

ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сера

Р. Рипан, И. Четяну.

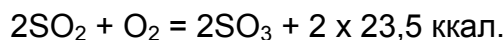
часть книги

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(окончание, начало в №5 (2008))

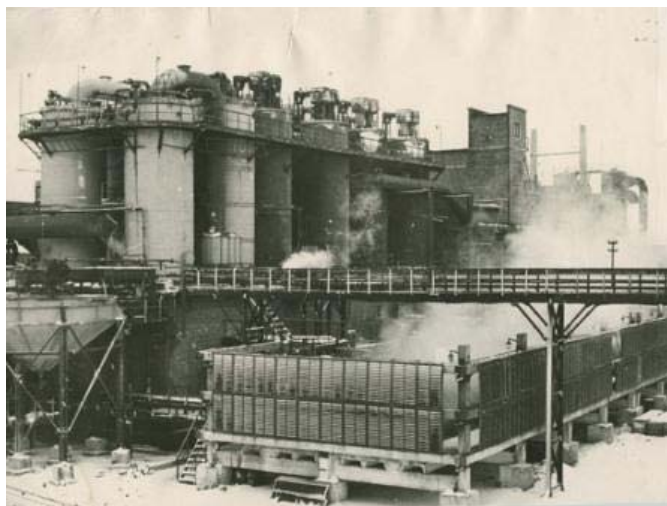
СЕРНЫЙ АНГИДРИД SO₃ (ТРЕХОКИСЬ СЕРЫ)

Серный ангидрид получают окислением сернистого газа по уравнению



Чтобы добиться максимального выхода при этой реакции, ее ведут при 450° в избытке кислорода, так как в этих условиях конверсия сернистого газа в серный ангидрид достигает 95—97%. Ниже 450° реакция протекает очень медленно, а выше 450° равновесие реакций смещается в обратном направлении.

Описанная выше реакция лежит в основе производства серной кислоты.



Сернокислотный завод (1960-е гг.)

При производстве серной кислоты контактным способом для окисления сернистого газа пользуются следующими катализаторами:

- 1) платиной в виде пластин, сетки или платинированного асбеста (реакция протекает при 425°);
- 2) красной окисью железа Fe₂O₃ в виде порошка;
- 3) оранжевой окисью ванадия V₂O₅ в виде порошка (реакция протекает при 500°).
Этому катализатору отдают предпочтение, так как по активности он близок к платине, но дешевле ее и менее подвержен отравлению;

4) ванадатом серебра;

5) зеленой окисью хрома Cr₂O₃ в виде порошка;

б) черной окисью меди CuO в виде порошка.



Pt

V₂O₅

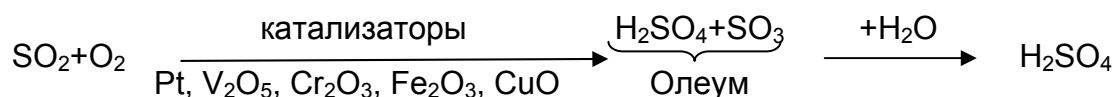
Fe₂O₃

Cr₂O₃

CuO

В качестве носителей катализатора применяют асбест (CaO•3MgO•4SiO₂) в виде ваты или картонных полос, стеклянную вату, силикагель в виде твердой белой, слегка прозрачной массы, которую получают удалением из желатинообразного осадка кремневой кислоты большей части воды.

Получение серной кислоты контактным способом схематически можно представить следующим способом:



Сернистый газ в промышленности получают из пирита или серы, а в лаборатории — из сульфитов и бисульфитов.

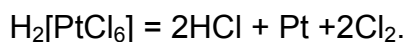
ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Платинированный асбест. Асбестовую вату (или картон) пропитывают 4—5%-ным раствором четыреххлористой платины PtCl₄ или 10%-ным раствором платинохлористоводородной кислоты H₂[PtCl₆], удаляют выжиманием избыток раствора, высушивают, смачивают насыщенным раствором хлористого аммония и затем прокаливают до тех пор, пока асбест не приобретет пепельного цвета из-за выделения мелко раздробленной металлической платины.



Платиновая чернь – высокодисперсная платина. Активный катализатор для многих реакций

Операцию повторяют несколько раз; при этом имеют место следующие реакции:



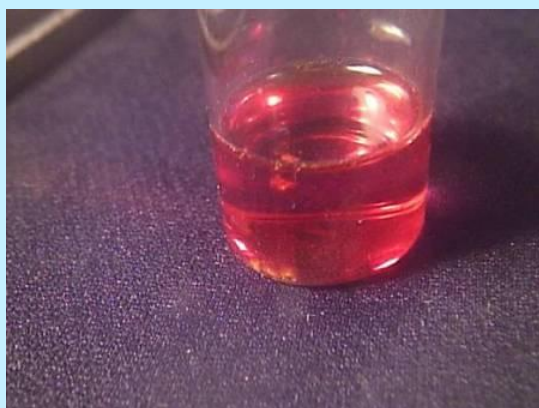
Четыреххлористую платину или платинохлористоводородную кислоту получают действием на платину (проволоку или пластинку) царской водкой (3 объема конц. HCl + 1 объем конц. HNO₃); работу ведут под тягой на водяной бане.



Кусочки платины



Начало реакции платины с царской водкой при комнатной температуре. Внизу, возле кусочков платины, видно слабое покраснение кислоты

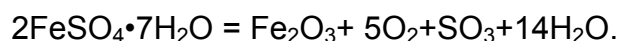


Течение реакции в подогретой царской водке. Интенсивно выделяются пузырьки



Окончание реакции. Кислота стала непрозрачной красно-коричневого цвета

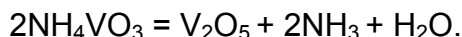
Асбест (или стеклянную вату) с окисью железа Fe₂O₃ получают прокаливанием в чашке асбестовой (или стеклянной) ваты, пропитанной раствором двухвалентного сульфата железа; при этом имеет место следующая реакция:



Зачастую ограничиваются обсыпанием прокаленной асбестовой, или стеклянной ваты порошком окиси железа.

Асбест с пятиокисью ванадия V₂O₅ получают пропитыванием асбестовой ваты насыщенным раствором ванадата аммония; вату после выжимания (для удаления избытка раствора) прокаливают в чашке.

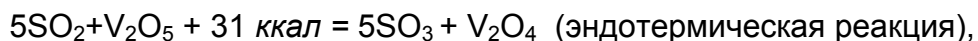
Пятиокись ванадия получают прокаливанием ванадата аммония. При этом ванадат аммония разлагается:



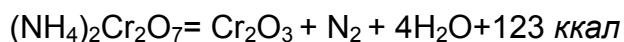
Насыщенный раствор ванадата получают растворением при 70° 6,3 г NH_4VO_3 в 100 г дистиллированной воды.

Часто пятиокисью ванадия просто посыпают асбестовую или стеклянную вату.

Каталитическое действие объясняется участием V_2O_5 в следующих реакциях:

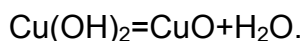


Окись хрома Cr_2O_3 (зеленый порошок) получают термическим разложением бихромата аммония, при этом реакция протекает по уравнению



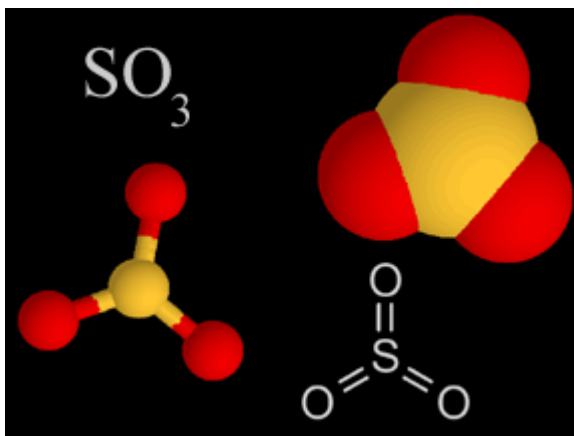
Полученной окисью хрома обсыпают асбестовую или стеклянную вату.

Окись меди получают из зеленоватого осадка двухвалентного гидрата окиси меди, который при нагревании разлагается по реакции:



Окись меди можно получить также окислением медного порошка или тонкой проволоки. Черный порошок окиси меди наносят на один из упомянутых выше носителей.

Опыт. *Получение серного ангидрида каталитическим окислением сернистого газа.* Над пламенем горящего в небольшом тигле сероуглерода держат при помощи металлического держателя предварительно нагретую платиновую сетку или кусочек платинированного асбеста; появляется удушливый белый дым серного ангидрида, который образуется в результате окисления сернистого газа.



Серный ангидрид в виде белого дыма можно также получить, если в банку с небольшим количеством концентрированного водного раствора сернистого газа внести

раскаленную платиновую пластинку (или спираль). Перед внесением платины содержимое банки тщательно встряхивают и банку слегка наклоняют.

Для опыта пользуются банкой емкостью 500—1000 мл, в которую наливают 30—50 мл концентрированного водного раствора сернистого газа.

Опыт. Получение серного ангидрида из сернистого газа и воздуха. Пользуются прибором, показанным на рис. 150. Колбу (или банку) А емкостью 1—2 л с коротким и толстостенным горлышком закрывают пробкой, через которую проходят три стеклянные трубки (а, b и с) и две толстые медные проволоки. По трубке а в колбу непрерывно поступает ток SO_2 ; по трубке b при помощи резиновой груши в колбу время от времени нагнетают воздух; трубка с служит для отвода образовавшегося серного ангидрида из колбы А в колбу Б.

Медные проволоки толщиной 0,2—0,5 см, укрепленные в пробке на расстоянии 6—8 см, в нижнем конце соединяют спиралью из платиновой проволоки или проволокой диаметром 0,5 мм из железа, стали, константана (сплава, содержащего 60% меди и 40% никеля) или же спиралью от электроплитки (из нихрома, содержащего 25% никеля, 15% хрома и 60% железа). Внутри спирали вставляют асбестовую вату

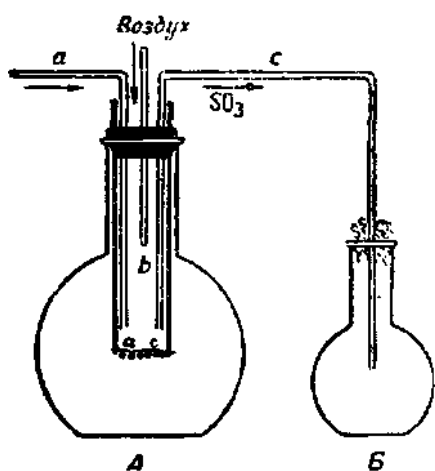


Рис. 150

с одним из упомянутых выше катализаторов.

Медные проволоки через реостат на 50—120 ом соединяют с электросетью напряжением 127—220 в. Передвигая скользящий контакт реостата от максимального сопротивления, доводят спираль до красного каления и наблюдают образование в колбе белого дыма SO_3 .

Опыт. Получение серного ангидрида каталитическим окислением сернистого газа. Собираемый под тягой прибор показан на рис. 151.

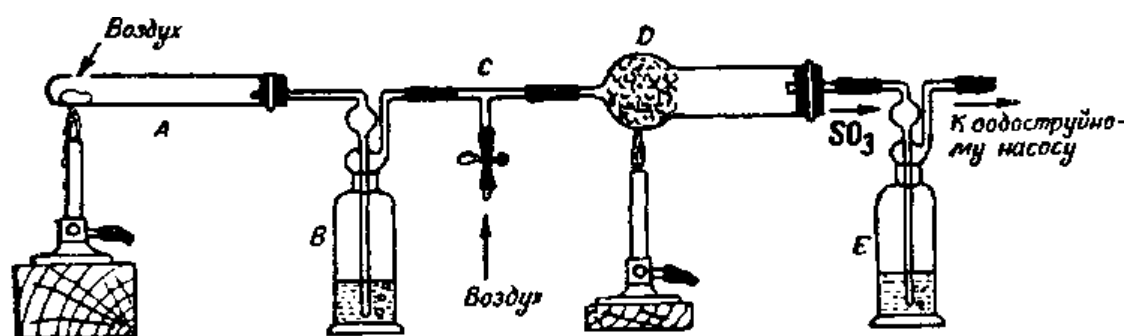


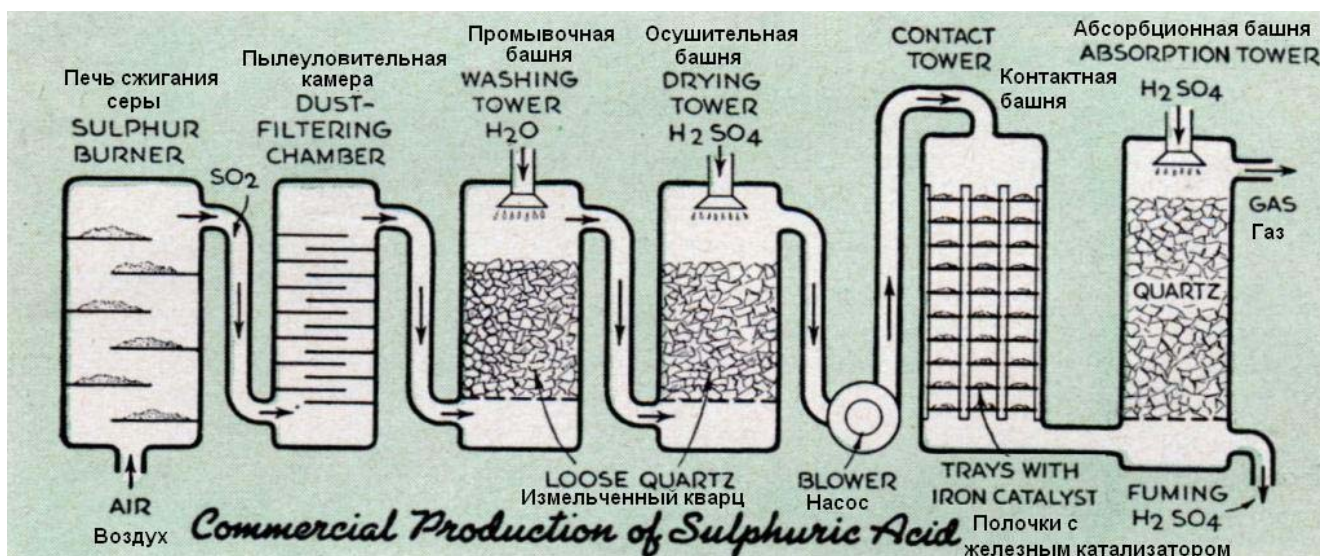
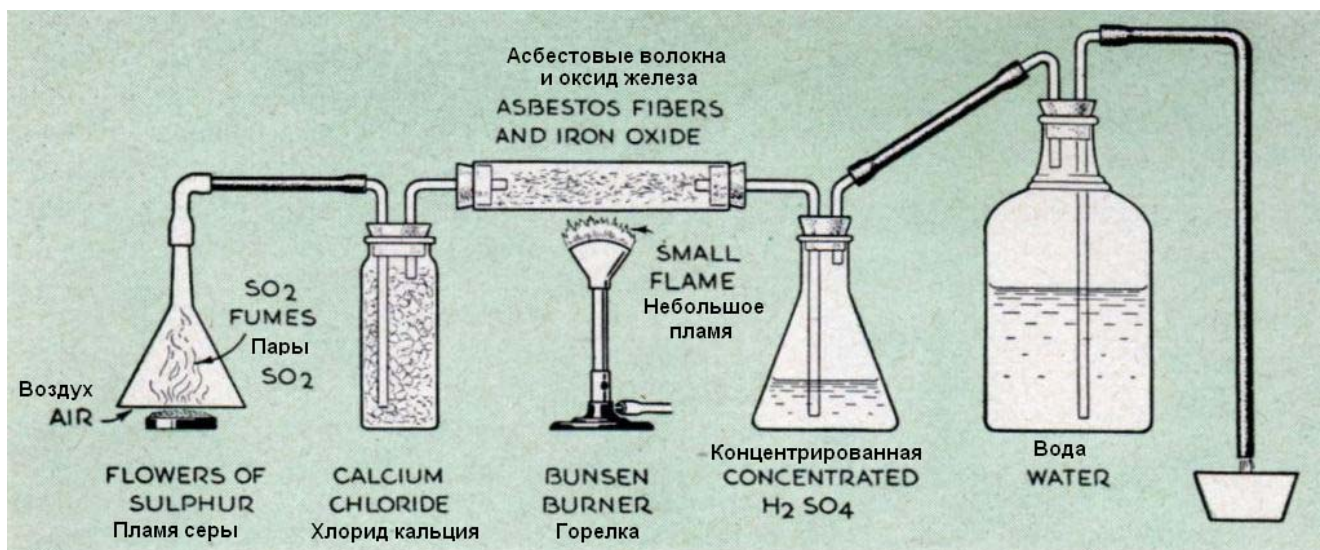
Рис. 151

В пробирке А недалеко от дна должно быть отверстие для поступления атмосферного воздуха; сера в пробирке (в виде порошка или палочек) сгорает с образованием SO_2 . Промывная склянка В с дистиллированной водой служит указателем выделения сернистого газа. Трубка С регулирует поступление воздуха. Промывная склянка Е с раствором хлористого бария, подкисленным соляной кислотой, служит указателем присутствия серной кислоты. Вторую трубку этой промывной склянки присоединяют к водоструйному насосу.

При проведении опыта поджигают серу в пробирке А и включают водоструйный насос, который регулируют таким образом, чтобы можно было считать пузырьки газа, проходящего через промывную склянку В. Смесь сернистого газа с воздухом из сосуда

В проходит по трубке C в трубку D, в которой при прохождении через нагретый до 450° платинированный асбест и образуется серный ангидрид, поступающий затем в сосуд E. На холодном катализаторе SO₂ не окисляется.

Вместо трубки D с шариком можно использовать любую трубку из тугоплавкого стекла, а вместо сосуда E — пробирку с боковой трубкой.



Сверху – схема лабораторной установки, аналогичной описанной, снизу – схема промышленной установки производства серной кислоты контактным способом (*Popular Science, Jul, 1942*)

Опыт. Получение серного ангидрида каталитическим окислением сернистого газа. Прибор (рис. 152) устанавливается под тягой. В колбу помещают смоченный водой бисульфит натрия NaHSO₃, в капельную воронку наливают концентрированную H₂SO₄, а цилиндр наполняют насыщенным раствором NaCl.

В трехгорлую склянку наливают концентрированную H₂SO₄, а в пробирку с боковой трубкой — раствор хлористого бария, подкисленный соляной кислотой. В

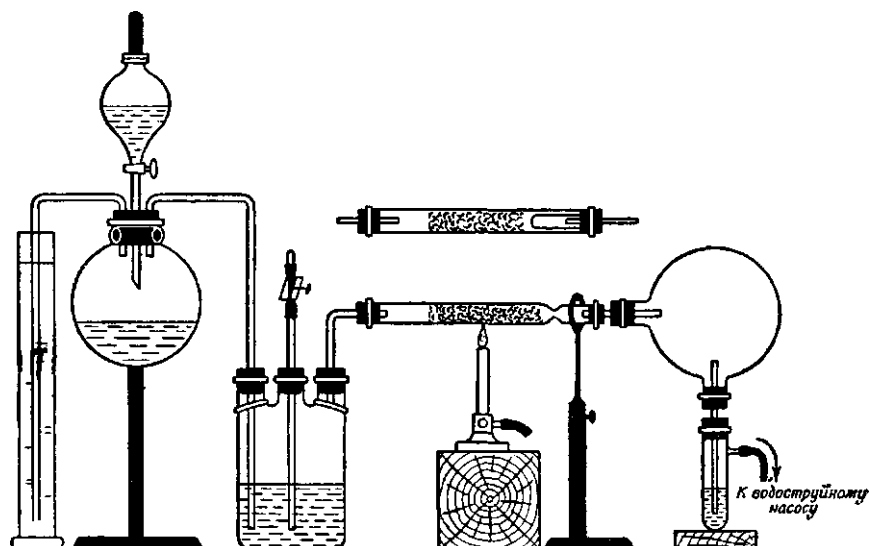


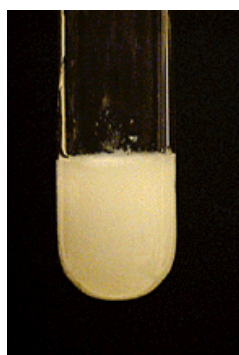
Рис. 152

трубку из тугоплавкого стекла длиной 20—25 и диаметром 1,5—2 см помещают катализатор (платинированный асбест; окись железа, хрома или меди на стеклянной вате).

Чтобы ток газа не унес с собой асбест с катализатором, на тугоплавкой трубке должно быть сужение; если его нет, то в правый ее конец вводят дополнительную трубку меньшего диаметра.

Катализатор в рыхлом состоянии занимает участок трубки длиной 7—10 см (установка катализатора считается правильной, если ртом через трубку просасывается воздух; нельзя продувать ртом в трубку воздух, чтобы не внести в нее влаги).

Через прибор пропускают нормальный ток сернистого газа, а через среднюю трубку трехгорлой склянки просасывают такой же силы ток воздуха при помощи водоструйного насоса, присоединенного к боковой трубке пробирки.



При пропускании смеси газов на холоду никаких изменений в пробирке не отмечается, но как только катализатор нагреется приблизительно до 450°, в двугорлой колбе появляется густой туман, большая часть которого проходит через подкисленный раствор BaCl_2 .

В пробирке образуется осадок BaSO_4 .

Этот опыт дает возможность экспериментатору проследить за температурой нагревания и скоростью, с которой необходимо пропускать сернистый газ и воздух для образования серного ангидрида.

За неимением водоструйного насоса можно воспользоваться конической колбой с боковой трубкой или колбой Вюрца с насыщенным водным раствором сернистого газа;

колбы закрывают резиновой пробкой с пропущенной через нее стеклянной трубкой, доходящей почти до дна колбы; стеклянную трубку соединяют с резиновой грушей, при помощи которой через раствор сернистого газа продувают воздух. Образующаяся смесь воздуха и сернистого газа поступает в трубку с катализатором.

В этом случае вместо пробирки с боковой трубкой к двугорлой колбе присоединяют U-образную трубку с дистиллированной водой, затем сосуд с раствором NaOH (1 : 5). Вместо двугорлой колбы можно воспользоваться трубкой с шариком.

Если для каталитического окисления сернистого газа пользуются кислородом, то применяют прибор, указанный на рис. 153, который также устанавливают под тягой.

Источником кислорода служит газометр *A* с кислородом или прибор, дающий постоянный регулируемый ток кислорода.

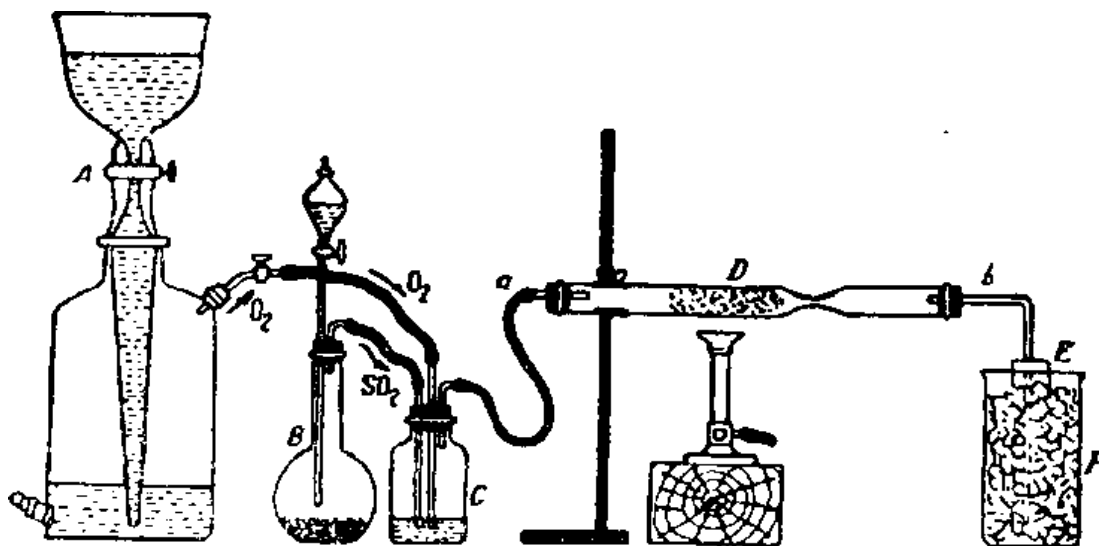


Рис. 153

Сернистый газ получают в колбе *B* действием концентрированной H_2SO_4 на смоченный водой $NaHSO_3$.

Склянка *C* с концентрированной H_2SO_4 служит для сушки и смешивания сернистого газа и кислорода. Вместо нее можно воспользоваться двугордой склянкой. Образовавшаяся в склянке *C* газовая смесь, прежде чем попасть в реакционную трубку *D*, проходит через осушительную колонку с пемзой или стеклянными бусами, смоченными концентрированной H_2SO_4 (на рисунке осушительная колонка не показана).

В тугоплавкой трубке *D* длиной 25 и диаметром 1,5—2 см находится катализатор; она соединена слева с трубкой *a*, по которой поступает газовая смесь, и справа — с согнутой под прямым углом трубкой *b*, заканчивающейся на 3—4 см выше дна пробирки *E*; эта трубка служит для удаления газов из трубки *D*.

До начала опыта рекомендуется подобрать 3—4 пробирки нормального размера с плотно подогнанными к ним резиновыми пробками.

Стакан *F* наполняют охлаждающей смесью из толченого льда и поваренной соли.

Тугоплавкую трубку нагревают газовой горелкой с «ласточкинским хвостом».

После окончания сборки прибора сильно нагревают трубку *D* и пропускают через нее кислород для удаления следов влаги из катализатора; затем трубке *D* дают охладиться в токе кислорода.

Для проведения опыта опускают пробирку *E* в стакан с охлаждающей смесью, по каплям вводят концентрированную H_2SO_4 в колбу *B*, регулируют ток сернистого газа и кислорода и постепенно нагревают трубку *D*, пока в нижней части катализатор слегка не накалится.

В трубке *D* образуется белый дым, которым наполняют несколько пробирок.

Собранный серный ангидрид потребуется для опытов по исследованию его свойств.

Зачастую для собирания серного ангидрида трубку *D* соединяют с прибором, изображенным на рис. 154, во внутренней трубке которого находится охлаждающая смесь.

Проникший в этот прибор серный ангидрид конденсируется на внешних стенках трубок с охлаждающей смесью.

Вторая трубка прибора соединяется с колонкой, наполненной асбестовой ватой, а затем с сосудом, содержащим раствор $NaOH$ (1 : 5).

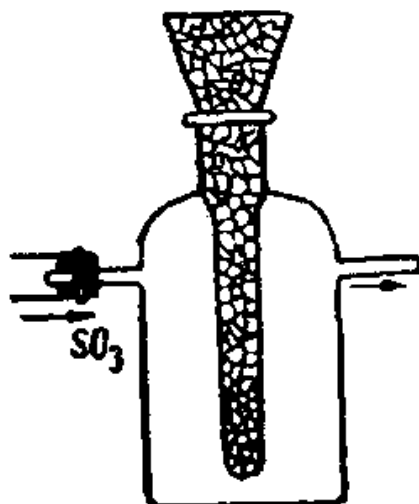


Рис. 154

После окончания опыта через прибор пропускают сильный ток воздуха для удаления из него остатков серного ангидрида.

Опыт. Получение серного ангидрида при электрических разрядах в сухой смеси сернистого газа и кислорода. Для опыта пользуются прибором с медными электродами (см. рис. 154а). В качестве жидкости, наполняющей прибор, применяют парафиновое масло или ртуть. Применяемая катушка должна давать напряжение около 50000 В. В прибор вводят 50 мл SO_2 и 25 мл O_2 ; оба газа должны быть сухими и без примесей воздуха.

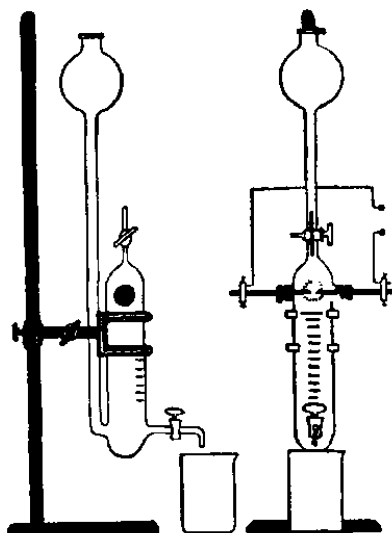
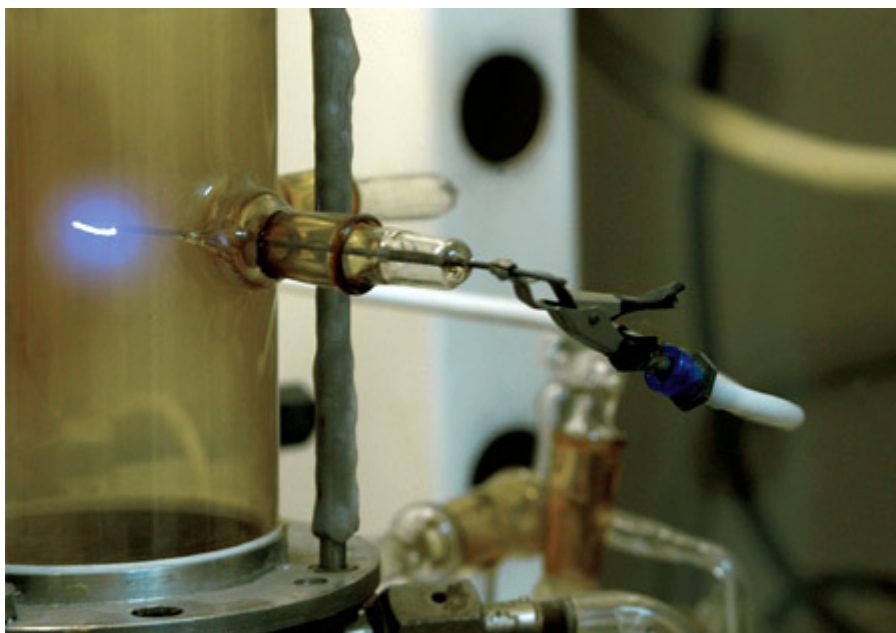


Рис. 154а



Для проведения опыта включают ток (осторожно, высокое напряжение!).

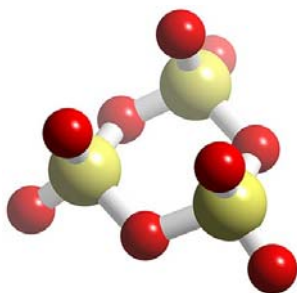
Через некоторое время появляется белый дым и на стенках сосуда образуется налет белого кристаллического вещества. После охлаждения отмечают уменьшение объема газов.

СВОЙСТВА СЕРНОГО АНГИДРИДА

Агрегатное состояние, внешний вид, точки плавления и кипения



В обычных условиях серный ангидрид известен в трех модификациях: γ , β и α . При конденсации паров SO₃ образуются бесцветные, прозрачные как лед кристаллы (т. пл. 16,8° и т. кип. 44,6°); это γ -форма, которая при хранении переходит в β -форму, похожую на асбест (т. пл. 32,5°), α -Форма (т. пл. 62°) образуется при особых условиях.

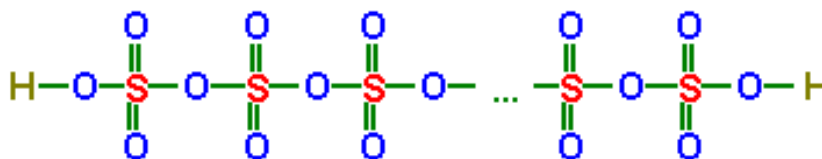


Все модификации представляют собой различные полимеры серного ангидрида; предполагается, что γ -форма является тримером (SO₃)₃.

Из этих трех форм наиболее высоким давлением пара обладает γ -форма (она же обладает и наиболее низкой точкой кипения).

Полученный серный ангидрид может быть твердым или частично жидким. Для

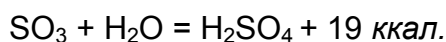
хранения его разливают в ампулы, которые после наполнения запаивают.



β -форма серного ангидрида представляет собой полимер, состоящий из длинных цепей O-S-O, в конце таких цепей содержится атом водорода, которые компенсирует неспаренную валентность концевых атомов кислорода.

Растворимость серного ангидрида в воде и серной кислоте

Жадно соединяясь с водой, серный ангидрид дымит на воздухе. В воде он растворяется с образованием серной кислоты:



Пары серного ангидрида не могут поглощаться непосредственно водой и давать раствор серной кислоты по той причине, что вода, обладая высоким давлением пара, образует с серным ангидридом туман, который не конденсируется, сколько бы ни пропускать его через различные сосуды или башни с водой. Но пары серного ангидрида полностью поглощаются (растворяются) концентрированной H_2SO_4 , которая обладает низким давлением пара.

Опыт. В стакан с водой на стеклянной палочке вносят несколько кристалликов SO_3 . Происходит энергичное взаимодействие, сопровождаемое характерным шипением.

Если каплю воды капнуть на серный ангидрид, то происходит сильно экзотермическая реакция соединения обоих веществ; она протекает со взрывом; в результате реакции образуется серная кислота. Поэтому во избежание взрыва в сосуды с SO_3 или с его остатками никогда не наливают воду.

Серный ангидрид жадно соединяется с водой, обугливая сахар, глюкозу и другие органические вещества.

Чтобы показать, как растворяется серный ангидрид в концентрированной серной кислоте, пары серного ангидрида с помощью сухой трубки пропускают в стакан с концентрированной серной кислотой или через осушительную колонку с пемзой, смоченной концентрированной серной кислотой, или же добавляют концентрированной серной кислоты в пробирку с кристаллами серного ангидрида.

Свойством серного ангидрида растворяться в концентрированной серной кислоте

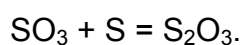
пользуются при очистке химической посуды от остатков серного ангидрида: сначала ее моют концентрированной серной кислотой, а затем образовавшийся раствор по каплям вливают в воду.

Гидраты серного ангидрида

$\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2SO_4 — моногидрат, $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — серная кислота при 84%-ной концентрации, $\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — серная кислота при 57,6%-ной концентрации, $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — пирсерная кислота.

Соединение серы с серным ангидридом

Опыт. В пробирку с SO_3 добавляют немного серы; образуется голубая жидкость S_2O_3 . Реакция протекает по уравнению



Реакции соединения серного ангидрида



Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$

Серный ангидрид образует соединения с водой, аммиаком или его органическими производными.

СЕРНАЯ КИСЛОТА H_2SO_4

О получении серной кислоты говорилось при описании опытов окисления водного раствора сернистого газа хлорной и бромной водой, водным раствором иода в йодистом калии, растворами бихромата или перманганата калия в кислой среде, концентрированной азотной кислотой, 3%-ным раствором перекиси водорода, кислородом воздуха и контактным способом (при котором сернистый газ переходит в серный ангидрид).



Современный завод серной кислоты

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НИТРОЗНЫМ (КАМЕРНЫМ ИЛИ БАШЕННЫМ) СПОСОБОМ

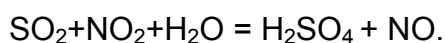


Молекула H₂SO₄

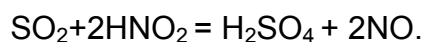
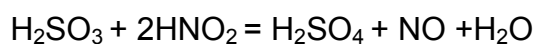
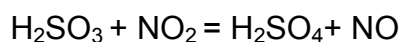
Этот способ заключается в каталитическом окислении (при участии окислов азота) сернистого ангидрида в серный, который затем соединяется с водой, образуя серную кислоту.

Камерный способ открыт впервые в 1758 г. в Англии; затем он был усовершенствован в 1827 г. Гей-Люссаком и в 1859 г.— Гловером.

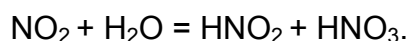
Основной реакцией получения серной кислоты по этому способу является следующая:



Поскольку реакция между сернистым газом и двуокисью азота протекает в присутствии воды, то имеют место также и следующие реакции:



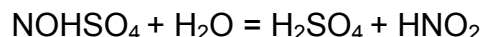
Азотистая кислота образуется в результате взаимодействия двуокиси азота с водой:



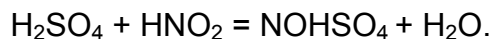
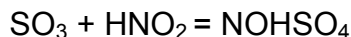
Образующаяся в процессе окисления сернистого ангидрида и в результате распада азотистой кислоты окись азота окисляется кислородом воздуха:



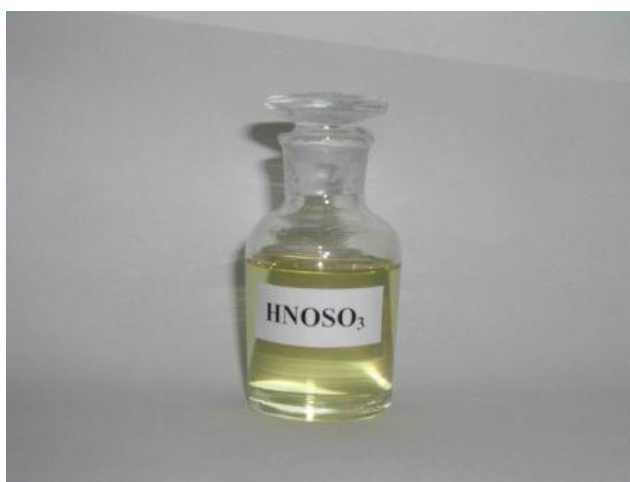
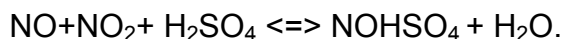
Серная кислота образуется также при действии воды на нитрозилсерную кислоту («камерные кристаллы»):



Нитрозилсерная кислота образуется при следующих реакциях:



Получение нитрозилсерной кислоты (кислого сульфата нитрозила) при действии смеси окиси и двуокиси азота на концентрированную серную кислоту описано ниже (см. получение азотистого ангидрида). Реакция идет по следующему уравнению:



Нитрозилсерная кислота

В промышленности нитрозный метод получения серной кислоты осуществляется камерным и башенным способами.

При камерном способе строятся колчеданная печь, пылеочистительные камеры, башня Гловера, 1—3 свинцовые камеры и башня Гей-Люссака.

Сернистый газ в промышленности получают обжигом серного колчедана или из отходящих газов металлургических печей, а двуокись азота — из азотной кислоты или кислого сульфата нитрозила действием на него водой; в последнем случае промежуточными реакциями являются реакции образования азотистой кислоты и окиси азота.

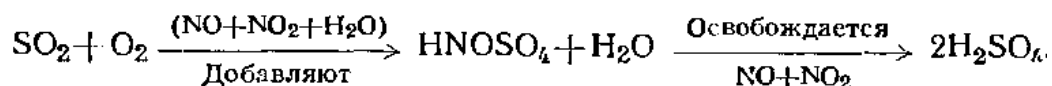
Выходящие из колчеданных печей газы, очищенные в пылеочистительных камерах, поступают в нижнюю часть башни Гловера. Навстречу газам, сверху в башню Гловера стекает вода с NOHSO_4 , поступающая сюда из башни Гей-Люссака.

В башне Гловера в результате гидролиза нитрозилсерной кислоты (кислого сульфата нитрозила) образуются серная и азотистая кислоты; последняя окисляет

сернистую кислоту в серную, в результате 75—80% всей кислоты образуется в башне Гловера.

Непрореагировавшие в башне Гловера газы удаляются через ее верхнюю часть и поступают в нижнюю часть свинцовых камер. Сверху в свинцовые камеры вводится в виде мельчайших брызг азотная кислота и вода. Здесь весь сернистый газ превращается в серную кислоту. При недостаточном количестве воды на стенках свинцовых камер оседают кристаллы нитрозилсерной кислоты NOHSO_4 . Избыток окислов азота из свинцовых камер попадает в нижнюю часть башни Гей-Люссака, куда одновременно из башни Гловера сверху поступает серная кислота, которая поглощает окислы азота, образуя кислый сульфат нитрозила, направляющийся вновь в башню Гловера.

Получение серной кислоты камерным способом схематически можно представить следующим образом:



Изложенное выше должно помочь экспериментатору провести параллель между промышленным способом получения серной кислоты и различными вариантами этого способа, которые будут изучены в лаборатории.

Для получения в лаборатории серной кислоты камерным способом применяют различные приборы в зависимости от способа получения двуокиси серы и двуокиси азота, а также от самых различных способов введения в прибор воды и воздуха.

Реакционный сосуд для получения серной кислоты, который соответствует свинцовой камере, соединяют с источниками газообразного сернистого газа (иногда через пылеочистительный сосуд), двуокиси азота NO_2 , воды, воздуха или кислорода и приспособлением для удаления из него остатков непрореагировавших газов.

Реакционным сосудом может быть колба из прозрачного стекла с коротким и широким горлом, колба с двумя и тремя тубусами, банка, двугорлая и трехгорлая склянки и склянка с боковым тубусом; вместимость этих сосудов 2—7 л.

Пылеочистительным сосудом может служить осушительная колонка или склянка Тищенко с асбестовой ватой.

Сернистый газ получают мокрым способом, действием концентрированной серной кислоты на сульфит, бисульфит или медные стружки. Его можно получать и сухим способом: сжиганием пирита, серы или смеси с пиритом или с двуокисью марганца.

Для сжигания пользуются тугоплавкой трубкой, пробиркой с отверстием вблизи

закрытого конца или печью для обжига пирита, а для получения сернистого газа мокрым способом — колбой Вюрца с капельной воронкой или плоскодонной колбой, закрытой пробкой со вставленными в нее капельной воронкой и отводной трубкой.

Двуокись азота получают в колбе Вюрца с капельной воронкой действием концентрированной азотной кислоты на медные или латунные стружки; в колонке с пемзой, смоченной раствором азотистого калия, на которую капают концентрированной серной кислотой; непосредственно в реакционном сосуде из концентрированной азотной кислоты или в пробирке термическим разложением нитратов тяжелых металлов $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ и др.



Воду вносят в виде паров или мелких брызг, получаемых при помощи пульверизатора.

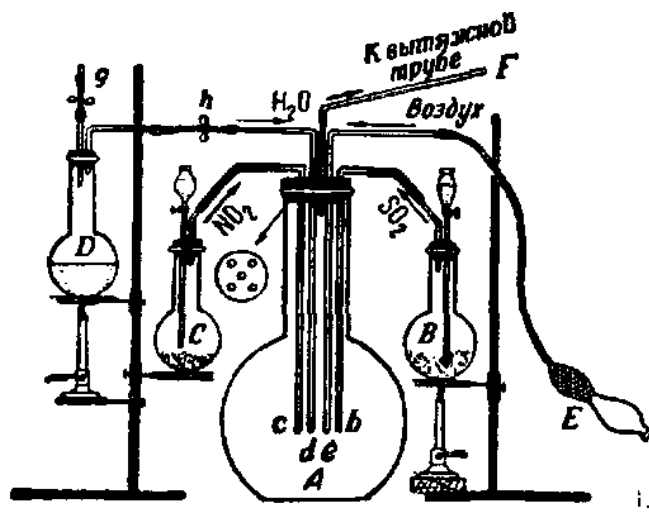


Рис. 155

Если реакционные сосуды невелики, то воздух вводят в них при помощи водоструйного насоса, резиновой груши, велосипедного насоса или из газометра. В большие сосуды вводить воздух нет необходимости.

Опыт. Установку собирают в соответствии с рис. 155. Реакционным сосудом А

служит колба из прозрачного стекла емкостью 5—7 л, плотно закрытая парафинированной корковой пробкой, через которую должно проходить пять трубок.

Колба *B* емкостью 250 мл служит для получения сернистого газа действием концентрированной серной кислоты на медные (латунные) стружки при нагревании; эта колба соединена с реакционным сосудом при помощи трубки *b*. Колба *C* емкостью 250 мл служит для получения двуокиси азота действием концентрированной HNO_3 на медные (латунные) стружки на холоду; с реакционным сосудом эта колба соединена трубкой *c*. Колба *B* емкостью 250 мл служит для получения паров воды; зажимы *g* и *h* дают возможность соединять ее с реакционным сосудом *A* или с атмосферой. При помощи резиновой груши *E* (или из газометра) по трубке *e* в реакционный сосуд подают воздух. Избыток газа из реакционного сосуда удаляют по трубке *F* которую отводят под тягу, за окно или соединяют с сосудом, содержащим концентрированный раствор NaOH .



Получение серной кислоты нитрозным способом

При проведении опыта закрывают зажим *h*, открывают зажим *g* и нагревают воду в колбе *D* до кипения.

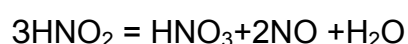
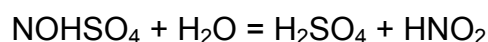
В реакционный сосуд вводят равномерный ток сернистого газа (полученного нагреванием не выше 340° в колбе *B* смеси медных стружек и концентрированной серной кислоты из капельной воронки), двуокиси азота (полученной в колбе *C* действием концентрированной азотной кислоты на смоченные водой медные стружки)

и воздуха.

Если газовая смесь в колбе *A* содержит недостаточное количество паров воды, на стенках колбы выделяются мелкие белые кристаллы и газовая смесь теряет бурую окраску.

В таком случае открывают зажим *h*, закрывают зажим *g* и вводят в колбу пары воды до тех пор, пока не растворятся кристаллы и не станет бурой газовая смесь.

Белые кристаллы в колбе (камере) растворяются немедленно, как только вступают в соприкосновение с водой; при этом выделяются окислы азота по уравнениям:



Как только прекращается ток SO_2 , газовая смесь в колбе *A* окрашивается в бурый цвет, который исчезает при поступлении в колбу сернистого газа.

Если не ставят задачу получения кристаллов нитрозилсерной кислоты, воду в реакционный сосуд вводят одновременно с остальными газами.

Для упрощения прибора воздух и двуокись азота можно вводить в реакционный сосуд по одной общей трубке, соединенной с промывной склянкой, содержащей концентрированную азотную кислоту, куда поступает и воздух, накачиваемый велосипедным насосом или резиновой грушей, или из газометра.

Вместо колбы *A* можно использовать банку емкостью 2—3 л, а вместо колбы *C* — обыкновенную пробирку, в которой образуется двуокись азота в результате термического разложения $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Чтобы в колбе *B* получить легко регулируемый ток сернистого газа, пользуются действием концентрированной серной кислоты (из капельной воронки) на сульфит или бисульфат натрия.

По окончании опыта прекращают подачу газа в реакционный сосуд и, чтобы открыть в нем анион SO_4^{2-} , наливают немного дистиллированной воды, концентрированной HCl и раствора BaCl_2 .

Опыт. Установку собирают в соответствии с рис. 156. Реакционным сосудом *A* служит колба из прозрачного стекла емкостью 3—5 л с двумя боковыми тубусами.

Сернистый газ получают в колбе *B* емкостью 200—250 мл действием концентрированной серной кислоты на сульфит или бисульфит натрия.

Двуокись азота получают в колбе *C* емкостью 200—250 мл действием

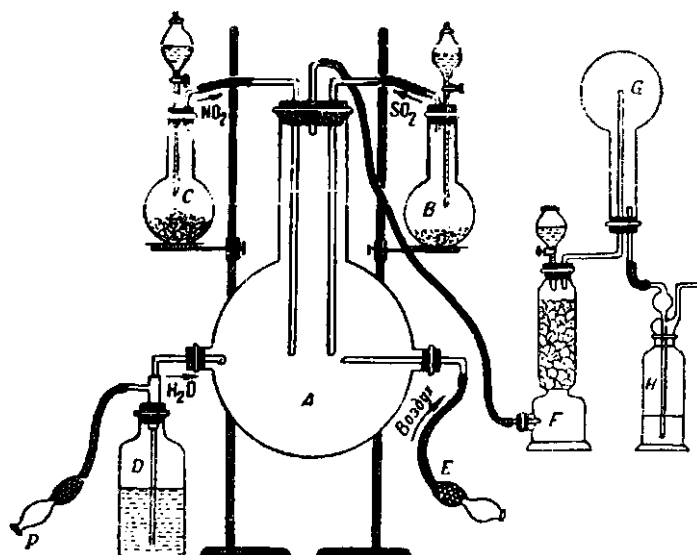
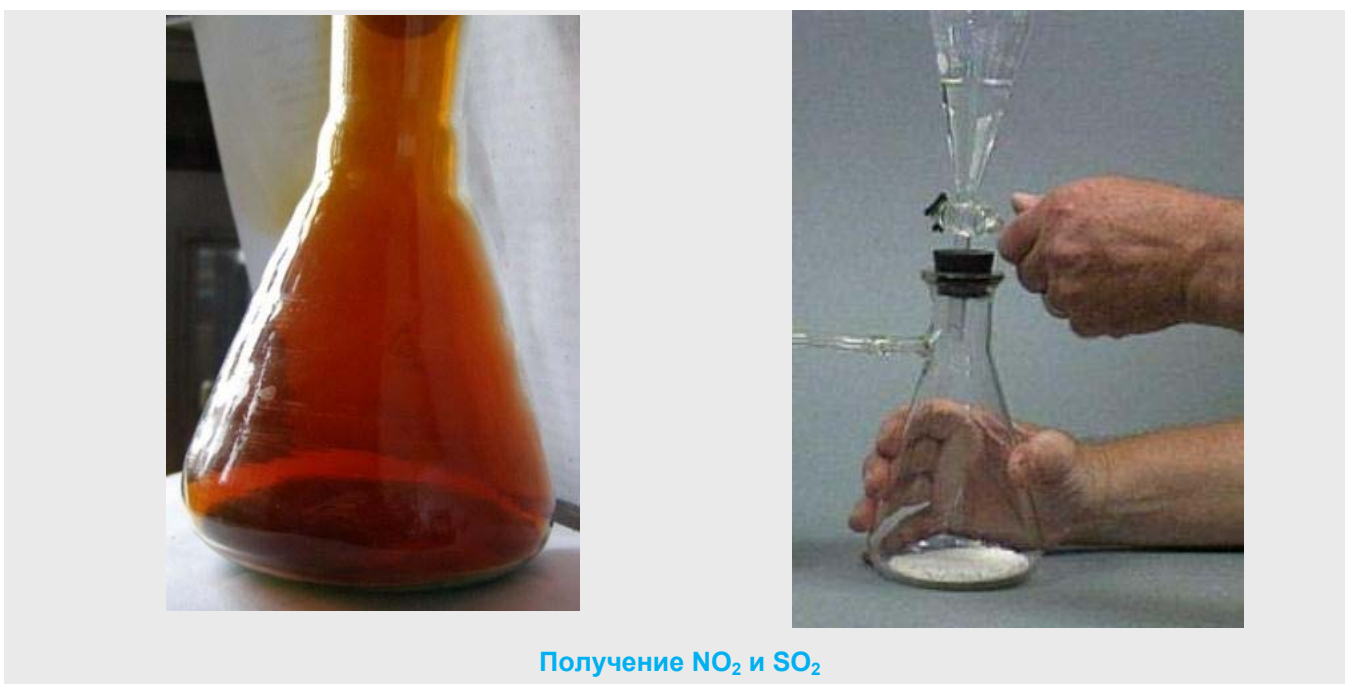


Рис. 156



Получение NO_2 и SO_2

концентрированной азотной кислоты на медные стружки.

Воду в сосуд *A* подают в виде очень мелких брызг из банки *D* при помощи пульверизатора *P*.

Воздух в реакционный сосуд вводят при помощи резиновой груши или из газометра.

Трубку для удаления из реакционного сосуда газов соединяют последовательно с колонкой *F* заполненной пемзой (кусочками кокса, стеклянными бусами, мелкими камешками и т. п.), на которую из капельной воронки капают концентрированную серную кислоту, колбой *G* и сосудом *H*, содержащим концентрированный раствор щелочи.

В колонке F серная кислота поглощает окислы азота; в отсутствие серной кислоты в колонке F и колбе наблюдают окрашивание в бурый цвет удаляемого из реакционного сосуда газа.

Чтобы облегчить наблюдение за цветом газов, позади прибора устанавливают белый экран.

При проведении этого опыта изучают не только процесс получения серной кислоты, который протекает так же, как и в предыдущем опыте, но и абсорбцию в колонке F и сосуде H двуокиси азота, содержащейся в удаляемых из реакционного сосуда газах.

Вместо колбы A можно взять склянку от газометра (рис. 157), в котором двуокись азота получают из дымящей азотной кислоты.

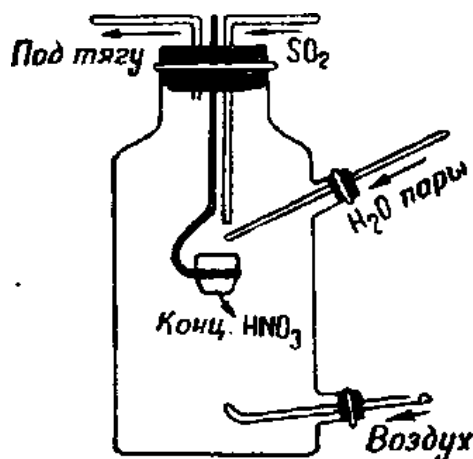


Рис. 157

На рисунке показаны пути поступления SO_2 , паров воды и удаления избытка газов.

Как только в реакционную камеру начинает поступать сернистый газ, сразу же исчезает бурая окраска, характерная для окислов азота, появляющаяся при введении в камеру воды.

Опыт. Установку собирают в соответствии с рис. 158.

Реакционным сосудом A служит трехгорлая колба из прозрачного стекла емкостью 3 л; колбу ставят на металлическое кольцо штатива, обернутое бумажной лентой. При отсутствии подобной колбы можно пользоваться любой из описанных в предыдущих опытах.

Сернистый газ получают обжигом пирита или сжиганием серы в тугоплавкой стеклянной трубке B длиной 25 и диаметром 1,5—2 см.

В левую часть трубки, примыкающую к реакционному сосуду, кладут рыхлый

тампон (7—8 см) стеклянной или асбестовой ваты, который должен задерживать несгоревшую серу, а в правую часть — 10—12 г порошка пирита в фарфоровой или жестяной лодочке.

В том случае, когда, вместо пирита пользуются серой, ее нагревают до воспламенения.

Двуокись азота получают в колбе С емкостью 250—300 мл действием концентрированной азотной кислоты на медные (или латунные) стружки, смоченные водой. О скорости выделения окислов азота судят по пузырькам газа, проходящим через промывную склянку Е с концентрированной серной кислотой. Зажим II служит для направления окислов азота в реакционный сосуд А или в цилиндр J высотой 40—

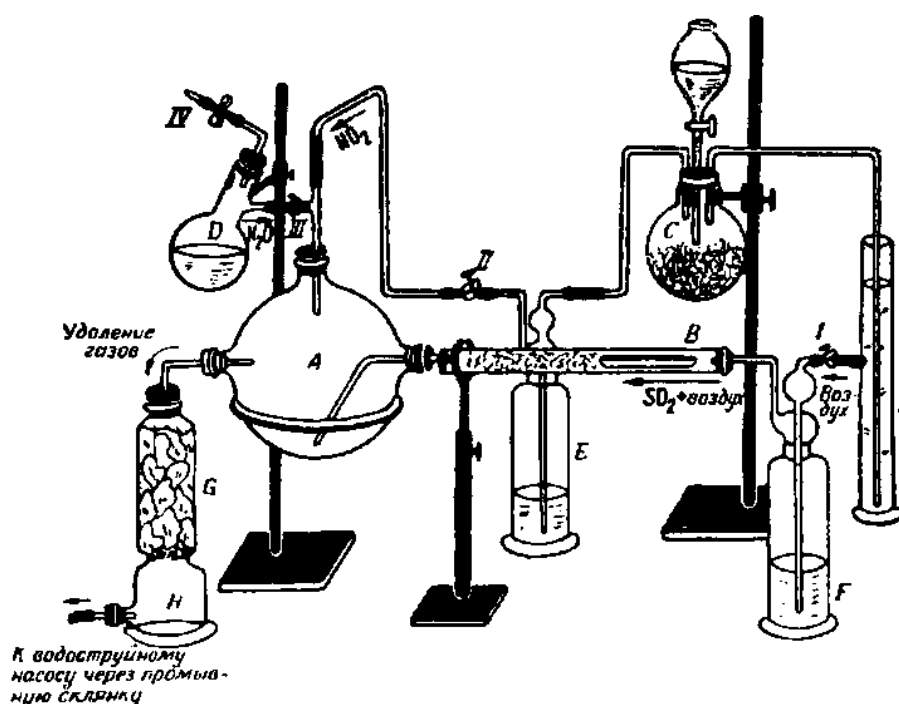
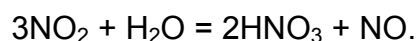


Рис. 158

50 см, наполненный концентрированным раствором FeSO₄, который абсорбирует окись азота с образованием нитрозоферросульфата; двуокись азота реагирует с водой по уравнению:



За неимением высокого цилиндра J окислы азота направляют под тягу при помощи резиновой трубки с зажимом, который должен быть закрытым при открытом зажиме II.

При низком цилиндре газы из сосуда С при открытом зажиме II проходят не в сосуд Е, а в цилиндр.

Промывная склянка F с концентрированной серной кислотой показывает, с какой

скоростью при действии установки поступает воздух в трубку *B*, и одновременно освобождает воздух от влаги.

Зажим *I* служит для регулирования поступления воздуха в трубку *B*. Зажимы *III* и *IV* позволяют направлять пары воды из колбы *D* (емкостью 250—300 мл) в реакционный сосуд или выпускать их в атмосферу. Расстояние между колбами *D* и *A* должно быть как можно меньше, чтобы не дать возможности парам воды конденсироваться. Колонка *G* служит для поглощения окислов азота (играет роль башни Гей-Люссака); ее наполняют пемзой, стеклянными бусами или коксом и смачивают концентрированной серной кислотой. Вверху и внизу колонки кладут стеклянную вату.

Иногда между колонкой *G* и водоструйным насосом включают промывную склянку *H*, которая служит предохранительным сосудом и одновременно указывает на цвет газов, выходящих из) колонки *G* (на рисунке этот сосуд не показан). Позади приборов устанавливают белый экран.

При проведении опыта открывают зажим *IV*, закрывают зажимы *II* и *III* и начинают нагревать правую часть трубки *B*. Промывную склянку *H* и *G* соединяют с действующим водоструйным насосом и при помощи зажима *I* регулируют ток воздуха, поступающего в трубку *B* таким образом, чтобы сера горела слабым пламенем. Нагревают воду в колбе *D* до кипения. Когда реакционный сосуд заполнится сернистым газом, открывают зажим *II* и вводят в этот же сосуд двуокись азота из колбы *C*. После того как газовая смесь в реакционном сосуде окрасится в бурый цвет, ослабляют действие водоструйного насоса и наблюдают образование на внутренних стенках реакционного сосуда кристаллов нитрозилсерной кислоты; затем открывают зажим *III* и закрывают зажим *IV*; в реакционный сосуд проникают пары воды, которые растворяют кристаллы, и газ в реакционном сосуде снова приобретает бурую окраску.

По окончании опыта прекращают нагревание трубки *B* и колбы *D*, открывают зажимы *IV* и *I*, закрывают зажимы *II* и *III* и просасывают через установку сильный ток воздуха, чтобы удалить из нее оставшиеся газы. Убеждаются в том, что жидкость реакционного сосуда содержит серную кислоту, а в жидкости колонки *G* присутствует кислый сульфат нитрозила.

Двуокись азота для этого опыта можно также получать действием на кристаллы NaNO_2 , KNO_2 или на их насыщенные растворы концентрированной H_2SO_4 (1 : 1). В этом случае реакция протекает по уравнению



Опыт. Модель завода по производству серной кислоты камерным способом.

Установку собирают в соответствии с рис. 159. Реакционной камерой служит колба *A*. Промывная склянка *B* с концентрированной H_2SO_4 служит для просушки воздуха и указывает на скорость его поступления в установку. Тугоплавкая трубка *C* служит для обжига пирита, а трубка *D* — для улавливания твердых частиц из смеси сернистого газа с воздухом. Колонку *E* заполняют пемзой (коксом или стеклянными шариками); сверху из капельной воронки на нее подается дымящая HNO_3 . Иногда эту колонку заполняют пемзой, смоченной насыщенным раствором нитрита натрия; в этом случае из капельной воронки приливают концентрированную H_2SO_4 . Эта колонка выполняет роль башни Гловера. Из сосуда *F* с помощью пульверизатора *G* в реакционный сосуд подают воду в виде очень мелких брызг.

Колонка *H* выполняет роль башни Гей-Люссака; ее заполняют пемзой, смоченной концентрированной H_2SO_4 , которая поглощает окислы азота из отработанных газов реакционной камеры.

Промывная склянка *J*, содержащая синий раствор лакмуса, является предохранительным сосудом водоструйного насоса, с которым она соединена.

В начале опыта сосуд *J* служит указателем момента заполнения установки сернистым газом, что является сигналом для запуска всей установки, а в дальнейшем

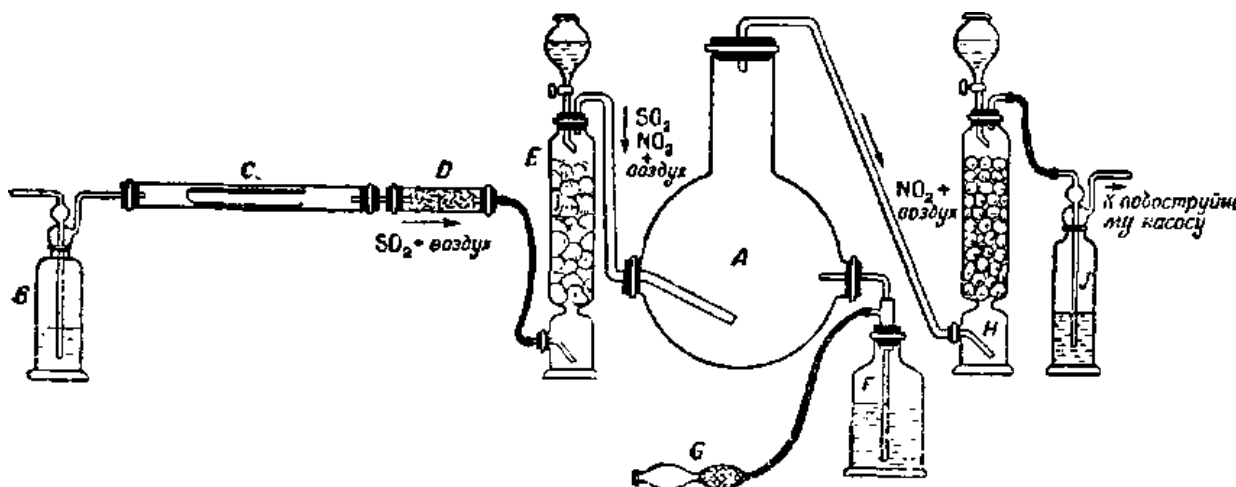


Рис. 159

указывает, поглощаются ли колонкой *H* полностью все окислы азота, содержащиеся в отработанных газах.

В начале опыта газовой горелкой с «ласточкинским хвостом» нагревают тугоплавкую трубку, пускают в ход водоструйный насос и регулируют поступление в установку воздуха, чтобы обжиг пирита происходил равномерно и пламя было небольшим.

Когда раствор лакмуса в сосуде *J* покраснеет, в колонку *E* вводят дымящую

азотную кислоту (или H_2SO_4 , если содержимое колонки смочено нитритом).

Азотную кислоту сначала вводят в большом количестве, а затем по каплям.

Когда газы в реакционной камере *A* окрасятся в бурый цвет, в колонку *H* вводят концентрированную H_2SO_4 , а затем, когда они станут темно-бурыми, при помощи пульверизатора *G* в камеру *A* вводят воду до тех пор, пока не исчезнет бурое окрашивание газов.

По окончании опыта прекращают нагревание пирита и продолжают пропускать воздух через установку для удаления из нее оставшихся газов; затем разбирают установку и при помощи раствора $BaCl_2$ в присутствии концентрированной HCl убеждаются в наличии серной кислоты в реакционной камере *A*.

Опыт. Электрофильтр. В промышленности газы, получаемые при обжиге, очищают при помощи электрофильтра. Ясное представление о составных частях и принципах работы электрофильтра дает настоящий опыт, проводимый с неядовитыми твердыми частицами.

Прибор собирают в соответствии с рис. 160. В железную трубку *A* длиной 40—50 и диаметром 2,5 см, укрепленную вертикально в штативе, вводят железную или медную

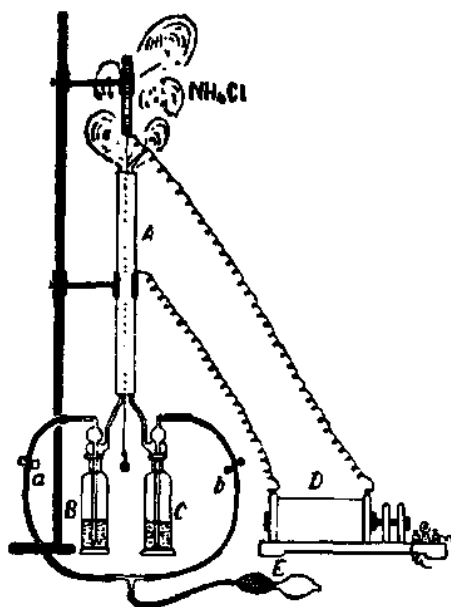


Рис. 160

проволоку диаметром 0,3—0,5 мм. Изолированную резиной верхнюю часть проволоки при помощи кусочка эбонита укрепляют в зажиме штатива. К проволоке на расстоянии 6—7 см от нижнего конца железной трубки привязывают гирьку, чтобы проволока находилась в натянутом положении в центре трубки *A*. Железную трубу и находящуюся внутри нее проволоку соединяют при проведении опыта с катушкой Румкорфа *D*,

питаемой источником постоянного тока напряжением 6 В. Промывные склянки В (концентрированная HCl) и С (концентрированный NH₄OH) при помощи двух резиновых трубок и стеклянного тройника соединяют с резиновой грушей Е. Удлиненные свободные концы промывных склянок вводят в железную трубку А. Зажимы а и б позволяют регулировать ток воздуха, нагнетаемый в промывные склянки резиновой грушей Е.

После того как прибор будет собран, не включая тока нагнетают воздух при помощи резиновой груши Е в промывные склянки В и С. Уносимые воздухом из промывных склянок HCl и NH₃ соединяются между собой, и над верхним концом трубки А появляется густой белый дым NH₄Cl.

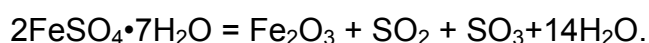
При включении тока дым исчезает, так как создавшееся электрическое поле задерживает проходящие через трубку А электрически заряженные коллоидные частицы аэрозоля NH₄Cl. (Тонкодисперсные частицы в коллоидных растворах, аэрозолях и т. д. обычно несут электрический заряд вследствие явлений адсорбции, трения и др.— Прим. ред.). При размыкании цепи белый дым снова начинает выходить из трубки А.



Промышленные электрофильтры

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ СУЛЬФАТА
ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Уравнение реакции:



Описываемый способ имеет только историческое значение.

Опыт. В пробирке или реторте нагревают $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Образуются пары воды и серный ангидрид. Пары воды конденсируются на холодных стенках сосуда, а серный ангидрид, соединяясь с выделившейся водой, образует серную кислоту; часть серного ангидрида выделяется из сосуда в виде белого дыма.

ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ПРИМЕСИ И ОЧИСТКА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В серной кислоте встречаются следующие примеси: сульфат свинца (образующийся в результате взаимодействия кислоты со стенками свинцовых камер), селенистая, мышьяковистая и мышьяковая кислоты (образующиеся при получении кислоты из пиритов, содержащих селен и мышьяк) и азотные соединения.

Чтобы открыть ион свинца, через раствор серной кислоты (1 : 1) пропускают ток сероводорода; образующийся при этом сульфид свинца PbS выпадает в виде черного осадка.



Присутствие азотистых соединений устанавливают по окрашиванию бесцветной концентрированной серной кислоты в цвета от розового до бурого при действии на нее $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Мышьяк открывают при помощи прибора Марша (см. раздел, посвященный мышьяку).

Металлический селен осаждается на холоду в виде красного порошка при насыщении загрязненной серной кислоты сернистым газом.

Для очистки загрязненной серной кислоты ее разбавляют водой до концентрации, соответствующей формуле H_2SO_4 , затем пропускают через нее ток H_2S и выдерживают 24 часа. В результате выпадает осадок сульфидов свинца и мышьяка.

Для того чтобы очистить серную кислоту от азотистых соединений, ее нагревают с небольшим количеством $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

После этого серную кислоту подвергают перегонке; перегонку осуществляют в стеклянной реторте, шейку которой вводят в охлаждаемую колбу.

Для равномерного кипения кислоты в реторту помещают платиновую проволоку и реторту нагревают специальной кольцевой горелкой, чтобы пузырьки при кипении образовывались вблизи поверхности жидкости.

Пары H_2SO_4 не должны конденсироваться до того, как достигнут изогнутой шейки

реторты; для этого реторту прикрывают сверху изогнутым листом жести.

СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ



Серная кислота, состав которой соответствует формуле H_2SO_4 , представляет собой моногидрат серного ангидрида $SO_3 \cdot H_2O$.

Безводная серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, без запаха.

Техническая серная кислота имеет состав $H_2SO_4 + nH_2O$, а олеум, или дымящая серная кислота, — $H_2SO_4 + nSO_3$; концентрацию олеума

выражают в процентном содержании свободного SO_3 .

Серная кислота бывает различной чистоты и концентрации. Характеристики серной кислоты, которая поступает в продажу, должны соответствовать нормам ГОСТ 2184-77, выдержки из которого приводятся в конце статьи.

Удельная теплоемкость водных растворов серной кислоты уменьшается с повышением концентрации и слегка увеличивается с повышением температуры.

Удельная теплоемкость 100%-ной серной кислоты при 20° составляет $0,331 \text{ ккал/кг-град}$, олеума, содержащего 20,9% свободного SO_3 при $25\text{—}30^\circ$, — $0,339 \text{ ккал/кг-град}$ и олеума, содержащего 34,7% свободного SO_3 при той же температуре, — $0,350 \text{ ккал/кг-град}$.

Температура застывания (замерзания) серной кислоты зависит от ее концентрации, что видно из табл. 10.

Таблица 10

Состав	H_2SO_4	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$
Температура застывания, $^\circ\text{C} \dots$	+10,4	+8	-27	-38

Это свойство серной кислоты учитывают при ее перевозках и хранении.

Удельный вес серной кислоты увеличивается с концентрацией и достигает максимального значения при концентрации 98,3%; при дальнейшем повышении концентрации удельный вес кислоты снижается.

Прибор, позволяющий быстро, но приближенно определить удельный вес жидкости (с учетом температуры), называется ареометром.

Зная удельный вес (плотность) раствора при определенной температуре (обычно при 20°), по специальным таблицам определяют процентное содержание в нем H₂SO₄ или SO₃.

Существуют также таблицы для внесения поправок к значениям удельного веса жидкости, найденным для определенной температуры.

В табл. 11 приводится удельный вес серной кислоты при 20 для различной ее концентрации.

Таблица 11

Концентрация, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98,2
Удельный вес при 20°, г/мл.	1,07	1,14	1,22	1,30	1,40	1,50	1,62	1,73	1,82	1,84

Опыт. *Определение приближенного удельного веса серной кислоты путем взвешивания равных объемов дистиллированной воды и серной кислоты.* Взвешивают две совершенно чистые мерные колбы одинаковой емкости, сначала пустые, затем наполненные до метки дистиллированной водой и серной кислотой с неизвестным удельным весом.

Разница между весом колбы с жидкостью и пустой составляет вес жидкости в колбе. Зная вес и объем жидкости, можно определить удельный вес как дистиллированной воды, так и серной кислоты по уравнению:

$$\text{Уд. вес} = M/V$$

Можно также измерить разные объемы дистиллированной воды и серной кислоты, одинаковые по весу.

На чашки технических химических весов кладут два измерительных цилиндра и уравнивают чашки дробью. Затем в один из цилиндров наливают дистиллированной воды, а в другой до уравнивания весов наливают H₂SO₄ неизвестного удельного веса.

Отмечают объемы налитых жидкостей, затем, принимая удельный вес дистиллированной воды за единицу, определяют приближенный удельный вес серной кислоты по приведенной выше формуле.

Соотношение между удельным весом и градусами Боме. Нулевая точка шкалы Боме (Bé) соответствует плотности чистой воды, а 10° Bé — удельному весу 10%-ного



раствора NaCl Для перевода градусов Вé в удельный вес и наоборот (при 17,5°) пользуются следующими формулами.

Для жидкостей тяжелее воды:

$$\text{Уд. вес} = 144,3 / (144,3 - \text{Вé}), \text{ или } \text{Вé} = 144,3 - (144,3 / \text{Уд. вес})$$

Для жидкостей легче воды:

$$\text{Уд. вес} = 144,3 / (144,3 + \text{Вé}), \text{ или } \text{Вé} = (144,3 / \text{Уд. вес}) - 144,3$$

96%-ная серная кислота соответствует 66° Вé.

Растворение серной кислоты в воде

Поскольку вода обладает большой теплоемкостью, а удельный вес концентрированной H₂SO₄ почти вдвое больше удельного веса воды, при разведении серной кислоты ее всегда вливают в воду, а не наоборот.

Растворение серной кислоты сопровождается выделением большого количества тепла (20,4 ккал/моль) и уменьшением объема. Тепло выделяется вследствие гидратации ионов HSO₄⁻ и H⁺.

Теплоту растворения серной кислоты можно определить, если известны объем и температура воды в стакане при вливании точно измеренного объема серной кислоты.

Для определения теплоты растворения и смешивания серной кислоты с водой пользуются уравнением

$$Q = n * 17,86 / (n + 1,783),$$

где Q — количество теплоты, выделяемой одним молем H₂SO₄.

n — число грамм-молекул воды, приходящееся на 1 моль H₂SO₄.

Если в концентрированную серную кислоту наливать воду, то первые капли воды, попавшие в нее, моментально превращаются в пар и из сосуда вылетают брызги жидкости. Это происходит по той причине, что вода, обладая небольшим удельным весом, не погружается в кислоту, а кислота ввиду малой теплоемкости не поглощает выделившейся теплоты. При вливании горячей воды наблюдается более сильное разбрызгивание серной кислоты.

Опыт. *Смешивание воды с концентрированной H₂SO₄.* Стаканчик с концентрированной серной кислотой ставят на дно большого стакана, закрытого воронкой. Теплую воду вливают при помощи пипетки (рис. 161). При вливании горячей воды внутренние стенки большого стакана и воронки моментально покрываются брызгами жидкости.

За неимением стеклянной воронки можно воспользоваться картонной, внутрь которой вводят пипетку с водой.

Если в стакан с водой приливать по каплям или тонкой струей концентрированную серную кислоту, то можно заметить, как более тяжелая серная кислота опускается на дно стакана.

При смешивании концентрированной H_2SO_4 со льдом можно одновременно наблюдать два явления: гидратацию кислоты, сопровождающуюся выделением тепла, и плавление льда, сопровождающееся поглощением тепла. Поэтому в результате смешивания можно наблюдать либо повышение, либо понижение температуры. Так, при смешивании 1 кг льда с 4 кг кислоты температура повышается почти до 100° , а при смешивании 4 кг льда с 1 кг кислоты температура снижается почти до -20° .

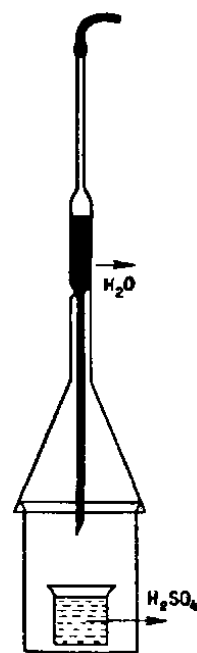
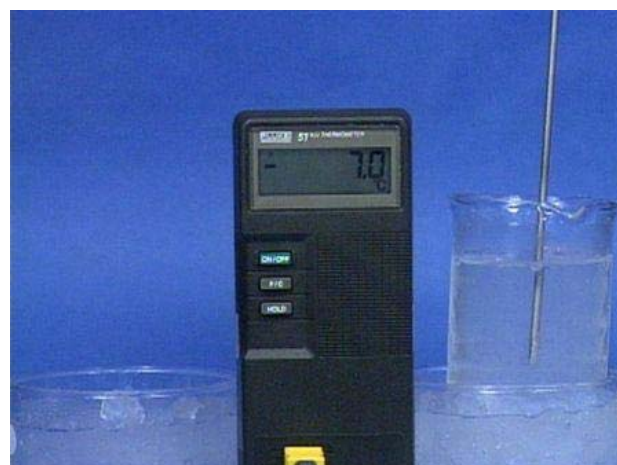
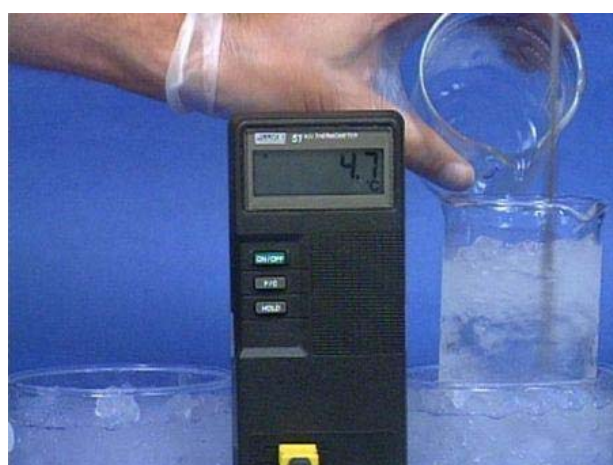
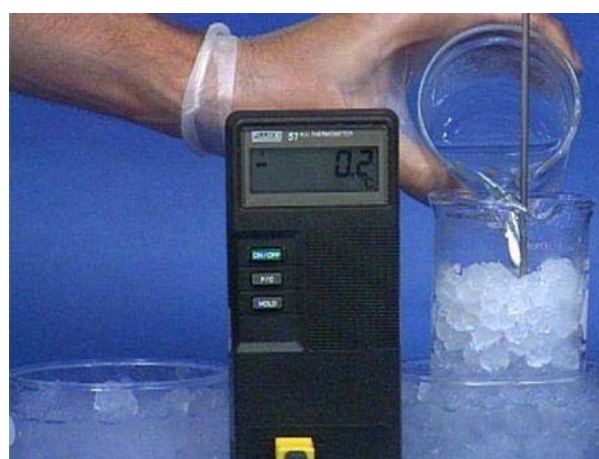
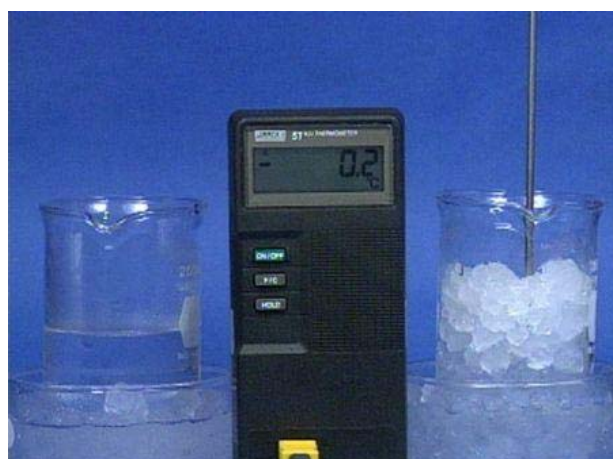


Рис. 161



Были взяты лед и концентрированная серная кислота с температурой около $0^\circ C$. При добавлении H_2SO_4 ко льду температура сначала немного возрастает, но потом значительно понижается

Обезвоживающее действие концентрированной H₂SO₄

Учитывая способность концентрированной серной кислоты жадно поглощать влагу, ею пользуются для обезвоживания целого ряда веществ, для осушки некоторых газов и для ускорения испарения воды (в качестве вещества, поглощающего влагу).

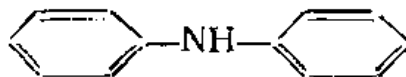
Для осушки газов пользуются осушительными колонками, наполненными пемзой, смоченной концентрированной H₂SO₄, либо промывными склянками с концентрированной H₂SO₄, а для ускорения испарения ее наливают на дно вакуумного эксикатора.

Концентрированная серная кислота способна поглотить из влажного воздуха такое количество воды, которое в 15 раз превышает ее собственный вес.

Отнимая воду, серная кислота обугливает некоторые органические вещества.

Попав на кожу, концентрированная H₂SO₄ вызывает ожог. В этом случае обожженное место быстро просушивают фильтровальной бумагой, комочком ваты или чистой сухой тряпочкой, затем смывают большим количеством воды и смазывают вазелином или растительным маслом.

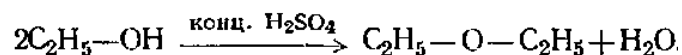
Не все органические вещества обугливаются концентрированной H₂SO₄; так, например, твердое белое вещество дифениламин



хорошо растворяется в серной кислоте с образованием бесцветного раствора, который служит для открытия различных окислителей (нитритов, хлоратов и др.).

Опыт. В две пробирки — одну с синими кристаллами CuSO₄·5H₂O и другую с зелеными кристаллами NiSO₄·7H₂O — добавляют концентрированную H₂SO₄; в результате в обеих пробирках образуются белые безводные соли CuSO₄ и NiSO₄.

Дегидратация этилового спирта при действии на него концентрированной серной кислотой при 140—145° протекает по следующей схеме:



Прибор для этого опыта собирают в соответствии с рис. 162.

Пробирку *a* с 4 мл C₂H₅OH и 4 мл концентрированной H₂SO₄ при помощи двух стеклянных и резиновой трубок соединяют с пробиркой *b*, у которой должно быть отрезано дно.

Пробирку *b* вставляют в пробирку *c*, опущенную в кристаллизатор с ледяной водой.

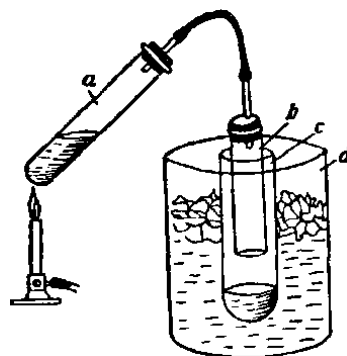


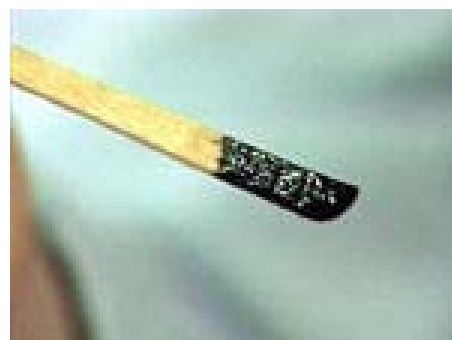
Рис. 162

При нагревании пробирки *a* до 140—145° в пробирке *c* собирается этиловый или серный эфир — бесцветная, очень летучая (т. кип. 34,5°) и легко воспламеняющаяся жидкость. (При проведении опыта надо помнить об этих свойствах.)

Наблюдают процесс обугливания лучинки, шерсти, волос и птичьих перьев при смачивании их концентрированной серной кислотой.

Параллельно наблюдают за поведением лучинки, смоченной разбавленной H_2SO_4 или H_2SO_3 при нагревании.

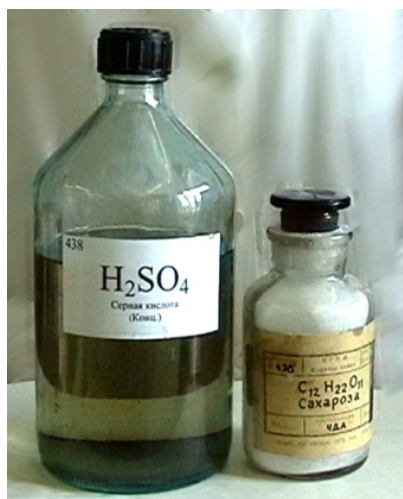
Если по листу бумаги или кусочку полотна провести стеклянной палочкой, смоченной концентрированной серной кислотой, то происходит обугливание оставленного палочкой следа.



Если по листу бумаги провести стеклянной палочкой, смоченной разбавленной H_2SO_4 , при ее

высыхании ничего особенного не происходит, но если сушить бумагу над зажженной свечой, то след, оставленный палочкой, обугливается.

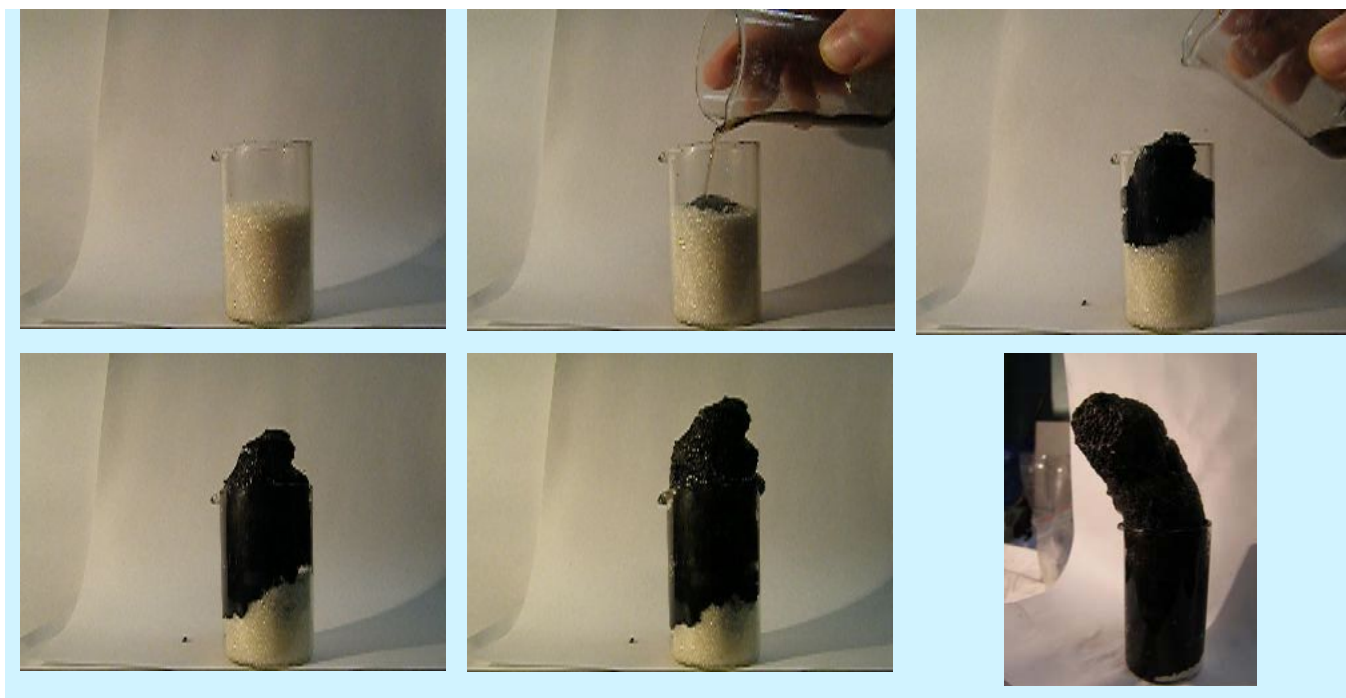
При перемешивании стеклянной палочкой 30 г сахарного песка, слегка смоченного водой, с 30 мл концентрированной серной кислоты бурно протекает реакция обугливания сахара. Опыт проводят в химическом стакане емкостью 250—300 мл, помещенном в сосуд с песком или водой.



Дегидратация глюкозы и сахарозы в этом случае протекает по уравнению



Благодаря выделяющимся при реакции парам воды обугливающаяся масса вспучивается наподобие черной пены.



Точка кипения серной кислоты

При давлении 760 мм рт. ст. все водные растворы серной кислоты кипят при температуре выше 100°; точка кипения повышается с увеличением концентрации.

Принято считать, что серная кислота кипит при 340°. В действительности температура кипения 98,3%-ной серной кислоты составляет 338°, а 100%-ной — 326°.

Если раствор серной кислоты нагревать в химическом стакане на песчаной бане, то сначала испаряется вода, а затем примерно при 340° появляются белые пары серного ангидрида.

При кипячении 70%-ного раствора серной кислоты выделяются только пары воды. Над кипящим 98%-ным раствором серной кислоты находятся пары воды и кислоты, причем содержание воды в них больше, чем в кипящей жидкости.

Из кипящего раствора серной кислоты выше 98%-ной концентрации также выделяются пары воды с серной кислотой, но уже с меньшим относительным содержанием воды, чем в растворе; если нагревать олеум, то выделяются только пары SO₃.

Вследствие малой летучести серной кислоты ею пользуются для вытеснения из различных соединений других, более летучих кислот: HCl или HNO₃, хотя последние и являются значительно более сильными.

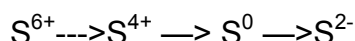
Окислительные свойства серной кислоты

Когда говорят об окислительных свойствах той или иной кислоты, то имеют в виду

не ионы водорода, способные отнимать электроны от других веществ, а атомы того неметалла с различными зарядами, от которого обычно кислота получает свое название. Таким атомом в серной кислоте является положительно заряженный шестивалентный атом серы.

Шестивалентный атом серы проявляет окислительные свойства только в концентрированной серной кислоте.

В зависимости от природы восстановителей шестивалентный атом серы восстанавливается в конечном итоге до отрицательно заряженного двухвалентного иона серы:



Очень важно проследить взаимодействие между разбавленной и концентрированной H_2SO_4 и металлами (для примера можно взять железные опилки).

При действии на металлы разбавленной H_2SO_4 окислительная роль принадлежит водороду (соответственно иону гидроксония H_3O^+), который может окислять только металлы, находящиеся в ряду электрохимического напряжения впереди водорода, тогда как на металлы менее активные, стоящие позади водорода, разбавленная серная кислота не действует.

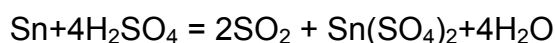
Концентрированная серная кислота действует почти на все металлы без выделения водорода. В большинстве случаев серная кислота при этом частично или полностью восстанавливается до сернистого газа.

Если берется более сильный восстановитель, например цинк, то одновременно протекает несколько реакций, в результате которых серная кислота восстанавливается до сернистого газа, серы и сероводорода (уравнения реакций приводились при описании опытов получения сернистого газа).

Восстановление концентрированной серной кислоты описывалось в опытах с бромистым водородом, йодистым водородом, сероводородом и серой.

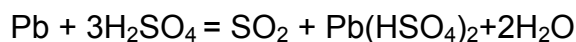
В опытах получения сернистого газа было показано частичное восстановление концентрированной серной кислоты при нагревании ее с малоактивными металлами (Cu, Hg и Ag) и полное восстановление неметаллами: серой и углем.

Опыт. При нагревании в пробирке или другом сосуде листочка оловянной фольги с концентрированной серной кислотой образуется сульфат четырехвалентного олова и выделяется сернистый газ по уравнению:



Если вместо оловянной воспользоваться свинцовой фольгой, протекает

следующая реакция:

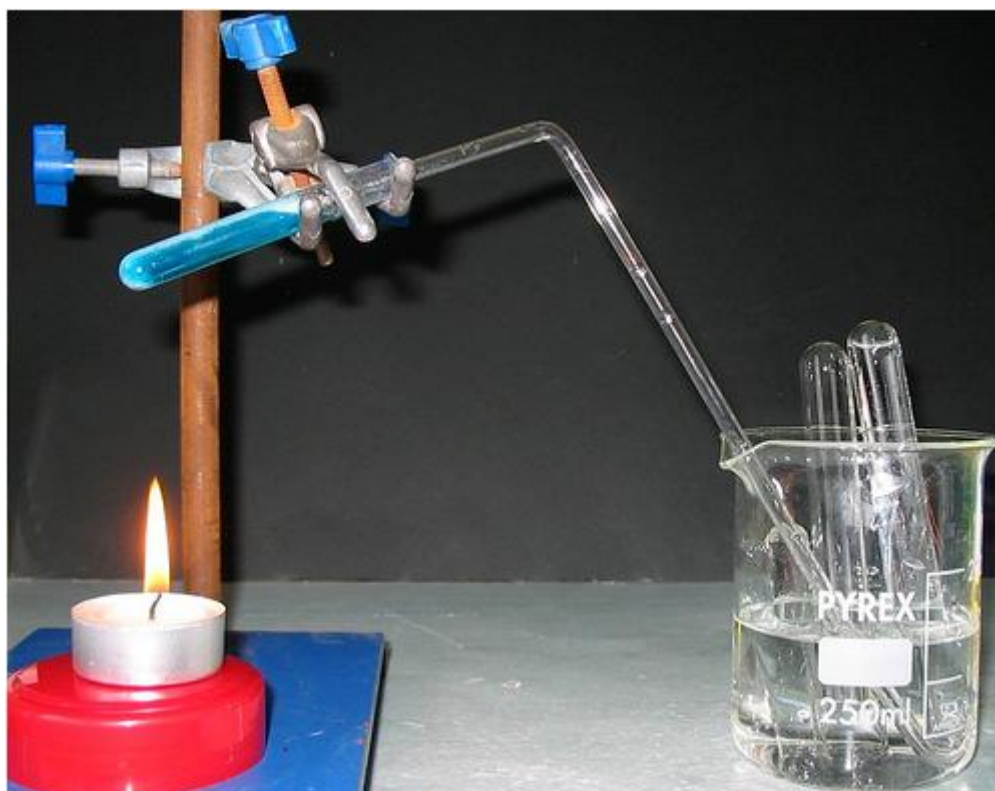


СОЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Соли серной кислоты, сульфаты или сернокислые соли делятся на две большие группы: нормальные или средние сульфаты (куда входят простые, двойные сульфаты и квасцы) и кислые или бисульфаты.

Получение сульфатов

Средние сульфаты получают в пробирках следующими способами: растворением в разбавленной H_2SO_4 металлов, находящихся в ряду напряжения впереди водорода (например, цинка, магния, железа); растворением в концентрированной H_2SO_4 при нагревании металлов, менее активных, чем водород (например, меди, серебра, ртути); нейтрализацией серной кислоты каким-либо основанием (например, NaOH или KOH); действием серной кислоты на окислы металлов при нагревании (например, MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3) и нагреванием серной кислоты с солями летучих кислот (Na_2CO_3 , K_2CO_3 и др.).



Растворение металлического хрома в разбавленной H_2SO_4 приводит к выделению водорода и образованию голубого сульфата двухвалентного хрома CrSO_4 (опыт следует проводить, изолировав реакционную смесь от воздуха).

Для получения сульфатов в твердом состоянии растворы фильтруют, выпаривают и отделяют кристаллы декантацией или фильтрованием.

Полученную соль можно затем очистить перекристаллизацией из дистиллированной воды.

После окончания опытов получения растворимых сульфатов переходят к получению малорастворимых сульфатов при помощи реакций обмена.

ПЕРЕВОЗКА И ХРАНЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серную кислоту перевозят в железнодорожных цистернах из кислотоупорной стали или в стеклянных бутылках емкостью 30—60 л, упакованных в плетеные корзины. Пространство между бутылкой и корзиной заполняют стеклянной ватой или древесными стружками.

Для хранения серной кислоты, концентрация которой не превышает 75%, пользуются цистернами, выложенными свинцом, а для хранения разбавленной кислоты — цистернами, изнутри покрытыми резиной.



ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота является важнейшим химическим продуктом. Она применяется почти во всех отраслях химической промышленности и в целом ряде других отраслей народного хозяйства.

Производство серной кислоты характеризует в некоторой степени уровень развития химической промышленности страны, а также в известной мере отражает общий уровень развития всей промышленности.

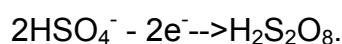
Серная кислота применяется в нефтяной, металлургической, текстильной промышленности, в производстве минеральных масел, различных солей и кислот, используется для травления металлов (снятия окалины), осушки газов, в химической промышленности в качестве окислителя, для сульфирования органических веществ, производства удобрений (например, суперфосфата и сульфата аммония), для производства нитроцеллюлозы, промежуточных продуктов и красителей, органических и фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, искусственного шелка и шерсти, применяется при химической обработке древесины, получении продуктов коксохимической промышленности (бензола, толуола).

Серная кислота необходима для производства химических веществ, например $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, $NaHSO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, K_2SO_4 , $PbSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, H_3PO_4 , H_3PO_3 , CO_2 , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, HNO_3 , HCl , HF , CH_3COOH и других кислот через реакции двойного обмена.

Серной кислотой пользуются в производствах фосфора, иода, брома, водорода, алюминия, магния, меди, ртути, кобальта, никеля, золота и т. д.

НАДСЕРНЫЕ КИСЛОТЫ И ПЕРСУЛЬФАТЫ

Опыт. *Электролитическое получение надсерной кислоты и ее свойства.* При электролизе приблизительно 50%-ного раствора серной кислоты на катоде выделяется водород, а на аноде образуется надсерная кислота по схеме



Прибор собирают в соответствии с рис. 163. Электролизером служит стакан высотой 14 и диаметром 6 см, в который вставляют стеклянный цилиндр диаметром 3—3,5 см. Внутри цилиндра находится анод из платиновой проволоки диаметром 0,3 мм, впаянной в стеклянную трубку таким образом, чтобы из трубки выходил ее кончик длиной около 2 см. Внутрь анодной трубки наливают ртуть, с помощью которой анод

соединяется с выходящей наружу в верхней части трубки медной проволокой. Зная длину и толщину платиновой проволоки, легко можно рассчитать величину поверхности анода. Анодную трубку укрепляют сверху в зажим штатива так, чтобы платиновая проволока немного выходила внизу из стеклянного цилиндра.

Катодом служит свинцовая полоска шириной 1 см, которой полтора раза опоясывают стеклянный цилиндр, начиная от поверхности электролита и немного не доходя до низа цилиндра.

В стакан наливают 50%-ной H_2SO_4 (уд. вес 1,4); берут такое количество, чтобы катод был полностью покрыт, и пропускают постоянный электрический ток напряжением 14 в; скользящий контакт реостата устанавливается так, чтобы сила тока на аноде составляла 1 а/см^2 .

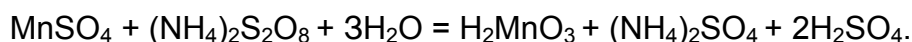
Через две-три минуты после того, как начнет ощущаться характерный запах, берут из анодного пространства пробу для исследования свойств надсерной кислоты.

В окислительно-восстановительных реакциях ион надсерной кислоты присоединяет два электрона и превращается в два иона SO_4^{2-} .

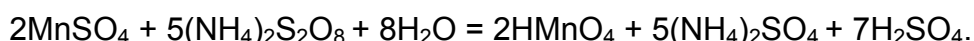
При взаимодействии растворов надсерной кислоты и йодистого калия в результате окисления йодистого калия происходит медленное выделение иода.

Если к испытываемому раствору добавить в избытке аммиак, прилить раствор нитрата свинца и слегка нагреть смесь, происходит окисление гидрата окиси двухвалентного свинца в двуокись свинца.

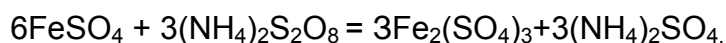
При нагревании нейтрализованного аммиаком раствора надсерной кислоты с раствором сульфата марганца выпадает бурый осадок марганцоватистой кислоты (гидрата двуокиси марганца IV) по уравнению



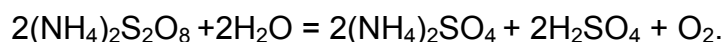
В присутствии иона Ag^+ реакция идет по схеме



Надсерную кислоту и персульфаты можно использовать для окисления ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; при этом протекает реакция следующего типа:



Водные растворы персульфатов разлагаются (медленно на холоду и быстро при нагревании) на сульфат, серную кислоту и кислород по уравнению



Большая часть кислорода выделяется в виде озона, который можно обнаружить по запаху или по посинению индикаторной иодкрахмальной бумаги.

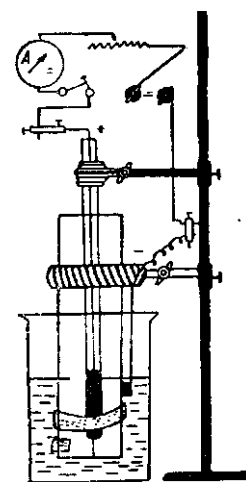
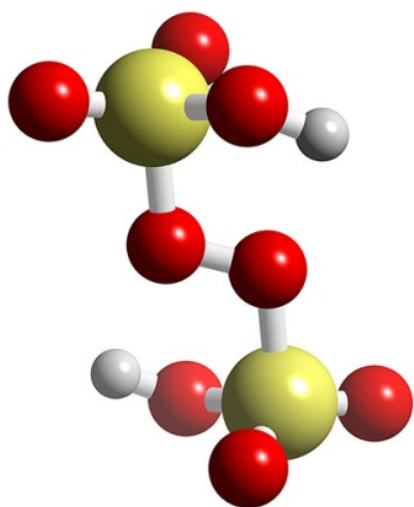


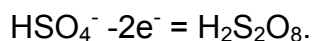
Рис. 163



Молекула $H_2S_2O_8$

Опыт. *Электролитическое получение и свойства персульфата калия.*
Пользуются тем же прибором, что и в предыдущем опыте. В качестве электролита берут бисульфат калия KHSO_4 .

При электролизе крепкого раствора бисульфата калия на катоде выделяется водород и накапливается KOH , а на аноде образуется надсерная кислота по схеме



При последующей нейтрализации получают малорастворимый в воде персульфат калия.

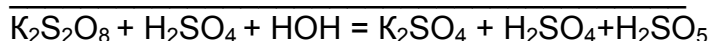
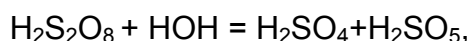
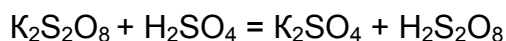
Стакан охлаждают с внешней стороны водой или льдом; в находящийся в стакане раствор опускают термометр. При проведении опыта температура электролита не должна превышать 10° .

Приблизительно через 10 минут после включения тока в анодном пространстве начинает выпадать осадок персульфата калия. После выключения тока кристаллы отделяют фильтрованием под вакуумом, промывают спиртом, эфиром и просушивают фильтровальной бумагой.

Термическая диссоциация персульфата калия сопровождается образованием белого дыма; при помощи тлеющей лучинки можно убедиться в присутствии кислорода (см. опыты получения кислорода). На холоду раствор чистого персульфата калия с раствором хлористого бария никакого осадка не дает, но если смесь растворов нагреть до кипения, то выпадает белый осадок сульфата бария.

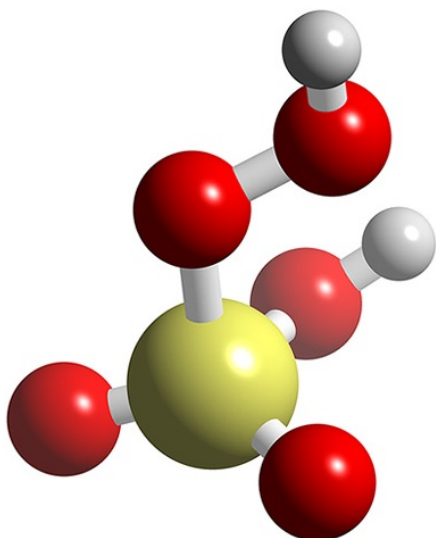
Персульфатом калия можно пользоваться для окисления в щелочной среде ионов двухвалентного марганца и двухвалентного свинца.

Опыт. *Получение мононадсерной кислоты (кислоты Каро) взаимодействием персульфата калия и серной кислоты.* Реакция протекает по уравнению



В фарфоровой ступке растирают 2 г персульфата калия с 10 г концентрированной H_2SO_4 , дают смеси постоять 10—15 минут, выливают на мелко истолченный лед и разбавляют приблизительно до 50 мл. Через 45—50 минут смесь помещают в колбу с пористым фарфором и нагревают.

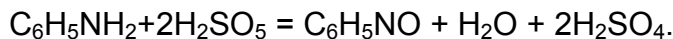
Присутствие мононадсерной кислоты открывают при помощи окисления йодистого



Молекула H₂SO₅

калия и анилина. Мононадсерная кислота в отличие от надсерной окисляет йодистый калий очень быстро.

Окисление анилина до нитрозобензола является характерной реакцией для этой кислоты:



При нейтрализации смеси 15 мл кислоты Каро и 25 мл раствора анилина раствором карбоната натрия наблюдается окрашивание раствора в зеленый цвет и выпадение бесцветного осадка бимолекулярной формы нитрозобензола (C₆H₅NO)₂, обладающего резким запахом.

Если часть раствора перелить в пробирку, добавить к нему немного эфира и хорошенько взболтать, то эфир приобретает зеленую окраску, поскольку мономолекулярный нитрозобензол переходит в эфир.

Небольшое количество мононадсерной кислоты можно получить в пробирке при встряхивании смеси 2—3 мл концентрированной H₂SO₄ с 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода.

Если в пробирку с раствором мононадсерной кислоты бросить кусочек лучинки величиной со спичку, древесина распадается, а раствор (в отличие от серной кислоты) продолжает оставаться бесцветным.



Использованы иллюстрации сайтов: muctr.ru, webmineral.com, ec21.com, global-b2b-network.com, chromestarchemicals.com, asia.ru, cniga.com.ua, windows.ucar.edu, sciencemadness.org, ruzhim.ru, exo.net, ecvv.com, 3dchem.com, makmash.com.ua, jchemed.chem.wisc.edu, diary.ru, cniga.com.ua, flickr.com, experiment.edu.ru, achilles-online.com.

По физико-химическим показателям серная кислота должна соответствовать нормам ГОСТ 2184-77

Наименование показателя	Норма						
	Контактная			Олеум		Башенная	Регенерированная
	Улучшенная	Техническая		Улучшенный	Технический		
1-й сорт		2-й сорт					
1. Исключен (Изм. № 3).							
2. Массовая доля моногидрата (H ₂ SO ₄), %	92,5-94,0	Не менее 92,5		Не нормируется		Не менее 75	Не менее 91
3. Массовая доля свободного серного ангидрида (SO ₃), %, не менее	-	-	-	24	19	-	-
4. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,006	0,02	0,1	0,006	Не нормируется	0,05	0,2
5. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,02	0,05	Не нормируется	0,02	То же	0,3	0,4
6. Массовая доля окислов азота (N ₂ O ₃), %, не более	0,00005	Не нормируется		0,0002	Не нормируется	0,05	0,01
7. Массовая доля нитро-соединений, %, не более	Не нормируется						0,2
8. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00008	Не нормируется		0,00008	Не нормируется		
9. Массовая доля хлористых соединений (Cl), %, не более	0,0001	Не нормируется					
10. Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,001	Не нормируется		0,0001	Не нормируется		
11. Прозрачность	Прозрачная без разбавления	Не нормируется					
12. Цвет, см ³ раствора сравнения, не более	1	6	Не нормируется				

Примечания:

1. (Исключено, Изм. № 1).
2. В период с 1 ноября по 15 апреля предприятия-изготовители, не снабжающие юг Украины, Крым, Молдавию, Кавказ, республики Средней Азии, кроме Казахстана, и другие аналогичные по климатическим условиям районы, должны поставлять контактную техническую серную кислоту с массовой долей моногидрата не более 94,0 %, башенную серную кислоту с массовой долей моногидрата 74,5-75,5 %.
3. В период с 15 апреля по 1 ноября разрешается поставлять контактную техническую и регенерированную серные кислоты, производимые способом мокрого катализа, с массовой долей моногидрата не менее 90 %.
4. По согласованию с потребителем разрешается поставлять улучшенную и техническую

серные кислоты с массовой долей моногидрата до 98 %.

5. По требованию потребителей улучшенный олеум, предназначенный для производства капролактама, должен поставляться с массовой долей свободного серного ангидрида не менее 19 %.

6. Серная кислота, предназначенная для медицинской промышленности, должна выдерживать испытание по п. 3.15 на массовую долю нитратного азота (N_2O_5).

7. По требованию потребителей в серной кислоте нормируется массовая доля меди и селена, норма для меди не должна быть более 0,0005%, для селена - устанавливается по согласованию с потребителем.

8. По согласованию с потребителем допускается изготавливать улучшенную серную кислоту с массовой долей окислов азота не более 0,0005 %. Данное примечание не распространяется на предприятия по производству химических волокон.

9. По согласованию с потребителем в период с 15 апреля по 1 ноября допускается в улучшенной серной кислоте массовая доля железа не более 0,007 %.

10. Допускается в контактной технической серной кислоте 1-го сорта, вырабатываемой на установках, в которых в качестве сырья используются кислые гудроны комплекса "Парекс", цвет, имеющий оттенок от розового до фиолетового.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3, 4).

1.3. Коды ОКП технической серной кислоты приведены в табл. 1а.

Т а б л и ц а 1 а

Вид кислоты	Код ОКП	Вид кислоты	Код ОКП
Контактная:		Олеум:	
улучшенная	21 2111 0100	улучшенный	21 2111 0600
техническая:	21 2111 0300	технический	21 2111 0650
1-го сорта	21 2111 0330	Башенная	21 2112 0100
2-го сорта	21 2111 0340	Регенерированная	21 2129 0700