



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

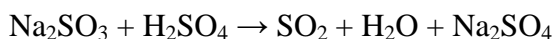
Chemia nieorganiczna
Chemia sp. Chemia kryminalistyczna

ZWIĄZKI SIARKI



WPROWADZENIE

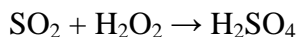
Siarka jest pierwiastkiem o relatywnie dużej reaktywności. Tworzy ona wiele połączeń z tlenem. Najprostsze z nich to tlenki. Dytlenek siarki - tlenek siarki(IV) - SO₂ jest otrzymywany na skalę przemysłową poprzez spalanie siarki lub siarkowodoru w powietrzu oraz ogrzewanie siarczków metali w warunkach tlenowych. Wielkie ilości SO₂ są otrzymywane jako uboczne produkty spalania węgla, ropy naftowej i gazu stanowiąc poważne zagrożenie dla środowiska człowieka. Dytlenek siarki(IV) jest bezbarwnym gazem, o charakterystycznym zapachu i dużej rozpuszczalności w wodzie (39 objętości SO₂ w 1 objętości wody!). W skali laboratoryjnej otrzymuje się go z siarczanu(IV) sodu w reakcji z kwasem siarkowym(VI):



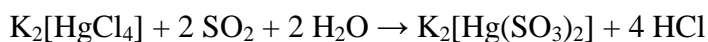
Obecność SO₂ może być łatwo potwierdzona przez charakterystyczny zapach oraz szereg jakościowych i szczególnie ostatnio rozwiniętych metod ilościowych jego oznaczania.

Należą do nich reakcje:

- utleniania do H₂SO₄ i miareczkowanie:



- reakcje z K₂[HgCl₄] i oznaczanie kolorymetryczne:



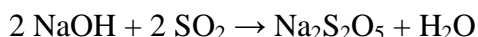
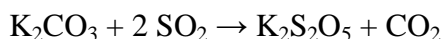
- spalanie w płomieniu wodoru w fotometrze płomieniowym i pomiar widma.

Większość produkowanego SO₂ utlenia się do SO₃ i przerabia na kwas siarkowy(VI).

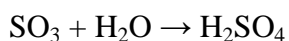
Utlenianie jest procesem egzotermicznym i przebiega najczęściej w obecności katalizatora (V₂O₅/K₂O na żelu krzemionkowym lub krzemionce).



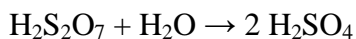
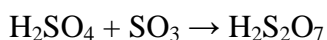
W mniejszych ilościach SO₂ stosowany jest do syntezy siarczanów(IV), do wybielania oraz konserwacji żywności i wina. Poza tym tlenek siarki(IV) może służyć do syntezy innych połączeń siarki: - kwaśnego siarczanu(IV) sodu i pirosiarczynów:



Tlenek siarki(VI) - SO₃ otrzymuje się głównie z SO₂ we wspomnianym wyżej procesie utleniania. W temperaturze pokojowej jest ciałem stałym, głównie jako γ-SO₃ - trimer cykliczny (SO₃)₃. W formie gazowej ma strukturę płaską. W procesie syntezy kwasu siarkowego reaguje egzotermicznie z wodą



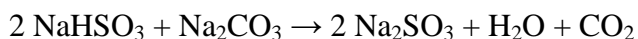
Rozpuszczalny w kwasie siarkowym tworzy oleum - kwas pirosiarkowy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, łatwo rozkładający się do kwasu siarkowego:



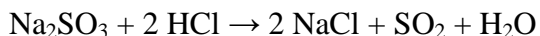
SO_3 jest silnym czynnikiem utleniającym. Oprócz syntezy kwasu siarkowego stosuje się go do procesów sulfonowania.

Siarka tworzy także wiele innych oksokwasów. Wiele z nich nie istnieje w stanie wolnym, ale znane są aniony lub też odpowiednie sole. Wyróżnia się cztery podstawowe serie tlenowych kwasów siarki - kwasy siarki(IV), kwasy siarki(VI), kwasy tionowe i nadtlenokwasy siarki.

Na_2SO_3 jest najbardziej znaczącym siarczanem(IV) w przemyśle chemicznym otrzymywanym na drodze reakcji:

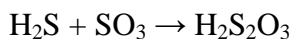
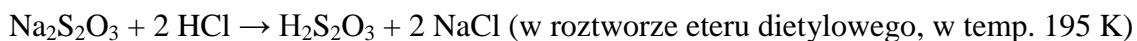


Stosuje się go głównie jako wybielacz przy produkcji papieru. Siarczany(IV) w reakcji z rozcieńczonymi kwasami uwalniają tlenek siarki(IV)

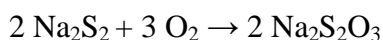
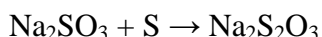


Kwas siarkowy(VI) jest bez wątpienia najważniejszym kwasem stosowanym w przemyśle chemicznym. Stosowany jest głównie do syntezy nawozów sztucznych (superfosfat) oraz do procesu sulfonacji (detergenty). Kwas siarkowy(VI) miesza się z wodą we wszystkich proporcjach z wydzieleniem znacznej ilości ciepła (880 KJ/mol). Ma silne właściwości utleniające.

Kwas tiosiarkowy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ można otrzymać jedynie w niskich temperaturach w środowiskach bezwodnych:

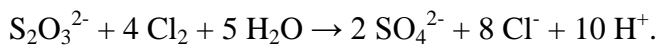


Sole tego kwasu są popularne i stabilne. Otrzymuje się je poprzez ogrzewanie siarczanów(IV) z siarką lub utlenianie polisiarczków na powietrzu:

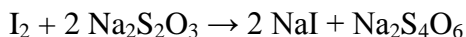


Tiosiarczan sodu znajduje wiele ważnych zastosowań w:

- w przemyśle włókienniczym jako substancja służąca do usuwania resztek chloru użytego do bielenia tkanin:



- w jodometrii jednym z działów analizy miareczkowej:

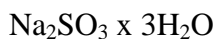


- jako utrwalacz w fotografii.

Ałuny – sole podwójne (podwójne siarczany VI) metali na +1 i +3 stopniu utlenienia o ogólnym wzorze $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Me}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Jako metale jednowartościowe występują: grupa amonowa, cez, potas, rubid, sól, tal, jako trójwartościowe: chrom, gal, glin, ind, iryd, kobalt, mangan, rod, tytan, wanad, żelazo. Wszystkie ałuny wykazują izomorficzność krystalizują w układzie regularnych ośmiościanów. Najbardziej znanym ałunem jest ałun glinowo-potasowy $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, znany już w starożytnym Egipcie. Używany jest do garbowania skór, do tamowania krwawień, jako zaprawa w barwieniu tkanin, w kosmetyce jako środek ściągający, jako odtrutka w zatruciach związkami ołowiu i garbnik emulsji fotograficznych.

Ćwiczenie 1. Synteza tiosiarcznanu sodowego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sys.triokstiosiarcznan(VI) sodu)

Odczynniki i sprzęt:



siarka sproszkowana

alkohol etylowy

kolba okrągłodenna na 100 cm³

cylinder miarowy na 50 cm³ lub 100 cm³

chłodnica zwrotna

lejek

krystalizator

szkiełko zegarkowe



Wykonanie ćwiczenia:

W kolbie ze szlifem na 100 cm³ rozpuścić 5,6 g Na_2SO_3 w 40 cm³ wody. Dodać do tego roztworu 2g drobno sproszkowanej siarki rozartej z małą ilością etanolu. Całość ogrzewać przez około 1 godzinę pod chłodnicą zwrotną, aż większość siarki się rozpuści. Pozostawić do

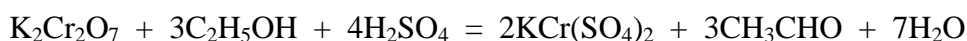
ostygnięcia na 15 - 20 minut a następnie przesączyć. Następnie odparować ostrożnie roztwór i pozostawić do krystalizacji $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Obliczyć wydajność produktu.

Analiza produktu (jakościowa)

Na szkiełku zegarkowym umieścić kilka kropeł otrzymanego roztworu (po przesączeniu) a następnie dodać kilka kropeł 0,2 M roztworu azotanu srebra. Powstaje biały osad tiosiarczany srebrowego; $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jest nietrwały i szybko przechodzi w czarny siarczek srebra (I) - Ag_2S .

Ćwiczenie 2. Otrzymywanie alunu chromowo-potasowego $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Alun chromowy, otrzymuje się przez redukcję dichromianu(VI) potasu alkoholem etylowym w środowisku kwasu siarkowego(VI):



Po reakcji z roztworu wodnego krystalizuje sól $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w postaci ciemnofioletowych kryształów, które w temperaturze powyżej 100°C tracą część wody i zmieniają barwę na zieloną. Alun chromowy jak wszystkie inne aluny, należy do związków istniejących tylko w stanie krystalicznym. W roztworach wodnych rozpada się na jony Cr^{3+} , K^+ i SO_4^{2-} .

Odczynniki i sprzęt:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

alkohol etylowy ($d=0,79 \text{ g/cm}^3$),

H_2SO_4 ($d=1,84 \text{ g/cm}^3$),

moździerz porcelanowy,

zlewki na 250 cm^3

termometr ($0 - 100^\circ\text{C}$)

lejek

Wykonanie ćwiczenia:

Odważyć 10 g dichromianu(VI) potasu, rozetrzeć go w moździerzu porcelanowym i rozpuścić w 60 cm^3 gorącej wody w zlewce o obj. 250 cm^3 . W oparciu o równanie reakcji chemicznej obliczyć półtorakrotną ilość potrzebnego kwasu siarkowego i przeliczyć na objętość stężonego kwasu o znanej gęstości. Kwas odmierzyć cylindrem miarowym i małymi porcjami

wlewać do roztworu dichromianu(VI) przy ustawicznym mieszaniu. Zlewkę chłodzimy w wodzie i następnie **powoli** wkraplamy za pomocą pipetki alkohol etylowy w ilości półtorakrotnie większej w stosunku do obliczonej z równania i przeliczonej, jak w przypadku kwasu siarkowego, na objętość alkoholu o znanej gęstości. Czynność dodawania alkoholu prowadzić pod wyciągiem, a dopływ jego regulować tak, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 40⁰C. W czasie dodawania alkoholu następuje silnie ogrzewanie się roztworu wskutek reakcji egzotermicznej. Po dodaniu całej ilości etanolu, roztwór przesączyć przez sączonek fałdowany do zlewki i pozostawić do powolnej krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączyć na lejku Büchnera a następnie osuszyć je na bibule filtracyjnej. Otrzymany preparat zważyć i obliczyć wydajność.