

wpływ różnych czynników na szybkość reakcji.

Do cylindra ze stęż. roztworem HJO_3 wlewamy roztworu krochmalu i stęż. roztw. H_2SO_3 . Zabarwienie granatowe występuje natychmiast - reakcja następuje bardzo szybko.

Przy użyciu roztworów rozcieńczonych zabarwienie następuje po dłuższej chwili - reakcja przebiega powoli.

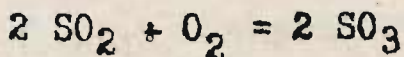
Przy użyciu roztworów rozcieńczonych z dodatkiem HCl , jako katalizatora, reakcja przebiega szybciej niż w wypadku drugim.

Gdy zaś użyjemy roztworów rozcieńczonych, ale ogrzanych, to reakcja znów przebiega szybciej.

Wilgotny dwutlenek siarki ma własności bielące. Materiał wybielony, wystawiony na wpływ powietrza, powraca niekiedy do swej pierwotnej barwy.

TRÓJTLENEK SIARKI, SO_3 .

Wytwarzanie trójtlenku siarki w większych ilościach nie jest rzeczą prostą. Dwutlenek siarkowy nawet w temperaturach wyższych łączy się z tlenem powoli.



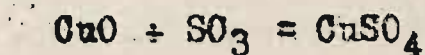
dopiero przy zastosowaniu czerni platynowej, jako katalizatora, reakcja dwutlenku z tlenem doznaje przyspieszenia. Czerń platynowa nie jest w tym wypadku jedynym katalizatorem; podobne własności posiadają również odłamki szkła, porcelany, tlenek żelazawy. Jednak tylko przy użyciu czerni platynowej reakcja daje rezultaty sadawalające dla przemysłu. Ten sposób otrzymywania trójtlenku siarki nazywamy kontaktowym.

Własności fizyczne bezwodnika siarkowego.

Trójtlenek siarki w temperaturze zwykłej jest cieczą wrzącą w 46° . W zetknięciu z niewielką ilością wody przemienia się trójtlenek na białą odmianę krystaliczną, podobną do azbestu. To ciało ma podwójny ciężar cząsteczkowy, wobec czego wzór dla niego będzie $/\text{SO}_3/2$. Jak widzimy SO_3 pod wpływem wody łączy się z drugą cząsteczką czyli, jak mówimy, polimeryzuje się; $/\text{SO}_3/2$ jest polimerem SO_3 . Po ogrzaniu do 50° odmiana polimeryczna zaczyna rozkładać się - dysocjować i przechodzi z powrotem w zwykły

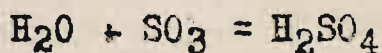
trójtlenek.

Własności chemiczne trójtlenku siarki. Trójtlenek siarki z tlenkami metali daje sole kwasu siarkowego - siarczany:



Łączenie tlenku niemetalicznego z tlenkiem metalicznym stanowi ogólną metodę otrzymywania soli.

Z wodą łączy się na kwas siarkowy.



Znaczenie trójtlenku siarki dla przemysłu i nauki, jako materiału, z którego otrzymujemy kwas siarkowy, jest olbrzymie.

KWAS SIARKOWY, H_2SO_4

Aczkolwiek sole kwasu siarkowego są w przyrodzie niezwykle rozpowszechnione, praktyczne jego otrzymywanie z soli urzeczywistnić się nie daje. Kwas siarkowy nieczysty znany już jest od kilku stuleci. W wieku XV otrzymywano go przez destylację siarczanu żelazowego -

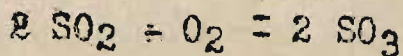
$\text{Fe}_2\text{SO}_4/3$ z piaskiem. Jako wytwór handlowy wyrabiany był najpierw przez Warda /1758/. Spalono mieszaninę siarki i saletry KNO_3 w łyżce umieszczonej pod wielkim kloszem szklanym, częściowo napełnionym wodą. Wywiązujące się gazy zawierały dużą ilość dwutlenku siarkowego i tlenków azotu, z których pod działaniem tlenu powietrza oraz wody tworzył się kwas siarkowy.

Obecnie są w użyciu dwa sposoby fabrykacji kwasu siarkowego - sposób kontaktowy i sposób komorowy.

Sposób kontaktowy, opracowany przez Kniescha w r. 1901 daje lepsze rezultaty od komorowego.

Sposób kontaktowy. Jak metoda kontaktowa, tak i komorowa zaczyna się od przygotowania dwutlenku siarki. Otrzymywanie SO_2 przez spalanie siarki stosowane bywa nader rzadko. Do tego celu używamy piryty, które prażone na rusztach w piecach pirytowych, przy dostatecznym dopływie powietrza dają tlenek żelaza i dwutlenek siarki. Gaz pieców pirytowych nie jest czystym dwutlenkiem siarki - jest to mieszanina ga-

zów z zawieszonymi w niej mechanicznymi zanieczyszczeniami. Zanieczyszczenia chemiczne powstają stąd, że rudy, które prażymy nie są chemicznie czystym FeS_2 , są one zanieczyszczone siarczkami innych pierwiastków. Zanieczyszczenia mechaniczne /pył/ przechodzą do gazowych produktów spalania pirytu pod wpływem strumienia powietrza, wchodzącego do rusztów pieca. W procesie kontaktowym niezmiernie ważną rzeczą jest całkowite oczyszczenie dwutlenku, gdyż nawet drobniejsze ilości np. kwasu arsenawego zatrują masę kontaktową do tego stopnia, że procent otrzymywania SO_3 całkowicie ustaje. Oczyszczanie SO_2 odbywa się w specjalnych komorach, do których kierujemy surowy dwutlenek wprost z pieców. Czysty bezwodnik siarkawy zmieszany z odpowiednią ilością powietrza wprowadzamy do szeregu rur, w których znajduje się azbest platynowy. Teraz zadanie polega na tem, aby temperatura rur, a więc i mieszaniny gazów, utrzymywana była na takim poziomie, przy którym wydajność reakcji



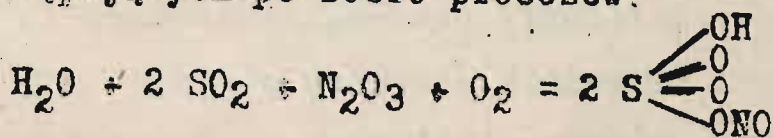
jest jaknajwiększa. W temperaturze 400° wydajność ta równa się 98 %. Celem przeprowadzenia bezwodnika kwasu siarkowego w kwas nie możemy wprowadzać bezwodnika wprost do wody, gdyż znaczna jego ilość spolimeryzowałaby. SO_3 z rur wpuszczamy też dlatego do roztworu 97 - 99 % kwasu siarkowego, który pochłania go bardzo dobrze; przez ciągły dopływ wody utrzymujemy koncentrację roztworu na wskazanym poziomie.

Sposób komorowy. Fabrykację kwasu siarkowego sposobem komorowym prowadzi się obecnie tylko dzięki już istniejącym starym instalacjom. Nowych fabryk, któreby tą metodą pracowały, nie buduje się. Wspominaliśmy już, że w wieku XVII otrzymywano kwas siarkowy z siarki i saletry. Sposób ten w swych zasadniczych procesach był podobny do dzisiejszego komorowego. Procesy tego sposobu są zawiłe i nie znajdują równoznacznego tłumaczenia.

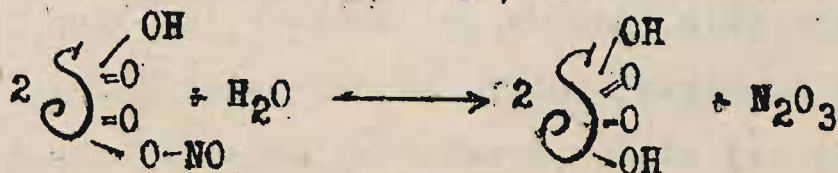
Wyjaśnimy chemję metody komorowej w sposób podany przez Lungego - najlepszego znawcy tej metody.

Materiałami niezbędnymi do fabrykacji kwasu siarkowego są: dwutlenek siarki - SO_2 .

para wodna, kwas azotowy - HNO_3 , ewentualnie bezwodnik azotawy N_2O_3 i powietrze, z którego czerpiemy tlen. Wskutek współdziałania tych gazów tworzy się H_2SO_4 . Parę wodną wdmuchuje się wraz z powietrzem: bezwodnik siarkowy otrzymuje się zwykle z pirytu, a N_2O_3 z kwasu azotowego. Gazy mieszają się dokładnie w wielkich komorach ołowianych, a kwas siarkowy zbiera się na dnie komór. Większa część kwasu tworzy się według Lungego według dwóch następujących po sobie procesów:



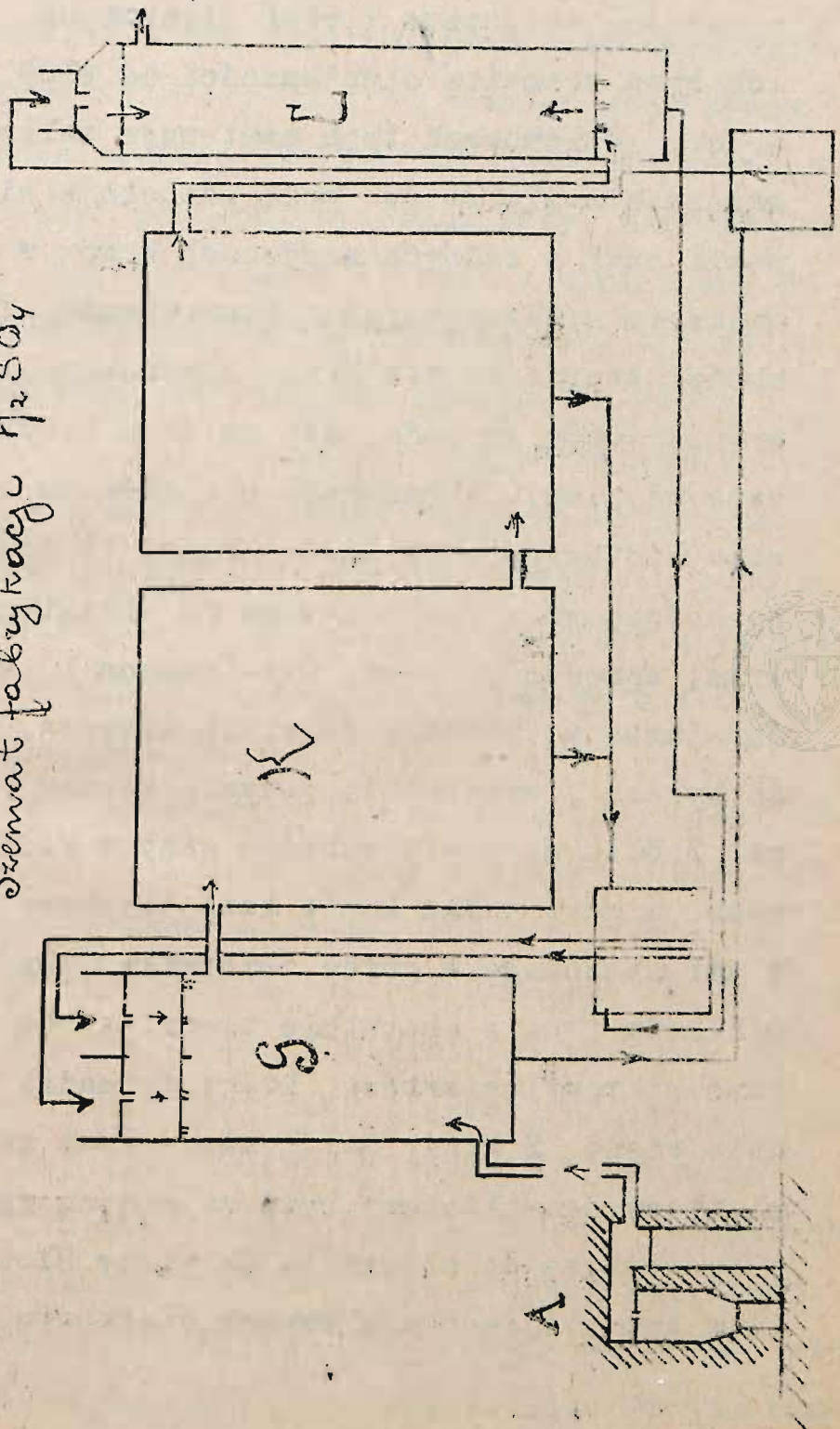
Ten związek, zwany kwasem nitrozylosiarkowym powstający w pierwszym okresie, rozpada się pod wpływem nadmiaru wody, wytwarzając kwas siarkowy:



Przy prawidłowym biegu procesu kwas nitrozylosiarkowy nie występuje wcale, ale w braku wody na ścianach osiadają białe kryształy tego

kwasu - kryształy komorowe. Do pierwszej reakcji użyliśmy cząsteczkę bezwodnika azotawego - N_2O_3 , która z powrotem wyzwoliła się w części drugiej procesu. Zgodnie z tym wydaje się, jakoby oznaczona ilość tego bezwodnika była w stanie przemienić na kwas siarkowy nieograniczone ilości dwutlenku siarkowego, tlenu i wody. W rzeczywistości jednak odbywają się pewne reakcje poboczne, które zużywają N_2O_3 - co powoduje straty, dla ich wyrównania należy wprowadzać do komory nowy zapas kwasu azotowego. Szczegóły procesu komorowego są następujące. Bezwodnik siarkowy wytwarza się z szeregu małych pieców pirytowych A. Po wyjściu z pieców gazy idą do wielkiej komory, w której mieszają się z powietrzem i uwalniają od pyłu. Stąd przenikają do wieży Glovera G, gdzie mieszają się z tlenkami azotu. Wieża Glovera zbudowana jest z kamienia piaskowego, wewnątrz wyłożona blachą ołowianą, oporną na działanie H_2SO_4 . Wnętrze tej wieży wypełniamy cegłą i koksem. Z wieży Glovera mieszanina gazów, zawierająca już wszystkie niezbędne składniki, z wyjątkiem wody, wstępuje do pierwszej komory ołowianej -

Schemat fabrykacji H₂SO₄



Komory te - w liczbie trzech do pięciu - są w całości zbudowane z płyt ołowianych. Wielkość ich bywa rozmaita o pojemności od 4000 do 5000 m. sz. W komorach tych następuje całkowite zmieszanie się gazów: wodę wdmuchuje się w postaci pary w różnych miejscach komór w ilości, znacznie przekraczającej teoretyczną. Tutaj zachodzi tworzenie się kwasu siarkowego, kwas i nadmiar wody gromadzą się na dnie komór, podczas gdy gazy, składające się głównie z bezwodnika azotowego oraz bardzo dużej ilości azotu, pochodzącego z domieszanego na początku powietrza, uchodzą do wieży Gay-Lussaca L. Wieże Gay-Lussaca, podobną do wieży Glovera, ale nieco wyższą - wypełniają jedynie koksem lub cegłami. Z dołu do wieży wchodzi gazy z komór ołowianych, z góry wciąż kapie kwas siarkowy stężony i umieszczony w górze zbiornika. Ten kwas wchłania prawie wszystkie tlenki azotu i tworzy kwas nitrozylosiarkowy, który gromadzi się na dnie wieży. Z wieży Gay-Lussaca kwas nitrozylosiarkowy przetłaczany bywa za pomocą zgęszczonego powietrza do zbiornika na wieży Glovera. Tam kwas ten rozcieńczają kwasem siarkowym, otrzyma-

nym w komorach, poczym przez sito mieszanina spływa do wieży: pod działaniem wody kwasu rozcieńczonego uwalnia się ponownie bezwodnik azotawy, pochłaniany przez gazy, napływające z pieców piritowych i razem z nimi idący do komór. Kwas siarkowy rozcieńczony spływa po materjale, którym jest wypełniona wieża i zgęszcza się pod wpływem wysokiej temperatury gazów pieca piritowego. Zbierający się na spodzie wieży Glovera kwas staje się znów o tyle stężonym, że ponownie może być użyty do pochłaniania bezwodnika azotawego w wieży Gay-Lussaca.

III Kwas gromadzący się na dnie komór jest około 60 - 70 % i ma ciężar właściwy 1.5 - 1.62. Powyższy kwas siarkowy nadaje się do niektórych gałęzi przemysłu chemicznego, np. do wyrobu superfosfatów. W większości wypadków wszakże wymagany jest kwas stężony. Stężenie odbywa się najpierw przez odparowanie w panwiach, wyłożonych ołowiem; kwas otrzymany w panwiach dochodzi do 77 %. Panwie pod wpływem kwasu siarkowego pokrywają się cienką warstwą siarczanu ołowiu. Siarczan ten bardzo trudno roz-

puszczalny w kwasie siarkowym, o koncentracji nie przewyższającej 77 % chroni ołów pod nim leżący od dalszego niszczącego wpływu kwasu. Im wyższe jest stężenie kwasu siarkowego, a wraz z nim jego punkt wrzenia, tem łatwiej rozprowadza się w kwasie siarczan ołowiowy.

W celu otrzymania kwasów mocniejszych dalsze odparowywanie odbywa się w naczyniach z porcelany lub platyny. Dzisiaj stosuje się również naczynia kwarcowe.

Własności fizyczne H_2SO_4 . Zwykły handlowy kwas siarkowy jest 97 - 98 % o cięż. własc.

1,83 - 1,84. Jest to ciężka oleista ciecz.

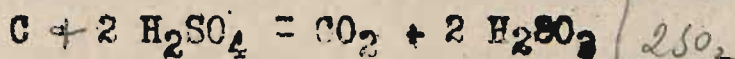
93,5% 98,3% Czysty /100 % / H_2SO_4 otrzymuje się przez wprowadzenie SO_3 do stężonego kwasu, zawierającego jeszcze wodę. W temperaturze zwykłej jest to ciecz oleista, która ostygnąwszy twardnieje na masę o punkcie topl. 10° . Wre w 330° .

15°C Cięż. własc. w stanie ciekłym równa się 1,85. Kwas siarkowy, mieszany z wodą, silnie wydzielą ciepło. Mając to na uwadze - rozcieńczany kwas, wlewając go cienkim strumieniem do wody wśród ciągłego mieszania; postępując odwrotnie, t.j. wlewając wodę do kwasu, możemy się nara-

ziła na pęknięcie szklanego naczynia wskutek zbyt raptownego podniesienia się temperatury.

Własności chemiczne H_2SO_4 . Z punktu widzenia chemicznego kwas siarkowy nie należy do związków bardzo trwałych, gdyż dysocjuje już w temperaturze niższej od temp. wrzenia. Przy szybkim ogrzaniu do czerwonego żaru kwas rozpada się całkowicie na wodę, bezwodnik siarkawy i tlen. Przy powolnem ogrzewaniu kwas stężony wydziela trójtlenek siarki, zaś kwas rozcieńczony wodę. Jest mocnym kwasem dwuzasadowym, a więc może dawać sole obojętne, np. siarczan sodowy - Na_2SO_4 i kwaśne - kwaśny siarczan sodowy - $NaHSO_4$. $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$ (płyn siarkowy kwas).

Kwas siarkowy ma własności utleniające które wykorzystaliśmy przy otrzymywaniu bromu i jodu z bromo- i jodowodoru. Węgiel utlenia na CO_2 :



Kwas siarkowy należy do ciał chemicznie pochłaniających wodę, należy do środków silnie oświadcających. Ciała wilgotne umieszczone nad kwasem siarkowym w t. zw. eksykatorze oddają szybko kwasowi swą wilgoć za pośrednictwem powietrza. Su-

Kwas siarkowy jonizuje w wodzie rozpada się na H^+ SO_4^{2-} lub H^+ HSO_4^- , jonizuje słabo. Kwas silniejszy niż mostek woda.

Kwas siarkowy nie jest najcięższym kwasem, gdyż jest dwa razy cięższy od wody.

szczenie cieczy tym sposobem jest pewnego rodzaju destylacja. Kwas siarkowy wchłania wilgoć powietrza, wypełniając go ekwykator; powietrze osuszone pobiera część wilgoci suszonej cieczy; woda ta zostaje znów pochłonięta przez kwas, powietrze osusza się i t.d. Aby zapobiec "poceniu się" saby wstawiają między okna naczyń z kwasem siarkowym. Kwas ten jako środek odwadniający jest tak silny, że odbierać może od innych ciał nie tylko wodę, lecz i pierwiastki, - wodór i tlen, wiążąc je na wodę. Drzewo w głównej swej masie składa się z węgla, wodoru i tlenu, otóż gdy drzazgę drewnianą wsuniemy na chwilę do kwasu siarkowego, to drzazga zozernieje - kwas odciągnął H_2 i O_2 , pozostał węgiel.

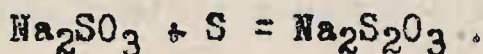
Kwas siarkowy znajduje rozliczne zastosowanie. Dla przemysłu chemicznego ma podobne znaczenie, jak żelazo dla przemysłu maszynowego. Używa się go do fabrykacji innych kwasów nieorganicznych /mineralnych/; idzie w znacznych ilościach do fabrykacji sody sposobem Leblanca; stosuje się go do rafinowania nafty, do wyrobu wielu materiałów wybuchowych /nitrozwiązków/, barwników

*do fabrykacji
sody
ochrony*

anilinowych, nawozów sztucznych i t.p. *fabrykacji benzyny, jako kwasu solnego, azotowego.*

KWAS TIOSIARKOWY, $H_2S_2O_3$.

Istnieje wyłącznie pod postacią soli. Sole jego są trwałe. Możemy je otrzymać przez gotowanie odpowiednich siarczynów z drobno sproszkowaną siarką:



Po odsączeniu nadmiaru siarki otrzymamy roztwór tiosiarczanu sodowego - $Na_2S_2O_3$. Ten związek w wodnym roztworze jest dobrym rozpuszczalnikiem dla związków chlorowcowych srebra i dlatego na szeroką skalę stosuje się w fotografii, jako utrwalacz. Środki utleniające, jak nadmanganian, chlor i inne łatwo utleniają tiosiarczan przeważnie na siarczan. Z tej własności również korzystamy stosując tiosiarczan sodu jako antichlor, to jest jako środek, niszczący resztki chloru w tkaninach chlorem bielonych; resztki te mogłyby szkodliwie działać na włókna.

Tiosiarczanowi sodu odpowiada kwas tiosiarkowy - $H_2S_2O_3$, który, zdawaćby się mogło, po-