $-\text{O}-\text{O}-$, wskutek czego zatracą zdolność dysocjacji.

PÓLTORATLENEK SIARKI S_2O_3 .

Wyliczając połączenia tlenowe siarki, wymieniliśmy jako najniższy tlenek t.zw. półtoratlenek S_2O_3 , odkryty już w r. 1804 przez Buchholtza. Tworzy się on działaniem trójtlenku siarki na kwas siarkowy w postaci niebieskawo-zielonych kropeł, krzepnących na masę krystaliczną barwy malachitowej. Jest to prawdopodobnie nie związek chemiczny, ale roztwór koloidalny siarki w trójtlenku siarki.

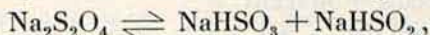
Z innych związków siarki, odpowiadających niższemu stopniom jej utlenienia, znany jest t. zw. kwas sulfoksyłowy H_2SO_2 . Tworzy on tylko jednometaliczne sole, np. NaHSO_2 , znakomi-cie krystalizujące i wywierające silne działanie redukcyjne. Sole te stosuje się w farbiarstwie do odbarwiania roztworów indyga. Kwasowi temu przypisują budowę



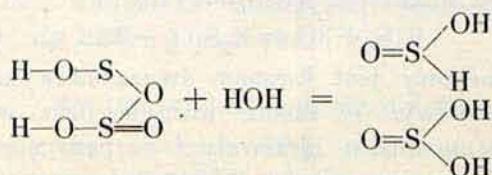
Znane są również organiczne pochodne tego kwasu, np. sole aldehydosulfoksyłowe np. $\text{HCHO} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

KWAS HYDROSIARKAWY (PODSIARKAWY) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Schönbein zauważył, że ostróżyny cynku metalicznego rozpuszczają się w roztworach kwasu siarkawego, nie wydzielając wodoru, oraz że powstający przytem żółty roztwór wywiera silne działanie odtleniające, odbarwiając roztwory indyga lub odtleniając roztwory soli miedziowych do miedzi metalicznej. Nieco później, w r. 1869 Schützenberger stwierdził, że substancją wywołującą to silne działanie odtleniające jest nowy kwas tlenowy siarki, nazwany przezeń kwasem hydrosiarkawym $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. W stanie wolnym jest on bardzo nietrwały. Sole jego otrzymuje się zapomocą elektrolitycznego odtleniania roztworów siarczynów metali, albo też przez rozpuszczanie cynku w kwasie siarkawym lub w roztworach kwaśnych siarczynów. Ponieważ jednak wodne roztwory hydrosiarczynów ulegają hydrolizie i rozpadają się na mieszaninę kwaśnych siarczynów i soli kwasu sulfoksyłowego



kwasowi hydrosiarkawemu przypisują budowę następującą



Hydrosiarczyny znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle barwnikowym, w szczególności w farbiarstwie jako środki odtleniające (do wywabiania plam).

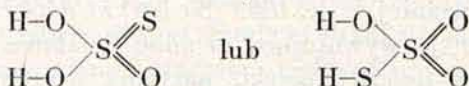
KWAS TIOSIARKOWY $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Oprócz omówionych dotychczas kwasów tlenowych siarki, istnieje jeszcze kategoria kwasów siarko-siarkowych. Jednym z ważniejszych przedstawicieli tej kategorii jest kwas tiosiarkowy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, odkryty przez Bertholleta w r. 1799. Kwas siarkawy utlenia się, jak wiadomo, tlenem oraz środkami utleniającymi na kwas siarkowy. O wiele łatwiej aniżeli tlen przyłącza on siarkę. Wodne roztwory kwasu siarkawego rozpuszczają znaczne ilości siarki drobno sproszkowanej i zamieniają się na związek o wzorze $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, który możemy rozpatrywać jako pochodną siarkową kwasu siarkowego, czyli jako

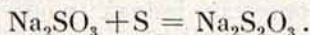
kwask siarkowy, w którym jeden atom tlenu został zastąpiony siarką:



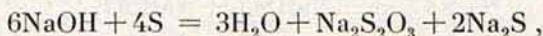
Budowa kwasu tiosiarkowego jest jeszcze niezupełnie wyjaśniona. Możliwe są dwa wzory:



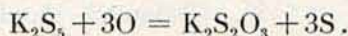
Łatwiej aniżeli sam kwas otrzymuje się jego sole, zwane tiosiarczanami. Wystarczy w tym celu gotować roztwory siarczynów z siarką sproszkowaną; w tych warunkach przyłączają one dosyć szybko siarkę i zamieniają się na tiosiarczany:



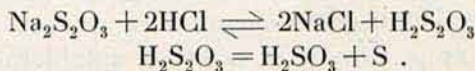
Tiosiarczany otrzymuje się również przez stapianie wodorotlenków potasowców z siarką:



bądź też przez utlenianie wielosiarczaków:

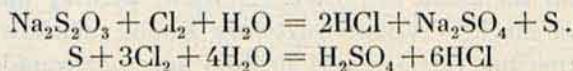


Kwas tiosiarkowy jest kwasem dwuzasadowym, tak silnym jak kwas siarkowy. W stanie wolnym oraz w roztworach wodnych jest on bardzo nietrwały i rozpada się samorzutnie na kwas siarkawy oraz siarkę. Wystarczy np. zadać roztwory tiosiarczanów jakimkolwiek silnym kwasem, by po upływie krótkiego przeciągu czasu wydzielila się z nich siarka:



Tiosiarczany potasowców są łatworozpuszczalne w wodzie, tiosiarczany innych metali dosyć trudno.

Zarówno wolny kwas tiosiarkowy, jak i jego sole utleniają się bardzo łatwo; z tego względu stosuje się je często w praktyce laboratoryjnej oraz w technice chemicznej jako środki odtleniające. Roztwory tiosiarczanu sodowego odtleniają np. wolny chlor na chlorowódór:



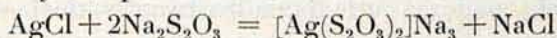
i dlatego są stosowane w przemyśle włókienniczym w bielniach, jako t. zw. »antichlor«; służą one do usuwania resztek

chloru z przędzy oraz tkanin bielonych tym pierwiastkiem. W nieco inny sposób tiosiarczan sodowy redukuje wolny jod na jodowodór:

$$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6.$$

Ta ostatnia reakcja jest bardzo ważna, stanowi ona bowiem podstawę t. zw. jodometrii, czyli miareczkowej metody oznaczania ilości wolnego jodu zapomocą mianowanych rozтворów tiosiarczanu sodowego (por. str. 388).

W roztworach tiosiarczanów potasowców rozpuszcza się wiele soli trudnorozpuszczalnych, jak np. chlorek, bromek oraz jodek srebra, jodek rtęciawy, miedziawy i t. p., wskutek tworzenia się soli zespolonych, np.



albo w transkrypcji jonowej

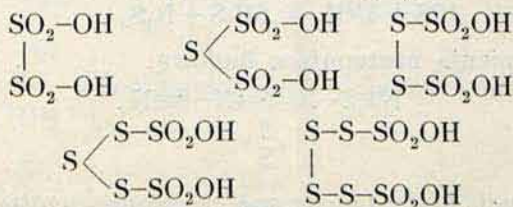


Wiele z nich wykazuje charakterystyczny słodki smak, w szczególności sole srebrne, których roztwory są słodkie nawet w rozcieńczeniu $1/300000$.

Tiosiarczany, zwłaszcza tiosiarczan sodowy, stosuje się w przemyśle do bielenia papieru.

KWASY WIELOTIONOWE $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$.

Oddzielną grupę kwasów siarki stanowią t. zw. kwasy wielotionowe, których skład wyraża się ogólnym wzorem $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$. Posiadają one wiele cech wspólnych. Są to naogół silne kwasy, silniejsze od kwasu siarkowego, prawie tak silne jak kwas solny, jednak nietrwałe, znane tylko w wodnych roztworach oraz pod postacią soli. Przyjmujemy ogólnie, że posiadają one dwie grupy sulfonowe SO_2 . Stosownie do tego budowa tych kwasów wyraża się następującymi wzorami:

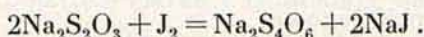


Zatem w kwasach wielotionowych mamy do czynienia z łańcuchowym wiązaniem atomów siarki: —S—S—S—S— i t. d., które jest naogół nietrwałe, aczkolwiek znacznie trwalsze od

wiązań nadtlenowych $-O-O-$, $-O-O-O-$ i t. d., jak można wnosić z istnienia wielosiarczków np. $Na-S-S-S-S-S-Na$. Poszczególne kwasy wielotionowe nazywają się:

$H_2S_2O_6$	kwadem	dwu-tionowym
$H_2S_3O_6$	„	trój-tionowym
$H_2S_4O_6$	„	cztero-tionowym
$H_2S_5O_6$	„	pięcio-tionowym
$H_2S_6O_6$	„	sześć-tionowym .

Mieszanina tych kwasów powstaje podczas wpuszczania gazowego dwutlenku siarki i siarkowodoru do zimnej wody (ciecz Wackendera). Sole kwasu czterotionowego $H_2S_4O_6$ otrzymuje się podczas utleniania roztworów tiosiarcznanu sodowego jodem:



Z soli kwasów wielotionowych znane są tylko sole normalne, które są naogół łatworozpuszczalne w wodzie.

Po omówieniu kwasów siarkowych zestawiamy poniżej wartości stałych dysocjacji niektórych z nich.

Stała dysocjacji.

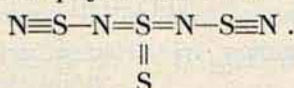
	K_1	K_2
H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-15}$
H_2SO_3	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$H_2S_2O_3$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$H_2S_2O_6$	} zupełnie zdysocjowane.	
$H_2S_4O_6$		

ZWIĄZKI SIARKI Z AZOTEM.

Przez działanie siarki na ciekły amonjak otrzymuje się związek N_4S_4



któremu przypisują następującą budowę:



Jest to substancja stała; tworzy ona czerwonawo-żółte kryształy, rozkładające się w sposób wybuchowy. Poza tem znany jest jeszcze związek o składzie N_2S_5 , będący cieczą, również nietrwały.