

LIT.: P. H. Grogins, Technološki procesi u organskoj sintezi. Građevinska knjiga, Beograd 1967. – E. E. Gilbert, Sulfonation and Sulfation, u djelu: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 19. Interscience Publishers, New York 1969. – K. Kosswig, Tenside, u djelu: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 22. Verlag Chemie, Weinheim 1982.

M. Pribanić

SUMPOR (Sulphur, S), kemijski element s atomskim brojem 16 i relativnom atomskom masom 32,064, drugi po redu u VI B skupini halkogenih elemenata periodnog sustava elemenata. Četiri stabilna izotopa sumpora jesu ^{32}S (obilnost u izotopnoj smjesi 95,018%), ^{33}S (0,750%), ^{34}S (4,215%) i ^{36}S (0,017%), a šest radioaktivnih izotopa: ^{29}S (vrijeme poluras-pada 0,19 s), ^{30}S (1,4 s), ^{31}S (2,6 s), ^{35}S (87 d), ^{37}S (5,07 min) i ^{38}S (2,87 h). Elektronska konfiguracija sumpora ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) pokazuje da će se sumpor ponašati kao nekovina jer ima relativno mnogo elektrona u posljednjoj elektronskoj ljusci. Zbog četiriju elektrona u vanjskoj ljusci sumpor će, kao i kisik, tvoriti mnoštvo spojeva, u kojima će imati dvije kovalentne veze i dva slobodna elektronska para.

Za gospodarstvo sumpor je jedan od najvažnijih kemijskih elemenata, jer je polazni materijal za proizvodnju mnogih tehnički važnih kemikalija, a u elementarnom se stanju upotrebljava u važnim industrijskim procesima (npr. u vulkanizaciji gume), zatim u medicini, farmaciji, kozmetici itd.

U kemijskoj industriji sumpor se, s obzirom na masu polaznih sirovina za različite sintetske postupke, nalazi na prvom mjestu. Oko 86% proizvedenog elementarnog sumpora troši se za proizvodnju sulfatne kiseline (H_2SO_4), od koje se 47% upotrebljava u proizvodnji umjetnih gnojiva od fosfatnih ruda. Ta proizvodnja i u industrijski razvijenim zemljama neprestano raste, pa se godišnja potrošnja sumpora po stanovniku uzima kao jedan od pokazatelja razvijenosti i životnog standarda neke zemlje. Primjerice, taj pokazatelj za SAD iznosi 45 kg, za zemlje zapadne Evrope 32 kg, a za Indiju 0,9 kg.

U biokemijskim je procesima sumpor vrlo važan i ubraja se u biogene elemente, jer sudjeluje u metabolizmu bakterija, životinja i ljudi. Osobito je dobro istraženo značenje sumpora u metabolizmu sumpornih bakterija. U organizmu životinja sumpor sudjeluje u gradi bioloških struktura, a u ljudskom se organizmu nalazi u gotovo svim organima, i to u hrskavici, mukopolisaharidima te strukturnim i topljivim proteinima. Sumpor ulazi u organizam s hranom, s bjelančevinama u kojima se sumpor nalazi uglavnom u aminokiselinama metioninu, cisteinu i cistinu. Iz organizma se sumpor izlučuje gotovo samo urinom.

Ljudski je rod upoznao sumpor još prije pisane povijesti, tako da se sumpor ubraja među najstarije poznate kemijske elemente. Najstarija je upotreba čistog elementarnog sumpora bila u medicinsko-vjerske svrhe. Već 2000 godina prije nove ere drevni su Egipćani spaljivanjem sumpora dobivali plin za izbjeljivanje tkiva i tekstilnih vlakana. Stari su Židovi sumpor smatrali izrazom Božje srdžbe. Drži se da su narodi Kine i Indije vrlo rano upoznali sumpor, ali o tome nema pouzdanih zapisova. Homer spominje sumpor kao sredstvo za raskušivanje i obranu od pošasti i kuge. Prvi zapisi o sumporu u obalnim područjima potječu iz ← IX. i ← VII. st., u kojima se sumpor opisuje kao tvar žute ili crne boje. Crnu su mu boju vjerojatno dale primjesa asfalta i katrana. U ← V. st. sumpor se već primjenjuje u vojsci, jer se sa smjesom ugline, katrana i sumpora razaraju gradski drveni bedemi u napadačkim pohodima na gradove. U XII. st. sumpor je u Kini sastavni dio puščanog praha.

Prvi temeljiti opisi sumpora potječu od alkemičara iz srednjeg vijeka. A. L. Lavoisier je 1777. prvi opisao sumpor kao kemijski element. Zahvaljujući činjenici što se sumpor može u nekim krajevima naći u površinskim dijelovima Zemljine kore, nije bilo potrebe za dobivanjem sumpora iz njegovih spojeva. Prve metode dobivanja sumpora razvile su se na Siciliji, koja je u prošlom stoljeću bila glavni svjetski proizvođač sumpora. Sumporno se kamenje zagrijavalo u primitivnim pećima, a dobiveni rastaljeni sumpor čistio se destilacijom u retortama od lijevanog željeza i kondenzacijom sumpornih para u velikim zidanim komorama. Velik je napredak u tehničkoj eksploataciji sumpora učinjen 1891. kada je američki kemičar i izumitelj H. Frasch uveo postupak za dobivanje elementarnog sumpora iz dubina od 150 do 240 m ispod površine, i to taljenjem sumpora pregrijanom vodenom parom. Fraschov je postupak još i danas u svijetu vodeći postupak za proizvodnju elementarnog sumpora iz sumpornih ležišta.

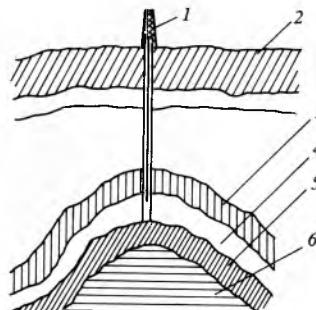
Sumpor se ubraja u elemente od kojih je izgrađen svemir, jer je nađen u meteoritima, a ležišta sumpora nađena su i na Mjesecu. Sumpor na Zemlji nije osobito zastupljen, ali je relativno lako pristupačan. Maseni udio sumpora u litosferi iznosi 260 dijelova na milijun, što ga među kemijskim elementima stavlja na petnaesto mjesto. Međutim, ako se uzme u obzir samo zastupljenost elemenata u rudama i mineralima, tada je sumpor na trećem mjestu, iza kisika i silicija. Osim u elementarnom stanju, sumpor se pojavljuje u različitim sulfatnim i sulfidnim mineralima kao što su pirit (FeS_2), halkopirit (CuFeS_2), sfalerit (ZnS) i sadra (gips) ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Glavni oblik sumpora u Zemljinoj kori jesu sulfidi teških metala, koji oksidacijom prelaze u sulfate kada se za to pojave povoljni uvjeti. Sulfidne su rude osobito važne za one zemlje koje ne raspolažu ležišta slobodnog sumpora, jer se iz tih ruda neposredno dobiva sumpor(IV)-oksid, odnosno sulfatna kiselina. Maseni udio sumpora u ugljenu i nafti vrlo je različit, a najčešće iznosi oko 1...2%. Još veće razlike postoje u zemnim plinovima s različitim ležišta. Neki od njih uopće nemaju sumporovodika, ali u Francuskoj ima nalazišta s 15% H_2S , a u Kanadi i s 30% H_2S u zemnim plinovima.

Prosječni maseni udio sumpora u svjetskim morima iznosi 884 dijela na milijun (0,884%). U moru se sumpor uglavnom nalazi u obliku topljivih sulfata.

U atmosferi se sumpor nalazi u obliku sumporovodika (H_2S) i sumpor(IV)-oksiда (SO_2), a može biti vrlo različita porijekla. Prirodni izvori H_2S i SO_2 nalaze se u vulkanskim područjima, a sumporovodik se stvara svugdje gdje ima bakterija koje razgradjuju proteine i reduciraju sulfate u sulfide. Osim toga, H_2S i SO_2 nastaju izgaranjem ugljena, nafti i naftnih prerađevina u kojima ima sumpora. To se danas u mnogim zemljama strogo kontrolira, jer je sumporovodik u atmosferi opasnost za sve oblike života na Zemlji.

Ležišta elementarnog sumpora nalaze se u raznim dijelovima svijeta, a smatra se da su nastala bakterijskom razgradnjom kalcij-sulfata ili su vulkanskog porijekla.

Glavni izvor sumpora kao slobodnog elementa jesu *solne dome* (sl. 1), nastale prije 150 do 200 milijuna godina. Početak stvaranja doma bio je u obalnim područjima mora i jezera, plitkih rubnih bazena ili laguna, koja su u neko vrijeme, npr. za vrijeme oseke, bila potpuno odijeljena prevlakom od otvorenog mora ili jezera. U povoljnim je klimatskim uvjetima isparivanje vode bilo toliko jako da pritjecanje vode u lagunu za vrijeme plime nije moglo nadoknaditi isparenu vodu. Tako se u laguni s vremenom stvorila zasićena otopina, iz koje su se najprije taložile teže topljive soli, karbonati i sulfati, a zatim lakše topljivi kloridi. U daljim geološkim formiranjima solni su se slojevi našli ispod osnovnih sedimentnih slojeva. Međutim, u usporedbi s ostalim sedimentima, solni su slojevi manje gustoće i mogu se lakše deformirati.



Sl. 1. Solna doma. 1 bušotina, 2 neokameni sedimenti, 3 nepropusni sloj kalcitne stijene, 4 ležište sumpora i kalcita, 5 anhidrit (CaSO_4), 6 solne naslage (NaCl)

Zbog toga nisu u naslagama zadržali prvobitni oblik, nego su se pod teretom krovinskih naslaga mijenjali i migrirali prema površini te poprimili oblik stupastog tijela. Tako su kupole doma došle u dodir s podzemnim vodama koje su

SUMPOR

otapale natrij-klorid i time odvodile topljivi sloj, a zaostao je sloj teže topljivog kalcij-sulfata. Taj teško topljivi anhidrit (CaSO_4) može prekristalizacijom dati zbijene, masivne slojeve, u kojima hidratacijom prelazi u sadru ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Djelovanjem anaerobnih bakterija anhidrit prelazi u vapnenac (CaCO_3) i sumporovodik (H_2S). Ako postoji oksidacijski uvjeti, sumporovodik prelazi u elementarni sumpor, koji u vapnenu stvara naslage ispod površinskih stijena.

Tako oblikovane solne dome sa sumpornim naslagama relativno su plitke i smještene su 100 do 1000 m ispod površine. Jedna doma nalazi se pod površinom od 40–2000 ha. Sumpor je obično na dnu propusnog sloja vapnenca, u kojemu maseni udio sumpora iznosi 15–40%, a debljina sloja 10–100 m. Ispod slojeva vapnenca i sumpora nalazi se nepropusni sloj anhidrita koji počiva na solnim naslagama, a iznad slojeva sumpora i vapnenca nepropusni su sedimentni slojevi gline i škriljevca koji još nisu konsolidirani. Tako su geološki procesi stvorili zatvoreni prostor u kojemu se nalaze slojevi elementarnog sumpora. Takvi se sumporni slojevi nalaze u Evropi u području Mediterana, u Italiji (osobito na Siciliji), Francuskoj, Španjolskoj, zatim u istočnoj Evropi, u Poljskoj oko Karpata i Sovjetskom Savezu oko rijeke Volge, Kaspijskog mora i Kavkaza. U Aziji se nalazi ležišta sumpora u sovjetskim republikama Turkmeniji i Uzbekistanu te u Iraku i Afganistanu. Nalazišta svjetskog značenja otkrivena su u području Meksickog zaljeva, i to u Meksiku i američkim saveznim državama Teksas i Louisiani.

Ležišta sumpora u vulkanskim područjima nastala su vjerovatno sublimacijom sumpora, taloženjem njegovih para i razgradnjom sumporovodika. Takva se ležišta nalaze na Filipinima, Kamčatki, Kurilskim otocima, u Japanu i Meksiku te u Južnoj Americi u području planinskog lanca Anda. Južnoamerička se nalazišta protežu u duljini od oko 4800 km uzduž zapadne obale Južne Amerike, ali nemaju gospodarsko značenje zbog teške pristupačnosti i velike nadmorske visine (oko 5400 m).

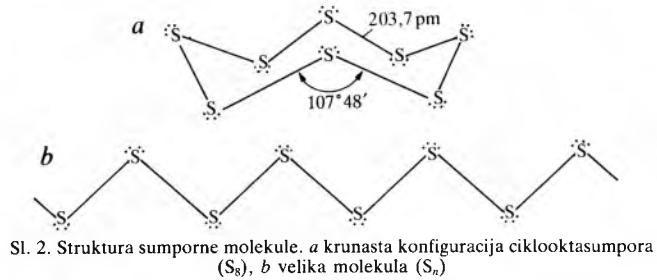
U Jugoslaviji nisu pronađena ležišta elementarnog sumpora važna za gospodarstvo.

ELEMENTARNI SUMPOR

Fizikalna svojstva. Sumpor je u čistom stanju krutina bez okusa i mirisa, svijetložute boje. Netopljiv je u vodi, a topljiv u ugljik(IV)-sulfidu (CS_2) i ugljik(IV)-kloridu (CCl_4). Slab je vodič topline i elektriciteta, a trenjem se nabija negativnim statičkim elektricitetom. U tablici 1 navedeni su numerički podaci fizikalnih svojstava sumpora za različita agregatna stanja i alotropske modifikacije.

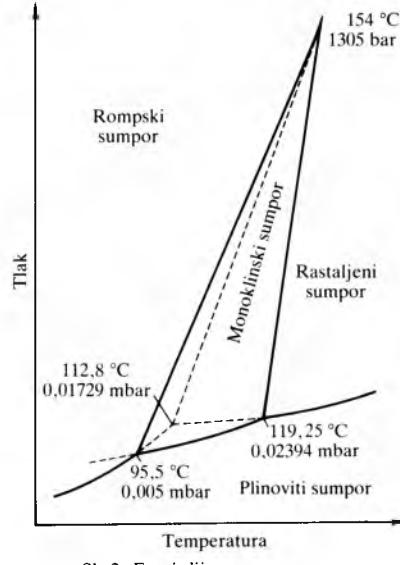
Najistaknutije je svojstvo elementarnog sumpora njegova sposobnost da stvara jake, jednostrukе, kovalentne veze između vlastitih atoma ($-\text{S}-\text{S}-$) i tako omogućuje međusobno povezivanje istovrsnih atoma, što je, ako se uzmu u obzir svi elementi jače izraženo samo u ugljiku. Termodynamički najstabilniji oblik molekule sumpora na običnoj temperaturi jest ciklooktasumpor (S_8), prstenasta struktura s osam sumpornih atoma u obliku krune. Međutim, male promjene temperature uzrokuju velike promjene u broju atoma sumpora u molekuli. U relativno uskom temperaturnom području taj broj može biti i do 10^6 (sl. 2), pa od svih elemenata u slobodnom stanju elementarni sumpor čini najsloženiji sustav. U laboratorijskim se uvjetima posebnim postupcima može pripraviti sumpor koji se sastoji od molekula sa 6, 7, 9, 10 ili 12 atoma u prstenu.

nih atoma u obliku krune. Međutim, male promjene temperature uzrokuju velike promjene u broju atoma sumpora u molekuli. U relativno uskom temperaturnom području taj broj može biti i do 10^6 (sl. 2), pa od svih elemenata u slobodnom stanju elementarni sumpor čini najsloženiji sustav. U laboratorijskim se uvjetima posebnim postupcima može pripraviti sumpor koji se sastoji od molekula sa 6, 7, 9, 10 ili 12 atoma u prstenu.



Sl. 2. Struktura sumporne molekule. a) krunasta konfiguracija ciklooktasumpora (S_8), b) velika molekula (S_n)

Od svih kemijskih elemenata čvrsti sumpor ima najviše alotropskih modifikacija (više od 30). Intramolekularne alotropske modifikacije razlikuju se po vrsti svojih lančanih ili prstenastih molekula, a intermolekularne po strukturnom rasporedu molekula u kristalu. Najvažnije alotropske modifikacije sumpora jesu rompska i monoklinска (sl. 3).



Sl. 3. Fazni dijagram sumpora

Rompski sumpor (α -sumpor, S_8) jedina je stabilna modifikacija sumpora na običnoj temperaturi, pa u njega stajanjem prelaze sve druge modifikacije. To je već spomenuti ciklooktasumpor s duljinom veze između sumpornih atoma 203,7 pm i srednjim kutom $\text{S}-\text{S}-\text{S} 107^\circ 48'$ (sl. 2).

Monokliniski sumpor (β -sumpor, S_8) također se sastoji od ciklooktasumpornih molekula, pa se razlika između rompske i monoklinске modifikacije svodi na razliku u slaganju molekula S_8 u jediničnim kristalnim celijama. Monokliniski sumpor nastaje zagrijavanjem rompskog sumpora, a stabilan je između temperature 95,5 °C (fazni prijelaz rompskog sumpora u monoklinski) i 119,25 °C (tzv. idealno talište sumpora). Ako se talina drži neko vrijeme na temperaturi nešto višoj od tog tališta, a zatim se hlađi, skrnutut će se tek pri temperaturi 114,5 °C (tzv. prirodno talište sumpora). Zagrijavanjem vjerovatno nastaje modifikacija s manjim molekulama ($\text{S}_4 \cdots \text{S}_6$), koja stajanjem prelazi u amorfni sumpor.

Amorfni ili plastični sumpor nastaje naglim hlađenjem rastaljenog sumpora, npr. ulijevanjem u hladnu vodu. Plastična krutina može se očistiti od primjesa pranjem u ugljik(IV)-sulfidu, a zatim razvlačiti u duga i elastična vlakna. Nakon dvodnevнog stajanja plastični se sumpor stvarajuje u

Tablica 1
FIZIKALNA SVOJSTVA SUMPORA

	°C	119,25 (m. s.)
Talište	°C	444,6
Vrelište	°C	235 (s. p.); 248–266 (s. t.)
Plamište	g/cm³	2,07 (r. s.); 1,96 (m. s.); 1,79 (s. t.)
Gustoća		2,5 (r. s.)
Tvrdoća (Mohs)	bar	117,5
Kritični tlak	°C	1040
Kritična temperatura	g/cm³	0,403
Kritična gustoća	J/g	38,5 (m. s.)
Entalpija taljenja	J/g	290
Entalpija isparivanja	K⁻¹	0,47 (r. s.); 0,7 (s. t.)
Specifični toplinski kapacitet		$4,6 \cdot 10^{-5}$
Koefficijent linearnog toplinskog rastezanja (0–13 °C)	Pa·s	0,0064
Dinamička viskoznost taline, minimalna (pri 158 °C), maksimalna (pri 187,8 °C),	Pa·s	93,0

m. s. = monokliniski sumpor, s. p. = sumporni prah
s. t. = sumporna talina, r. s. = rompski sumpor

SUMPOR

amorfnu krutinu, koja se sastoji od dugačkih lanaca sumpornih atoma. Plastični sumpor prelazi na sobnoj temperaturi polagano u rompski sumpor.

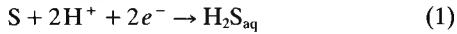
Rastaljeni sumpor. Na temperaturi $119,3^{\circ}\text{C}$ čvrsti se sumpor tali u žutu tekućinu koja ima manju viskoznost od vode. Pri temperaturi $\sim 159^{\circ}\text{C}$ viskoznost počinje naglo rasti i do temperature približno 190°C poveća se ~ 2000 puta, tako da se vrlo gusta talina više ne može ljevati. Naglo se mijenaju i druga svojstva: specifična toplina, gustoća i električna vodljivost, a boja prelazi iz svijetložute u tamnocrvenu. Razlog je toj pojavi otvaranje prstenova ciklookta-sumpornih molekula i njihova polimerizacija u dugačke lance s više od 10^5 jedinica S_8 . Viskoznost je maksimalna na temperaturi oko 190°C , ali duljim se zagrijavanjem lanci počinju kidati, nastupa depolimerizacija i viskoznost se smanjuje. Molekulni je sastav rastaljenog sumpora vrlo složen. Smatra se da, osim lančanih, postoje i kemijske vrste kao što su S_8 i S_{12} , ali one vjerojatno hlađenjem taline brzo nestaju.

Plinoviti sumpor. Jače isparivanje sumpora započinje već na 100°C , a vreliste mu je na $444,6^{\circ}\text{C}$. Sumporne su pare po svom sastavu također vrlo složene. To je smjesa pretežno prstenastih molekula od S_2 do S_8 . Povišenjem temperature i sniženjem tlaka smanjuje se broj sumpornih atoma u molekulama, a tek na temperaturama višim od 2000°C i na niskom tlaku postoje u parama i slobodni sumpori atomi.

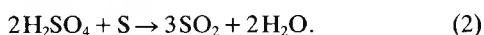
Kemijska svojstva. U povezivanju s atomima drugih elemenata prilikom tvorbe spojeva sumporni atom nastoji postići elektronsku strukturu najbližeg plemenitog plina (argona) primanjem dvaju elektrona (ionska veza) ili dijeljenjem svojih dvaju elektrona s drugim atomima (kovalentna veza). Samo kovine, tj. elementi niske elektronegativnosti, stvaraju ionske veze sa sumporom. U tim je spojevima sumporni atom negativno nabijeni anion, S^{2-} (ionski polumjer 184 pm). U većini svojih spojeva sumpor je vezan kovalentnim vezama s većim ili manjim polarnim karakterom, već prema elektronegativnosti drugoga atoma s kojim se sumpor povezuje. Koeficijent elektronegativnosti sumpora iznosi 2,44, a polumjer njegova kovalentno vezanog atoma 104 pm .

Oksidacijski je broj sumpornog atoma u kovalentnim spojevima -2 , ili je pozitivan, najčešće $+4$ i $+6$. U spojevima s pozitivnim oksidacijskim brojem sumpor je najčešće vezan na kisikove atome, ali su važni i spojevi s halogenim elementima. U oksidacijskom stanju $+6$ sumpor može djelovati samo kao oksidans, dok u nižim oksidacijskim stanjima može biti i oksidans i reducens, već prema kemijskom partneru s kojim stupa u kemijsku reakciju. Postojanje pozitivno nabijenih sumpornih iona nije moguće zbog visoke ionizacijske energije sumpora (prva ionizacijska energija, $10,36\text{ eV}$, druga $23,3\text{ eV}$), pa je sumpor tipična nekovina.

Sumpor se ubraja među reaktivne elemente. Standardni elektrodni potencijal reakcije



iznosi $0,141\text{ V}$. Sumpor tvori kemijske spojeve sa skoro svim kemijskim elementima, a pod povoljnim okolnostima s mnogima od njih reagira i u izravnoj kemijskoj reakciji elemenata. Stajanjem na vlažnom zraku sumpor se slabo oksidira, a na temperaturama višim od 250°C izgara uz stvaranje sumpor(IV)-oksida, SO_2 . Postojan je prema djelovanju kloridne kiseline. S hladnom sulfatnom kiselinom ne reagira, ali se na 200°C odvija reakcija



Nitratna i kloridna kiselina u prisutnosti oksidacijskih sredstava prevode sumpor u sulfatnu kiselinu.

Fiziološko djelovanje. Slobodni je sumpor hidrofoban i vrlo teško topljiv u biološkim tekućinama ljudi i životinja. Međutim, relativno lako reagira s proteinima stvarajući pri tome sumporovodik. Tioaminokiseline vjerojatno napadaju sumpor, jer je poznato da su najreaktivniji baš oni proteini koji sadrže sumpor. Elementarni se sumpor primjenjuje u

medicini i kozmetici. Nakon oralne aplikacije stimulira rad mišića unutrašnjih organa uz razvijanje sumporovodika. Koloidni je sumpor aktivniji od kristalnih oblika i nadražuje kožu, osobito očne kapke.

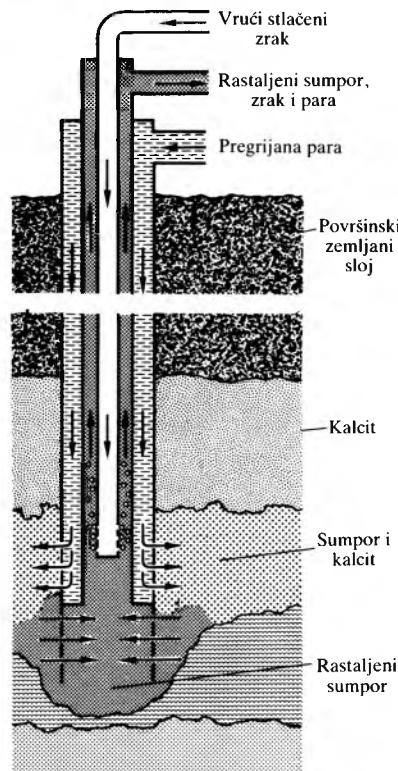
Sirovine za dobivanje elementarnog sumpora. Sumpor se dobiva iz svojih ležišta u kojima se nalazi u elementarnom stanju. Glavna je proizvodna metoda injektiranje pregrijane vode ili pare kroz buštinu u ležište sumpora, taljenje i ispumpavanje sumpora na površinu (Fraschov postupak). Sumporne rude mogu se vaditi i iskopavanjem, zatim se oplemenjuju i čiste, a sumpor se iz njih dobiva flotacijom, taljenjem ili destilacijom.

Sumpor se dobiva i od svojih spojeva. Pritom je najvažniji Clausov postupak u kojemu se sumporovodik prevodi u sumpor katalitičkom oksidacijom. Osim toga, sumpor se dobiva i redukcijom sumpor(IV)-oksida te preradbom različitih sulfidnih ruda.

Dobivanje sumpora iz ležišta. Sumpor se iz svojih ležišta vadi izravnim taljenjem ili iskopavanjem.

Fraschov postupak. Najviše se elementarnog sumpora dobiva danas postupkom koji je H. Frasch razvio na prijelazu u XX. stoljeće. Postupak je vrlo prikladan i ekonomičan, ali je ograničen na podzemna ležišta sumpora posebne geološke strukture s već opisanim solnim domama, kakva su pronađena u SAD u obalnom području Meksičkog zaljeva (Texas, Louisiana) i njegovu podmorju.

Naslage se sumpora ne iskopavaju, nego se do njih dopire bušenjem s površine. U buštinu se zatim spuštaju tri koncentrično postavljene cijevi s približnim promjerima od 15 , $7,5$ i $2,5\text{ cm}$. Kroz vanjsku se cijev pumpom tlači pregrijana vodena para ili voda temperature oko 165°C , koja kroz otvore pri dnu cijevi prodire u sumporno ležište, otapa okolni sumpor i utiskuje ga u srednju cijev (sl. 4). Kroz unutrašnju cijev tlači se vrući stlačeni zrak, koji povlači rastaljeni sumpor i podiže ga kroz srednju cijev prema površini u pjenastoj smjesi s vodom. Rastaljeni se sumpor na površini odlaže u golema spremišta gdje se skrućuje, pa se kasnije rezu komadi prema potrebi za transport, ili se puni u toplinski izolirane spremnike u kojima ostaje u tekućem stanju za čitavo vrijeme transporta vlakom, kamionom ili brodom do krajnjeg korisnika.



Sl. 4. Bušotina za dobivanje sumpora Fraschovim postupkom

Jedna bušotina obuhvaća svojim djelovanjem područje od 50...80 m i dnevno može dati i do 300 t sumpora visoke čistoće (maseni udio sumpora 99,7...99,8%). Pojava tamnije boje sumpora umjesto svijetložute znak je prisutnosti onečišćenja organskim spojevima, pa se tekući sumpor mora filtrirati ili izbjeljivati glinom, a pri većim onečišćenjima i čistiti destilacijom. Rentabilnost Fraschova postupka ovisi o utrošenoj toplini za zagrijavanje vode ili pregrijane pare. U povoljnim se okolnostima troši oko 6 m³ vode po toni dobivenog sumpora, a granica je rentabilnosti 13 m³/t.

Dobivanje sumpora iskopavanjem sumpornih ruda. U mnogim se dijelovima svijeta sumporne rude vade u dnevnim i podzemnim kopovima. Za obogaćivanje ruda i čišćenje sumpora primjenjuje se nekoliko postupaka.

Taljenje je sumpora bilo glavni postupak za njegovo dobivanje u prošlom stoljeću, posebno na Siciliji, koja je tada praktički držala monopol na svjetskom tržištu. U početku se ruda talila u hrpi, koja se zapalila i ostavila da polako gori. Postupak je poboljšan nakon što su hrpe s rudom ogradene zidom s otvorima za zrak i ispust rastaljenog sumpora te pokrivene zemljom, što je omogućilo kontrolirano izgaranje i smanjilo gubitke. Kasnije su uvedene i komorne peći te taljenje vodenom parom u autoklavima.

Ponegdje se sumpor iz ruda dobiva destilacijom. Tako se u Čileu i u Japanu ruda zagrijava u željeznim ili čeličnim retortama plamenom od spaljivanja ugljena. Iako destilacija zahtijeva više temperature, za industriju je prikladnija od taljenja u posudama. Teškoće pri taljenju nastaju zato što je rastaljeni sumpor tekuć samo u malom temperaturnom intervalu između tališta i temperature naglog porasta viskoznosti, što traži dobru kontrolu temperature, a istodobno su potrebne velike ogrjevne površine i jače zagrijavanje posude zbog vrlo male toplinske provodnosti sumpora.

Sumporne se rude mogu lako obogaćivati i flotacijom. Primjenom prikladnog sredstva za pjenjenje, npr. pentanola, sumpor se nakuplja u pjeni, ali se tim postupkom ne može dobiti čist proizvod.

Dobivanje sumpora od spojeva. Među spojevima od kojih se dobiva sumpor najvažniji je sumporovodik, a za to se upotrebljavaju i sumpor(IV)-oksid te sulfidi.

Dobivanje sumpora od sumporovodika. Oko jedne trećine potreba za elementarnim sumporom podmiruje se kemijskom preradbom sumporovodika u sumpor. Sumporovodik se u prirodi često pojavljuje kao sastojak prirodnog plina. Iako ima nalazišta plina u kojima uopće nema sumporovodika, u drugima ga može biti i do 30% (v. *Prirodni plin*, TE 11, str. 166). Osim toga, sumporovodik se nalazi i u mnogim industrijskim i tehničkim plinovima koji nastaju nakon čišćenja, pretvorbe ili proizvodnje mnogih tvari u najrazličitijim postupcima kemijske tehnike. To su u prvom redu plinovi nakon uklanjanja sumpora iz nafta i plinova koji nastaju rasplinjavanjem ugljena (v. *Plinski (gasni) generatori*, TE 10, str. 387). Iz svih se tih plinova prije njihove industrijske primjene ili ispuštanja u atmosferu sumporovodik mora ukloniti, i to ili iz tehničkih razloga (trovanje katalizatora,

korozija vodova i opreme) ili s namjerom da se sprijeći onečišćenje okoliša, pa tako sumporovodik iz tih plinova postaje sirovinom za proizvodnju sumpora prema Clausovu postupku (sl. 5).

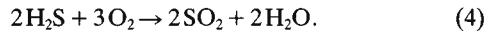
Clausov postupak razvio se još 1882. i do danas je doživio mnoge promjene, jer se nastojalo povećati iskorištenje sumpora, a vodenje temperaturno osjetljive reakcije prilagoditi promjenljivom sastavu različitih tehničkih plinova.

Osnova je Clausova postupka reakcija sumporovodika s kisikom iz zraka:

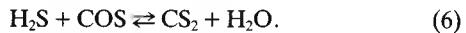


Reakcija se provodi u komorama za spaljivanje u koje se uvodi plin s 45...100% sumporovodika. Reakcija je vrlo egzotermna, pa bi bilo povoljnije da se odvija na nižim temperaturama. Međutim, na temperaturi nižoj od 350 °C reakcija je vrlo spora i potreban je prikladan katalizator kao što je boksit. Zbog toga se reakcija provodi bez katalizatora na višoj temperaturi (800...1200 °C), a ona se odabire prema sastavu ulaznog plina.

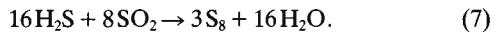
Iskorištenje sumpora u reakciji (3) samo je oko 70%, jer se sumporovodik djelomično prevodi i u sumpor(IV)-oksid:



Osim toga, zbog prisutnosti ugljik(IV)-okсида, amonijaka, cijanovodika i ugljikovodika odvija se istodobno i niz sporednih reakcija, od kojih se u nekim sumporovodik troši i tako se smanjuje iskorištenje sumpora. Takve su reakcije:



Zbog toga smjesa plinova nakon spaljivanja prolazi kroz dvije reakcijske peći. U prvoj se peći na temperaturi 220 °C i uz katalizator, koji sadrži kobalt i molibden na boksu, ravnoteža reakcija (5) i (6) pomiče uljevo, a u drugoj se na 200 °C i na visokoaktivnom katalizatoru od aluminij-oksida, Al₂O₃, sumpor(IV)-oksid također prevodi u sumpor:

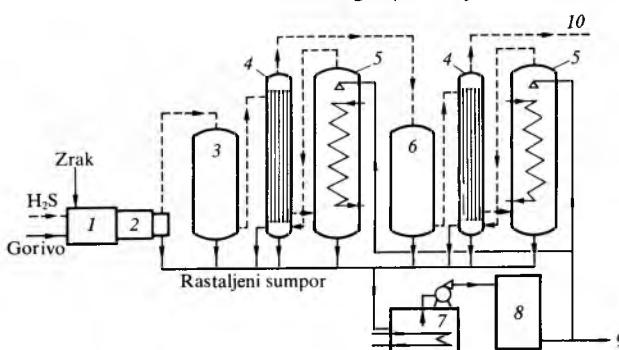


Time se ukupno iskorištenje sumpora poveća i na 96%. U kondenzatoru nakon druge reakcijske peći temperatura je tek malo viša od tališta sumpora kako bi što više sumpora kondenziralo.

Dobivanje sumpora od sumpor(IV)-oksiда i sulfida. Mnogi tehnički plinovi, posebno konvertorski plinovi nakon prženja sulfidnih ruda prilikom dobivanja mnogih metala, sadrže znatne udjele sumpor(IV)-oksiда, SO₂, pa se mogu iskoristiti za dobivanje elementarnog sumpora redukcijom. Kao sredstvo za oduzimanje kisika služi vrući koks ili plinovi koji sadrže vodik, ugljik(II)-oksid, metan i druge niže ugljikovodike. Redukcija se obično provodi u više stupnjeva na različitim temperaturama, ponekad i uz katalizatore.

Osim prženjem i pretvorbom u sumpor(IV)-oksid, sumpor se od sulfidnih ruda može dobiti i izravno, npr. prženjem pirita bez pristupa zraka, ali takvi procesi zbog mnogih teškoća i malog iskorištenja nisu tehnički važniji niti se šire primjenjuju.

Upotreba sumpora. U posljednjih se deset godina više od 90% proizведенog elementarnog sumpora trošilo za proizvodnju sulfatne kiseline, koja je jedna od osnovnih kemikalija velike kemijske industrije. Dio sumpora služi i za dobivanje sumpor(IV)-oksiда, a samo oko 10% proizведенog elementarnog sumpora primjenjuje se izravno, ali je područje primjene široko. U to se ubraja vulkanizacija kaučuka i proizvodnja guma, proizvodnja emajla, crnog puščanog baruta, šibica, organskih boja, ugljik-disulfida itd. Relativno male količine sumpora troše se u proizvodnji nafta, čelika, celuloze i pigmenata. Sumpor je dobar fungicid i upotrebljava se protiv glijivičnih plijesni. U medicini je sumpor poznato sredstvo protiv kožnih bolesti, a sumpornim kupkama liječe se reumatske bolesti. Višestrukoj i raznovrsnoj upotrebi sumpora



Sl. 5. Postrojenje za dobivanje sumpora Clausovim postupkom. 1 komora za spaljivanje, 2 hladionik, 3 prva reakcijska peć, 4 izmjenjivač topline, 5 odjeljivač sumpora, 6 druga reakcijska peć, 7 sakupljač sumpora, 8 hladionik za sumpor, 9 izlaz rastaljenog sumpora, 10 izlaz otpadnih plinova

doprinijela je i lakoća kojom se on može transportirati i uskladištiti.

Primjena sumpora širi se i na nova područja. Tako se, npr., pokušava stabilizirati polimerne oblike sumpora pomoću različitih anorganskih i organskih tvari. Pripravljeni su novi materijali od sumpora i arsena, od kojih se već prave tehnički kvalitetne leće, prizme, cijevi i vlakna. Ohrabrujući su rezultati postignuti u proizvodnji sumpornog betona i asfalta. Sumporni je beton pokazao odlična fizikalno-kemijska i tehnička svojstva.

ANORGANSKI SUMPORNI SPOJEVI

Kako se sumpor spaja sa skoro svim elementima, to je anorganskih sumpornih spojeva prilično mnogo. Mnogi od njih tehnički su vrlo važni, bilo kao sulfidne rude od kojih se dobivaju mnogi metali, bilo kao glavni ili sporedni proizvodi velike kemijske industrije. Takvi su, među ostalim, sumporovodik, sumpor(IV)-oksid i sulfatna kiselina, koji se ubrajaju među najvažnije anorganske spojeve i koji se u velikim količinama upotrebljavaju u mnogim procesima kemijske industrijske proizvodnje. Zbog toga je opis anorganskih sumpornih spojeva u ovom članku ograničen samo na najvažnije tehničke spojeve.

Sumporovodik

Sumporovodik, H_2S , najjednostavniji je sulfan, tj. prvi član homolognog niza sumpornih spojeva koji se sastoje samo od sumpora i vodika $H-S_n-H$.

Plinoviti sumporovodik pojavljuje se u prirodi u vulkanskim predjelima u smjesi s plinovima koji izlaze iz zemlje. Često je sastavni dio prirodnog plina, a u otopljenom se obliku nalazi i u sumpornim vrelima. Osim toga, stvara se pri truljenju organskih tvari koje sadrže sumpor (bijelancevine).

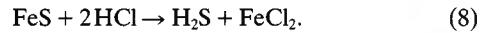
Sumporovodik je plin bez boje, neugodna mirisa po trulim jajima. Lako se može kondenzirati u bezbojnu kapljevinu s vrelištem $-60,4^{\circ}C$, a ledištem $-85,6^{\circ}C$. Slabo je topljiv u vodi, pa se na $20^{\circ}C$ u litri vode otapa 2,6 L sumporovodika. Bolje se otapa u organskim otapalima.

Sumporovodik je vrlo otrovan, skoro jednakako kao cijanovodik, a četiri je puta otrovniji od ugljik(II)-oksida, CO . Međutim, u zraku se po vonju osjeća već u koncentraciji mnogo manjoj od opasne.

U kemijskom je pogledu sumporovodik prilično reaktivan i smatra se dobrim reducensom. U smjesi sa zrakom zapali se na povišenoj temperaturi i gori plavim plamenom. Pritom su, već prema količini kisika, moguće različite reakcije, koje su ujedno temelj dobivanja sumpora Clausovim postupkom (reakcije 3, 4 i 7). Bez pristupa zraka na temperaturi višoj od $1000^{\circ}C$ raspada se na elemente. Plinoviti sumporovodik reagira na višim temperaturama s mnogim kovinama uz tvorbu sulfida, a s nekovinama uz nastajanje sumpora. Na običnoj temperaturi i u suhoj atmosferi ne stupa u reakciju s kovinama, osim s manganom, bakrom, olovom i srebrom. Međutim, reagira sa svim kovinama koje se nalaze u aktivnom obliku, pa je zbog toga otrov za mnoge tehničke katalizatore. Reagira i s organskim spojevima, pa s acetilenom daje tioacetaldehid, a s alkoholima tiole itd.

Vodena otopina sumporovodika djeluje kao vrlo slaba dvobazna kiselina (*sulfidna kiselina*), pa tvori dva niza soli: hidrogensulfide i sulfide. Stajanjem na zraku vodena otopina postaje mutna od izlučenog koloidnog sumpora.

Iako se u plinovima od rasplinjavanja ugljena, a ponekad i u zemnom plinu, nalaze velike količine sumporovodika, oni ne služe kao izvor za njegovo dobivanje, nego se preraduju u sumpor. Vrlo čisti sumporovodik dobiva se u industrijskom mjerilu izravnom sintezom elemenata u prisutnosti katalizatora (kobaltni i molibdenski oksidi) na temperaturi oko $350^{\circ}C$. Tehnički je važna i katalitička reakcija metana ili viših ugljikovodika sa sumporom. U laboratorijskim se količinama sumporovodik jednostavno dobiva u Kippovu aparatu djelovanjem kiseline na kovinske sulfide, npr. na željezo(II)-sulfid:



Sumporovodik služi kao sirovina za dobivanje sumpora i kao reduksijsko sredstvo. Osim toga, vrlo je poznat kao taložni reagens za kovinske ione koji tvore netopljive ili slabotopljive sulfide, što se primjenjuje za odvajanje i identifikaciju mnogih elemenata u kemijskoj analizi (v. *Kemijska analiza*, TE 7, str. 38).

Sulfidi

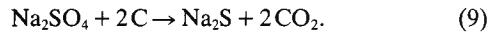
U anorganske sulfide ubrajaju se soli sulfidne kiseline i neki spojevi sumpora s nekovinama, npr. s ugljikom i fosforom (v. *Fosfor*, TE 5, str. 519).

Kovinski sulfidi soli su sulfidne kiseline, H_2S (vodena otopina sumporovodika), u kojoj su vodikovi atomi zamijenjeni atomima kovina. Među njima su najvažniji sulfidi teških kovina koji se kao rude nalaze u prirodi i koji služe kao osnovne sirovine za proizvodnju mnogih tehnički važnih kovina ili za proizvodnju sumpor(IV)-oksida i sulfatne kiseline. Takvi su sulfidi opisani u člancima o pojedinim kovinama.

Hidrogensulfidi, Me^1SH (Me^1 = jednovalentna kovina), općenito su topljni u vodi. Takvi su i sulfidi alkalijskih i zemnoalkalijskih kovina, među kojima je najvažniji natrij-sulfid.

Natrij-sulfid, Na_2S , teško se dobiva u bezvodnom stanju, pa dolazi u trgovinu kao koncentrirana 60%-tina vodena otopina ili kao kristalni natrij-sulfid, $Na_2S \cdot 9H_2O$. Osjetljiv je prema oksidaciji i mora se čuvati u dobro zatvorenim posudama. Dobro se topi u vodi. U 100 mL vode temperature $20^{\circ}C$ otopi se 16 g natrij-sulfida.

Natrij-sulfid se proizvodi redukcijom natrij-sulfata ugljenum:

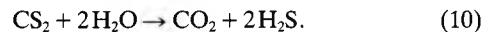


Najveći je potrošač natrij-sulfida industrija kože, u kojoj služi kao sredstvo za skidanje dlaka. Primjenjuje se i u flotaciji sulfidnih ruda, pri bojenju tekstila, za redukciju nitrospojeva u aminospojeve i prilikom taloženja soli teških kovina iz otopina.

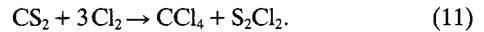
Ugljik(IV)-sulfid, ugljik-disulfid, CS_2 , hlapljiva je i bezbojna kapljevinu s vrelištem na $46^{\circ}C$ i s gustoćom $1,26\text{ g/cm}^3$ na $20^{\circ}C$. U čistom je stanju ugodna mirisa, ali je obično onečišćen tragovima drugih sumpornih spojeva, što mu daje odvratan vonj. U vodi je vrlo slabo topljiv, ali se dobro otapa u mnogim organskim otapalima. I sam je vrlo dobro i tehnički važno otapalo, u prvom redu za sumpor i fosfor. Na temperaturi $20^{\circ}C$ u 100 g može se otopiti $42,4\text{ g}$ sumpora.

U smjesi sa zrakom ugljik(IV)-sulfid je lako zapaljiv i eksplozivan. Dobro se adsorbira na aktivnom ugljenu, pa se tako može odijeliti iz smjese tehničkih plinova. Vrlo je otrovan i u radu s njim treba biti posebno oprezan.

Na višim temperaturama ugljik(IV)-sulfid lako zamjenjuje sumpor kisikom, klorom i vodikom. Tako na $300\text{--}600^{\circ}C$ u prisutnosti aluminij(III)-oksida kao katalizatora reagira s vodenom parom:



Sudjeluje u mnogim tehničkim sintetskim reakcijama. Katalitičkim kloriranjem nastaje važan proizvod, ugljik(IV)-klorid, CCl_4 :

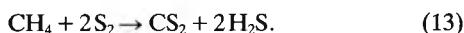


Tehnički su važne i reakcije s amonijakom, kojima se, uz različite reakcijske uvjete, dobivaju tiokarbamat i tiocijanati, npr. natrij-tiocijanat:



U posljednjih trideset godina sve se više napušta stari postupak proizvodnje ugljik(IV)-sulfida od sumpora i drvenog ugljena ili koksa zagrijavanjem u retortama, a kasnije i u električnim pećima. Danas prevladava sinteza u kojoj kao

izvor ugljika služi metan, odnosno prirodni plin. Pročišćeni prirodni plin uvodi se pod tlakom oko 7 bar u reakcijsku peć i zagrije na 540 °C. U peć se zatim uštrcava čisti rastaljeni sumpor. On smješta ispari, a reakcijska se smjesa zagrije na 650 °C i provodi kroz reaktor. Sinteza se odvija prema reakciji:



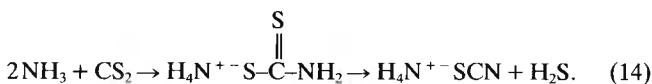
Bitno je da je reakcijska smjesa zagrijana na temperaturu na kojoj je sumpor dobrim dijelom disociran u reaktivne dvoatomne molekule S₂. Uz čiste je spojeve iskorištenje reakcije vrlo visoko (99,9%).

Ugljik(IV)-sulfid najviše se upotrebljava u proizvodnji viskozne svile, koja se osniva na njegovoj reakciji s hidroksilnim skupinama celuloze u prisutnosti natrij-hidroksida. Pri tome nastaje u vodi topliv celuzni ksantat, što je međuproizvod u proizvodnji kemijskih vlakana i folija od regenerirane celuloze (v. *Celuzni derivati*, TE 2, str. 583; v. *Vlakna*). Osim toga, ugljik(IV)-sulfid služi za proizvodnju ugljik(IV)-klorida, kao sredstvo za vulkanizaciju, uništavanje biljnih štetočina, flotaciju te pripravu alkalijskih i zemnoalkalijskih tiocijanata. U njemu se vrlo dobro otapaju mnogi organski spojevi, posebno ulja, masti, smole i voskovi, pa se mnogo upotrebljavao kao ekstracijsko sredstvo u proizvodnji ulja iz sjemenki. Međutim, zbog velike zapaljivosti i otrovnosti sve se manje upotrebljava kao otapalo.

Tiocijanati

Anorganski tiocijanati (ranije nazivani i rodanidima) kovinske su soli tiocijanatne (rodanidne) kiseline, HSCN. To je bezbojna kapljevina, u slobodnom se stanju raspada, tali se na oko 5 °C, a na malo višoj temperaturi vrije uz raspadanje. U vodi se dobro otapa i djeluje kao jaka anorganska kiselina. Dobiva se u čvrstom stanju od sumporovodika i živa(II)-cijanida u obliku bijelih kristala. U vodenoj otopini najlakše pripravlja iz amonij-tiocijanata i sulfatne kiseline.

Tehnički su važni *tiocijanati*, soli tiocijanatne kiseline. Polazne sirovine za dobivanje amonij-tiocijanata NH₄SCN, jesu amonijak i ugljik(IV)-sulfid, a reakcija se posredovanjem međuproizvoda, S-amonij-ditiokarbamata, provodi kontinuirano u dva stupnja:

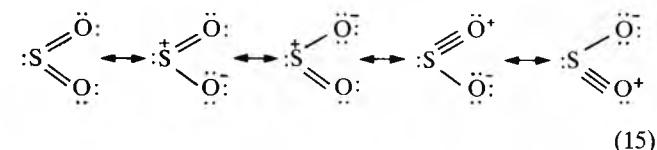


Natrij-tiocijanat proizvodi se slično u prisutnosti natrij-hidroksida (reakcija 12), a svi se ostali tiocijanati tehnički pripravljaju od njihovih drugih soli, najčešće sulfata, i amonij-tiocijanata ili natrij-tiocijanata. Najveću tehničku primjenu imaju amonij-tiocijanat i natrij-tiocijanat. Oni služe kao stabilizatori ljepila koja sadrže emulzije boratne kiseline, poli(vinil-acetata) i poli(vinil-alkohola). Nadalje se upotrebljavaju kao stabilizatori nekih polimernih materijala i fotografiskih emulzija. U kemijskoj i farmaceutskoj industriji važne su polazne sirovine ili međuproizvodi mnogih sinteza, posebno herbicida i insekticida. Dalja je njihova primjena kataliza polimerizacije i kondenzacije. Služe i kao pomoćna sredstva za tisak i bojenje tekstila. Razrijedena otopina amonij-tiocijanata sprečava koroziju materijala djelovanjem dušikovih oksida, a služi i prilikom dobivanja hafnija i cirkonija. Upotrebljava se za pripravu elektrolitskih kupelji. Bakar(I)-tiocijanat služi u sintezi Schiffovih baza, a olovni za dobivanje eksploziva i šibica koje ne sadrže fosfor.

Sumpor(IV)-oksid

Sumpor(IV)-oksid, sumpor-dioksidi, SO₂, jedan je od najvažnijih sumpornih spojeva i jedan od samo dva stabilna sumporna oksida. S obzirom na elektronsku strukturu atoma sumpora i kisika, formula SO₂ prepostavlja postojanje višestruke veze. Iako je za sumpor takva veza u načelu vrlo

nestabilna, u molekuli SO₂ stabilizirana je delokalizacijom π-elektrona, odnosno rezonancijom između nekoliko rezonantnih struktura:



Nastaje u mnogim reakcijama sumpornih spojeva kao što su spaljivanje sumpora i sumporovodika, raspad sulfita, tiosulfata ili ditionata, redukcija ili termički raspad sumpor(VI)-oksid-a i sulfata itd. Iako se u tehniči mnogostruko primjenjuje, najvažnija je njegova upotreba u sintezi sulfatne kiseline, za što se troši oko 98% ukupno proizvedenih količina.

Naobičnog je temperaturi sumpor(IV)-oksid bezbojan plin oštra mirisa. Donekle je otrovan, posebno za niže organizme, pa se upotrebljava za sterilizaciju suhog voća i dimljenje vinskih bačava. Njegove su glavne fizikalne karakteristike navedene u tablici 2. Termodinamički je pod normalnim okolnostima stabilan, a raspada se na elemente tek zagrijavanjem na 2000 °C.

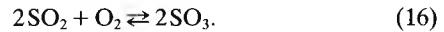
Tablica 2
FIZIKALNA SVOJSTVA SUMPOR(IV)-OKSIDA

Talište	°C	-75,5
Vrelište	°C	-10
Gustoća (pri -10 °C)	g/cm ³	1,46
Kritični tlak	bar	78,8
Kritična temperatura	°C	157,5
Kritična gustoća	g/cm ³	0,525
Specifična toplina taljenja	J/g	115,6
Specifična toplina isparivanja	J/g	402
Specifični toplinski kapacitet (pri 0 °C)	J g ⁻¹ K ⁻¹	0,586
Dinamička viskoznost (pri 0 °C)	Pa·s	368
Dielektrična konstanta (pri -16,5 °C)		17,27

Sumpor(IV)-oksid se lako otapa u vodi. U litri vode otopi se na 0 °C oko 80 L, a na 20 °C oko 40 L. Njegova vodena otopina djeluje kiselo i složena je smjesa kojoj sastav ovisi o stupnju kiselosti i o temperaturi. Smjesa se uglavnom sastoji od molekula SO₂ i vrlo malih količina iona HSO₃⁻, SO₃²⁻, S₂O₅²⁻ te H₃O⁺, a nije utvrđeno postojanje nedisociiranih molekula sulfitne kiseline, H₂SO₃. Dobro je topliv i u sulfatnoj kiselinici, a također u metanolu, etanolu, benzenu, acetolu i ugljik(IV)-kloridu.

Sumpor(IV)-oksid se zbog relativno velike dipolnosti svoje molekule može lako ukapljiti i kao takav je komercijalno dostupan u čeličnim cilindrima. U ukapljenom je stanju bezbojan, vrije na -10 °C, a na -75,5 °C pretvara se u bijele kristale. Njegova je entalpija isparivanja vrlo velika (402 J/g), što se iskoristiava, iako danas sve manje, u rashladnim strojevima. Ukapljeni sumpor(IV)-oksid služi i kao vrlo dobro selektivno otapalo. U njemu se kovalentni anorganski spojevi otapaju bolje od ionskih, a aromatski ugljikovodici bolje od alifatskih, pa se to svojstvo primjenjuje u ekstrakciji aromatskih spojeva iz nafte.

U kemijskim reakcijama sumpor(IV)-oksid može djelovati kao oksidacijsko i kao reduksijsko sredstvo. Njegova tehnički najvažnija kemijska reakcija jest oksidacija kisikom u sumpor(VI)-oksid:



Važnost je te reakcije u tome što je to jedna od faza u proizvodnji sulfatne kiseline. Na nižim se temperaturama sumpor(IV)-oksid može oksidirati zrakom u vodenoj otopini ako je prisutan aktivni koks, dušikovi oksidi ili neko oksidacijsko sredstvo, npr. vodik-peroksid. Pritom on djeluje kao reducens. Mnoge se organske tvari reduktivno obezboje, pa se na tome temelji njegov učinak bijeljenja tekstila.

Sumpor(IV)-oksid se može reducirati vodikom, ugljikom ili njegovim spojevima, a te su reakcije tehnički važne. Reakcija sa sumporovodikom (7) važna je reakcija Clausova

postupka za dobivanje sumpora. Ta se reakcija odvija već na običnoj temperaturi u vodenoj otopini. Na povišenoj temperaturi sumpor(IV)-oksid reagira s većinom kovina stvarajući kovinske sulfide i okside.

Fiziološko djelovanje sumpor(IV)-okside na ljudski organizam pokazuje se u prvom redu na vlažnoj sluznici zbog stvaranja sulfitne kiseline. Mali udjeli sumpor(IV)-okside u zraku (5...10 dijelova na miliyun) uzrokuju samo umjereni nadražaj, veći udjeli i jači kašalj, dok je udisanje zraka s udjelima sumpor(IV)-okside od 400...500 dijelova na miliyun u vremenu od nekoliko minuta opasno za život. Duži boravak u sredini s povišenom koncentracijom sumpor(IV)-okside može rezultirati ozbiljnim plućnim bolestima (emfizem, edem, bronhopneumonia) te teškim smetnjama u krvotoku.

Sumpor(IV)-oksid jedan je od glavnih onečišćivača atmosfere, a među osnovnim je uzročnicima pojave tzv. kiselih kiša. Bilje su vrlo osjetljive na njegovo djelovanje, a na njima se štetne posljedice, npr. oštećenje lišća i nekroza zbog smetnji prilikom fotosinteze, primjećuju već u zraku s udjelom sumpor(IV)-okside od 1...2 dijela na miliyun, dakle pri koncentracijama koje još nisu štetne za ljudsko zdravlje.

Proizvodnja sumpor(IV)-okside. Kao sirovine za proizvodnju sumpor(IV)-okside upotrebljavaju se elementarni sumpor, pirit i sulfidne rude drugih neželjeznih kovina, otpadna sulfatna kiselina, kalcij-sulfat (sadra i anhidrit), otpadni industrijski plinovi koji sadrže sumporovodik i dimni plinovi od izgaranja ugljena i nafte u kojima ima sumpora.

Sumpor je općenito najvažnija sirovina za proizvodnju sumpor(IV)-okside. Pirit i druge željezne rude koje sadrže sumpor također se za tu proizvodnju troše u goleim količinama, osobito u vezi s proizvodnjom sulfatne kiseline. Oplemenjivanje pirita flotacijom daje koncentrate s masenim udjelom sumpora i do 50%. Od neželjeznih sulfida važni su sulfidi bakra, nikla, cinka i olova jer se tijekom njihove proizvodnje razvija sumpor(IV)-oksid kao otpadni plin. Da bi se zaštitala čovjekova okolina, danas su zahtjevi za odstranjanjem štetnih sastojaka iz otpadnih plinova veoma strogi. Tako se i sumpor(IV)-oksid zbog svoje štetnosti mora odstranjivati iz otpadnih tehničkih plinova, pa je to u mnogim razvijenim zemljama važan izvor velikih količina sirovine za njegovu proizvodnju. Iz istih se razloga preraduju otpadna sulfatna kiselina i otpadni sulfati te dimni plinovi iz termoelektrana. Redukcijom sadre i anhidrita proizvode se relativno male količine sumpor(IV)-okside, jer se u tom postupku troši mnogo energije.

Izgaranje sumpora. Sumpor(IV)-oksid proizvodi se od elementarnog sumpora njegovim spaljivanjem u smjesi sa zrakom:



a pri tome se po kilogramu spaljenog sumpora oslobađa toplina od približno 9280 kJ.

Iako teorijski volumini udio sumpor(IV)-okside u plinu nakon reakcije ekvimolarnih količina sumpora i kisika iz zraka iznosi oko 20,5% (kao i u upotrijebljenom zraku), proces se vodi s viškom kisika, i to tako da volumini udio sumpor(IV)-okside bude 10...10,5%. Razlog je tome nastojanje da sav sumpor potpuno izgori i da dobiveni plin bude po svom sastavu prikladan za dalju izravnu upotrebu u proizvodnji sulfatne kiseline.

Uvjet za potpuno spaljivanje sumpora jest da on bude što finije raspršen i da se što bolje pomiješa sa zrakom. Zbog toga se u kotao za spaljivanje ubacuje rastaljeni sumpor s temperaturom od 140...150 °C, pri kojoj njegova niska viskoznost omogućuje dobro raspršivanje i zbog toga brzo isparivanje. Temperatura u peći za spaljivanje obično je oko 1000 °C. Fine sumporne kapljice ispare čim se zagriju na približno 440 °C, a na temperaturi oko 600 °C raspadaju se prvobitne sumporne molekule S₈ u dvoatomne molekule, te one stupaju u reakciju s molekulama kisika.

Peć za izgaranje sumpora čelični je cilindar obzidan vatrostalnim opekkama. U peć se dovodi čisti rastaljeni sumpor

i osušeni zrak komprimiran na tlak od 1,5 bar. Pri sušenju i komprimirajući zrak se ugrije na 60...100 °C.

Najvažniji je dio peći gorionik s uređajem za raspršivanje sumpora. Raspršivanje može biti različito, pa se po tome razlikuju pojedina industrijska postrojenja za izgaranje sumpora.

Rastaljeni se sumpor može raspršivati *pod tlakom* od 8...15 bar pomoću posebnih tlačnih pumpi za sumpor. U peći opremljenoj takvim uređajem za raspršivanje može dnevno izgorjeti do 70 t sumpora.

Za izgaranje manjih količina sumpora primjenjuje se *raspršivanje zrakom*, koji ujedno služi i kao izvor kisika za izgaranje. Zrak struji oko sapnice s rastaljenim sumporom, usisava ga i povlači sa sobom, miješa se s njim i raspršuje ga tijekom vrtložnog strujanja.

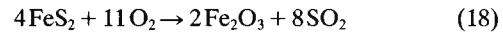
U velikim se postrojenjima sumpor raspršuje *rotacijski*. Rastaljeni sumpor ulazi u rotirajući lonac, na njegovim se stijenkama zbog rotacije talina razdjeljuje u tanki sloj, koji se s ruba lonca centrifugalnom silom raspršuje u struju ulazećeg zraka. Lopaticama za usmjerivanje strujanja mogu se sumporne pare vrlo dobro izmiješati sa zrakom, a plamen dobro centrirati, što povećava ekonomičnost izgaranja. Dnevni kapacitet gorionika s rotirajućim raspršivanjem iznosi do 400 t sumpora.

Nakon izlaska iz peći plinoviti proizvodi izgaranja s temperaturom približno 1000 °C prolaze kroz izmjenjivač topline i hlade se na 420...440 °C. Višak topline služi za pripravu visokotlačne pare, koja se može iskoristiti za taljenje sumpora i zagrijavanje vodova i filtera za njegovo čišćenje, a također i kao sredstvo za zagrijavanje u postrojenju za proizvodnju sulfatne kiseline, ako je ono izravno povezano s peći za izgaranje sumpora.

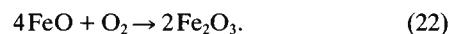
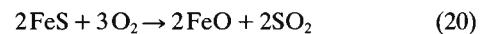
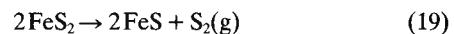
Upotrebom čistih sirovina proizvodi se sumpor(IV)-oksid s vrlo malo primjesa. To mogu biti samo sumpor(VI)-oksid (SO₃) i dušični oksidi. Međutim, ako je potrebno, može se dobiti proizvod izgaranja sumpora s velikim voluminim udjelom sumpor(IV)-okside (18%), a s vrlo malo dušikovih oksida. To se postiže *dvostrukim izgaranjem sumpora*. U prvoj se peći na visokoj temperaturi sumpor spaljuje s manjkom kisika, a u drugoj se plinovi izgaranja, dobro izmiješani s parama još neizgorenog sumpora, spaljuju s dovoljno zraka, ali na nižoj temperaturi (620...650 °C). Tako se izbjegava termičko stvaranje dušičnih oksida, jednom zbog manjka kisika, a drugi put zbog niske temperature.

Prženje sulfidnih ruda. Prženjem sulfidnih kovinskih ruda, tj. zagrijavanjem na visokoj temperaturi uz dovoljan dotok zraka (oksidacijsko prženje), nastaju kovinski oksidi i sumpor(IV)-oksid. Od sulfidnih ruda najviše se u te svrhe upotrebljava pirit, FeS₂. Međutim, sumpor(IV)-oksid je sporedni proizvod prženja mnogih neželjeznih sulfida prilikom njihove preradbe i proizvodnje kovine, u prvom redu za vrijeme proizvodnje bakra iz bakar-sulfida (v. Bakar, TE 1, str. 652), cinka iz sfalerita (v. Cink, TE 3, str. 648), olova iz galenita (v. Olovo, TE 9, str. 595) i nikla iz nikal-sulfida (v. Nikal, TE 9, str. 340).

Prženje pirita. Ukupna reakcija prženja pirita



vrlo je egzotermna (po kilogramu izgorenog sumpora vezanog u piritu oslobada se toplina od 13000 kJ), a rezultat je odvijanja nekoliko uzastopnih i usporednih reakcija:

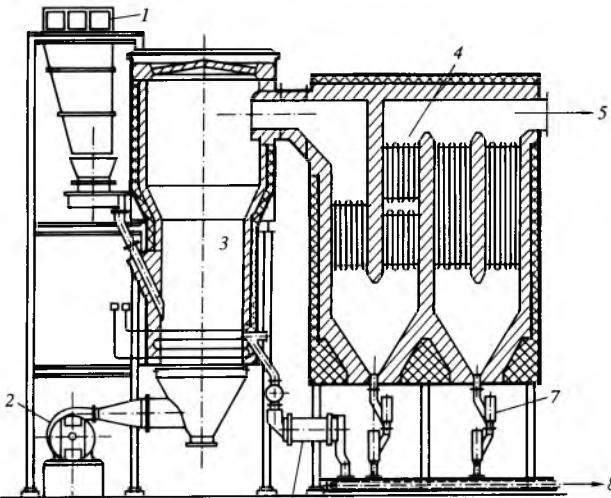


Optimalna temperatura prženja iznosi 850...950 °C, a volumni udio sumpor(IV)-okside u plinovima izgaranja može biti najviše do 16%. Međutim, kako se zbog potpunijeg izgaranja

obično radi s malim suviškom zraka, to je taj udio u praksi obično 13...14%.

Osim željeza i sumpora, piritne rude obično sadrže i primjese bakra, cinka i olova (maseni udjeli od nekoliko postotaka), zatim arsena (i do 10%) te male količine mnogih drugih kovina vezanih u obliku sulfida. Mnoge od tih primjesa skupljaju se u pržencu, ostatku nakon prženja, pa se iz njega mogu dobiti ponovnim prženjem uz dodatak natrij-klorida (klorirajuće prženje) i izluživanjem vodom. Ostatak nakon prženja ponekad se izravno upotrebljava u proizvodnji čelika, samo se tada ruda mora pržiti posebnim postupkom kojim se sprečava nakupljanje arsena u pržencu (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 496).

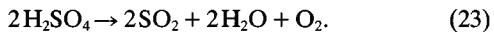
Ranije su se za prženje pirita mnogo upotrebljavale etažne, jamne i rotacijske peći. Danas za to pretežno služe peći za reakcije u fluidiziranom sloju (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 494). U jednoj od takvih peći tvrtke Lurgi (sl. 6) prži se u fluidiziranom sloju visokom 50...70 cm. Reakcijska se zona hlađi vodom. Plinovi izgaranja prolaze kroz izmjenjivač topline i njihova se toplina iskorištava za proizvodnju vodene pare. Po toni izgorenog pirita dobije se približno 1,4 t pare. S plinovima izlazi i velika količina prašine, pa se plinovi čiste prolaskom kroz ciklone i elektrofiltre.



Sl. 6. Prženje pirita u peći s fluidiziranim slojem (tvrtka Lurgi). 1 ubacivanje i doziranje pirita, 2 upuhivanje zraka, 3 reaktor s fluidiziranim slojem, 4 hlađenje plinova izgaranja, 5 odvođenje plinova na čišćenje, 6 ispust prženja, 7 ispust za prašinu, 8 otprema prženja

Preradba otpadne sulfatne kiseline. Kao sirovine za proizvodnju sumpor(IV)-oksida upotrebljavaju se i otpadna sulfatna kiselina i njen mulj. Oni su najčešće znatno onečišćeni organskim tvarima, pa je razgradnja sulfatne kiseline jedini način da se organske tvari sasvim uklone, a da se sumpor regenerira u obliku sumpor(IV)-oksida, koji nakon čišćenja najvećim dijelom služi opet za proizvodnju sulfatne kiseline. Dva su osnovna postupka za razgradnju sulfatne kiseline: termička i reduktivna razgradnja.

Termička je razgradnja u postrojenju s reakcijskom peći, sustavom za hlađenje i uređajem za čišćenje plina (postupak tvrtke Lurgi) prema reakciji



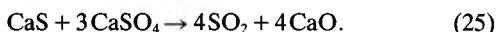
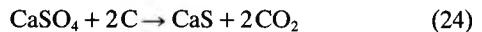
Taj se endotermni proces vodi u oksidirajućoj atmosferi na približno 1000 °C. Najviše energije treba utrošiti na isparivanje kiseline i vode, a nešto manje na termičku razgradnju kiseline. U posljednje se vrijeme taj proces provodi i u pećima za prženje pirita u fluidiziranom sloju, u koji se otpadna sulfatna kiselina izravno uštrcava.

Reduktivna razgradnja provodi se u rotacijskim pećima pri temperaturi 200...600 °C, a služi u prvom redu za preradbu mulja sulfatne kiseline iz rafinerijskih postrojenja za proizvodnju mazivih ulja i kerozina (postupak tvrtke Hechenbleicker). Takav mulj obično sadrži i do 50% organske tvari, pa

se kao reduktivsko sredstvo dodaje ugljen i katranski mulj. Sporedni je proizvod reakcije koks, a glavni proizvod, sumpor(IV)-oksid, onečišćen je ugljik(II)-oksidom, ugljik(IV)-oksidom, vodenom parom i različitim ugljikovodicima, pa se prije dalje upotrebe mora dodatno čistiti.

Razgradnja kalcij-sulfata primjenjuje se također kao jedna od metoda za proizvodnju sumpor(IV)-oksida. Kao sirovine se upotrebljavaju minerali kalcij-sulfata: sadra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i anhidrit (bezvodni CaSO_4) te tzv. otpadna sadra koja ostaje nakon proizvodnje fosfatne kiseline mokrim postupkom (v. *Fosfor*, TE 5, str. 513).

Kalcij-sulfat razgradije se u rotacijskoj peći pri temperaturi 900...1400 °C redukcijom s ugljikom iz koksa (Müller-Kühneov postupak). Pritom se dio kalcij-sulfata prvo reducira u kalcij-sulfid, koji zatim reagira s preostalim dijelom kalcij-sulfata



Pretpostavlja se da to nije reakcija među čvrstim tvarima, nego da, zapravo, reagira intermedijarno stvoreni ugljik(II)-oksid, CO. U reakcijsku se smjesu dodaje i glina, pijesak i željezo-oksid, pa osim glavnog proizvoda, sumpor(IV)-oksid, nastaje i cementni klinker, koji preradbom u portlandski cement djelomično nadoknađuje visoke troškove proizvodnje uzrokovane velikim potroškom energije.

Preradba plinova bogatih sumporovodikom. Industrijski plinovi obogaćeni sumporovodikom nastaju u prvom redu prilikom preradbe fosilnih goriva. Veće količine takvih plinova s većim udjelom sumporovodika potječu iz postrojenja za čišćenje prirodnog plina, iz rafinerija naftne i od rasplinjavanja čvrstih goriva, pa se ugovornom prerađuju u elementarni sumpor prema već opisanom Clausovu postupku. Međutim, manje količine plinova iz koksara te plinova s manjim udjelom sumporovodika ili s nekom komponentom koja smeta provedbi Clausova postupka prerađuju se oksidacijom sumporovodika u sumpor(IV)-oksid. To se ponekad ne radi s namjerom da se sumpor korisno iskoristi, već u prvom redu zato što se takvi plinovi zbog otrovnosti sumporovodika ne smiju ispuštati izravno u atmosferu.

Plinovi obogaćeni sumporovodikom spaljuju se u horizontalnim cilindričnim pećima s viškom zraka prema reakciji (4). Temperatura spaljivanja ovisi o ogrjevnoj moći plinova i udjelu zraka, a leži između 500 i 1000 °C. Često se zbog malog

Tablica 3
EMISIJA SUMPOR(IV)-OKSIDA U EVROPSKIM ZEMLJAMA U 1980.
GOD. (tisuće tona)

Albanija	78
Austrija	318
Belgia	864
Bugarska	1016
Čehoslovačka	3664
Danska	452
Finska	588
Francuska	3314
Grčka	690
Irska	238
Italija	3796
Jugoslavija	1866
Luksemburg	40
Mađarska	1626
Nizozemska	486
Norveška	144
Njemačka DR	4830
Poljska	3482
Portugal	260
Rumunjska	1514
SR Njemačka	3204
SSSR	17176
Španjolska	3758
Svedska	486
Švicarska	134
Turska	994
Velika Britanija	4684
<i>Ukupno</i>	59510

udjela sumporovodika i ostalih gorivih komponenata u plinu ne može njegovim izgaranjem postići temperaturu za potpunu reakciju. Tada se, međutim, u reakcijsku smjesu ne dodaje novo gorivo, jer bi ono povećalo troškove i još više smanjilo udio sumpor(IV)-oksida u reakcijskom proizvodu, nego se naknadno spaljuje uz primjenu prikladnih katalizatora.

Regeneracija iz dimnih plinova. Nakon izgaranja ugljena i nafte koji sadrže sumpor, u dimnim se plinovima nalazi i sumpor(IV)-oksid. Iako je njegov udio relativno malen (0,07% od izgaranja ugljena s 1% sumpora), ukupno proizvedene količine mogu biti vrlo velike (tabl. 3 i 4). Tako, npr., izgaranjem ugljena s 1% sumpora u termoelektrani snage 600 MW nastaje u jednom satu oko $2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ dimnih plinova, a u njima je oko 4 t sumpor(IV)-oksida. Da bi se smanjilo onečišćenje okoliša, u posljednje se vrijeme u mnogim industrijski razvijenim zemljama sumpor(IV)-oksid nastoji iz dimnih plinova ukloniti. Osim prevodenja u kalcij-sulfat, koji se može upotrijebiti u gradevinarstvu, razrađeni su postupci za uklanjanje sumpor(IV)-oksida i njegovo kasnije regeneriranje.

Tablica 4
EMISIJA SUMPOR(IV)-OKSIDA U JUGOSLAVIJI
(tisuće tona)

Izvor emisije	Godina	
	1980.	1984.
Kameni i mrki ugljen	456,6	526,4
Lignit	493,0	707,2
Koks	38,6	47,0
Laki i srednji derivati	32,3	28,9
Loživa ulja	434,2	417,7
Rafinerije nafte	24,3	39,7
Crna metalurgija	179,3	209,0
Obojena metalurgija	184,2	196,2
Prženje pirita i proizvodnja H_2SO_4	10,0	10,0
Proizvodnja celuloze	3,8	4,2
Ostalo	10,0	10,0
<i>Ukupno</i>	1866,3	2196,3

Jedan od tipičnih takvih postupaka (mokri Wellman-Lordov postupak) temelji se na apsorpciji sumpor(IV)-oksida iz dimnih plinova u otopini natrij-sulfita i natrij-hidrogensulfita. Taj se apsorbens kasnije zagrijavanjem regenerira uz otpuštanje koncentriranog sumpor(IV)-oksida.

U suhom postupku (Bergbau-Forschung) dimni se plinovi dovode u kontakt s aktivnim koksom, a od njega se adsorbirani sumpor(IV)-oksid kasnije regenerira zagrijavanjem.

Čišćenje sumpor(IV)-oksida. Sirovi sumpor(IV)-oksid, koji se proizvodi prilikom prženja pirita, preradbe neželjeznih sulfida u kovine i termičke razgradnje otpadne sulfatne kiselina, mora se prije ukapljivanja ili preradbe u sulfatnu kiselinsku temeljito čistiti. To se provodi u više stupnjeva u postrojenju za čišćenje plina. Sirovi plin s približno 50...150 g prašine po 1 m^3 ohladi se na temperaturu 320...400 °C, a zatim se grube čestice prašine i dima uklanjuju u uređaju za suho čišćenje. Plin prvo prolazi kroz ciklon, gdje se uz gubitak tlaka od 5...10 mbar ukloni oko 85...90% čestica prašine, a zatim kroz vrući elektrofiltrar. Na izlasku iz elektrofiltrera u 1 m^3 plina nalazi se još samo 20...200 mg prašine.

Nakon suhog čišćenja plin sadrži još mnoge primjese koje se mogu ukloniti samo mokrim postupkom čišćenja. Zato se plin prvo ohladi na 60...80 °C, pri čemu kondenziraju hlapljive primjese kao što su selen, arsen(III)-oksid i sulfatna kiselina. Plin se zatim dovodi u kontakt s vodom u tornjevima za pranje, pa se navedene kondenzirane primjese najvećim dijelom u njoj otapaju. U vodi djelomično ostaju i plinovite primjese kao klorovodik i fluorovodik. Tako se voda za ispiranje plina obogaćuje otopljenim primjesama i postaje sve kiselića, pa se jedan njen dio povremeno odvodi i nadomješta svježom vodom.

Po izlasku iz tornjeva za pranje plinoviti sumpor(IV)-oksid sadrži previše vodene pare i ne bi se mogao upotrijebiti za proizvodnju sulfatne kiseline kontaktnim postupkom. Stoga

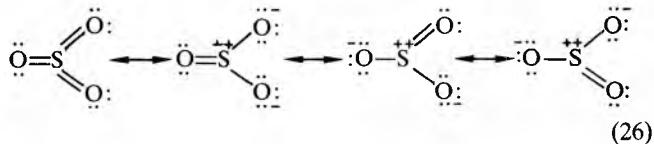
se plin ohladi na još nižu temperaturu (30...40 °C) da bi vodena para što više kondenzirala. Konačno se čisti od ostatka čvrstih i kapljevitih nečistoća prolaskom plina kroz dva mokra elektrofiltrera. Za razliku od ranijih uređaja s elektrodnim pločama, danas su takvi filtri pretežno cjevasti i potpuno od olova, ili djelomično od polimernih materijala.

Upotreba. Osim za proizvodnju sulfatne kiseline, za što se utroši najveći dio proizvedenih količina, sumpor(IV)-oksid se upotrebljava i prilikom preradbe celuloze, nafte i mineralnih ulja, u kemijskoj i farmaceutskoj industriji za dobivanje spojeva i preparata koji sadrže sumpor, kao otapalo i reduksijsko sredstvo, u tekstilnoj industriji kao sredstvo za izbjeljivanje (v. *Bijeljenje, pranje i čišćenje tekstila*, TE 2, str. 36), u prehrambenoj industriji kao konzervans i sterilizator, u pivovarama i vinarijama za regulaciju vrenja i za dimljenje vinskih bačava itd. Ranije se sumpor(IV)-oksid mnogo upotrebljavao kao sredstvo za prijenos topline u hladionicima, ali su ga s tog područja potisnuli freoni.

Sumpor(VI)-oksid

Sumpor(VI)-oksid, sumpor-trioksid, SO_3 , proizvodi se u industriji u golemim količinama oksidacijom sumpor(IV)-oksid-a (reakcija 16) u sklopu postupka za proizvodnju sulfatne kiseline. Vrlo čisti sumpor(VI)-oksid tali se na 16,86 °C, a vrelje mu je na 44,8 °C. U trgovinu dolazi u kapljevitom stanju ili kao *dimeća sulfatna kiselina*. To je *oleum*, otopina sumpor(VI)-oksid-a u sulfatnoj kiselinici (maseni udio sumpor(VI)-oksid-a 25...65%).

Sumpor(VI)-oksid u plinovitom je stanju bezbojan i pretežno se sastoji od planarnih molekula SO_3 . Kako nema dipolnog momenta, to se njegova formula predočuje rezonantnim strukturama, u kojima se nalazi i struktura s tri dvostrukе veze nastala hibridizacijom orbitala s , p i d :



(26)

Monomerne su molekule u ravnoteži sa cikličkim trimernim oblikom molekule, S_3O_9 . Naime, zbog manjka elektrona na sumpornom atomu molekula SO_3 djeluje elektrofilno. Slobođeni kisikov elektronski par može popuniti prazne sumporne orbitale susjedne molekule i tako se molekule mogu povezivati. Na nižim se temperaturama ravnoteža pomiče prema povećanom stvaranju trimera, pa je i čvrsti sumpor(VI)-oksid ravnotežna smjesa koja se u obliku ortoromskega kristala sastoji uglavnom od trimernih molekula S_3O_9 , dok je udio nepovezanih monomernih molekula SO_3 mnogo manji. Takav je čvrsti sumpor(VI)-oksid naziva γ -modifikacijom i stabilan je na sobnoj temperaturi samo ako je vrlo čist, bez ikakvih primjesa. Međutim, već tragovi vode uzrokuju brzu polimerizaciju u lančane makromolekule s nečistoćama kao završnim skupinama na krajevima lanaca (β -modifikacija) i u strukture s lancima međusobno povezanim u slojeve (α -modifikacija). Smatra se da su te dvije modifikacije zapravo spojevi molekula SO_3 i stranih tvari, npr. molekula vode. Kako je sumpor(VI)-oksid vrlo teško pripraviti i čuvati u savršeno čistom stanju, to je on u čvrstom i u kapljevitom stanju skoro uvijek smjesa različitih modifikacija, pa mu i vrijednosti fizikalnih karakteristika dosta variraju. Kapljeviti trgovaci sumpor(VI)-oksid stabilizira se sredstvima za sprečavanje polimerizacije kao što su kloridi bora i titana, neki derivati sulfonskih kiselina, metil-silosan itd.

Sumpor(VI)-oksid se dobro otapa samo u nekim otapalima (kapljeviti sumpor(IV)-oksid, sulfuri-klorid, freoni), dok s drugima kemijski reagira na temperaturama višim od 0 °C, npr. s ugljik(IV)-kloridom i nitrometanom. S vodom reagira vrlo brzo, a, ako je plinovit, i eksplozivno, pa na to treba paziti prilikom transporta i uskladištenja.

Sumpor(VI)-oksid ubraja se među najreaktivnije anorganiske spojeve. U oksido-reduksijskim uvjetima djeluje uvijek

samo kao oksidans, a zbog manjka elektrona na sumpornom atomu, molekule SO_3 među najjačim su Lewisovim kiselinama. Termički se raspada na kisik i sumpor(IV)-oksid, i to potpuno samo na temperaturama višim od 1200°C . U prisutnosti katalizatora, primjerice platine, raspadanje počinje već na 400°C , a potpuno završava na 1000°C .

Danas se tehnički čisti sumpor(VI)-oksida dobiva destilacijom oleuma. U čistom stanju služi u različitim industrijskim sintezama, npr. u organskim reakcijama sulfonacija i u proizvodnji klorsulfonske kiseline, tionil-klorida, amidosulfatne kiseline, dimetil-sulfata, sulfamida itd.

Otrovnost sumpor(VI)-oksiда slična je otrovnosti sulfatne kiseline, u koju prelazi apsorpcijom na sluznicama. Nadražuje sluznicu, kožu i dišne puteve uzrokujući jaki kašalj. U koncentraciji manjoj od 1 mg/m^3 ne može se osjetiti mirisom, ali koncentraciju od 5 mg/m^3 ne podnosi većina ljudi.

Sumporne kiseline s kisikom i njihove soli

Sumpor s kisikom tvori više anorganskih kiselina, i to četiri s formulom H_2SO_n ($n = 2 \dots 5$), sedam s formulom $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$ ($n = 2 \dots 8$), kiseline s formulom $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_3$ i zajedničkim imenom polisulfanmonosulfonske kiseline, te kiseline s formulom $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ i zajedničkim imenom politionske kiseline. Kiseline u kojima je jedan ili više kisikovih atoma zamjenjeno sumpornim atomima, nazivaju se *tiokiselinama*.

Tablica 5
SUMPORNE KISELINE S KISIKOM KAO FORMALNI PRODUKTI REAKCIJE SO_3 I SO_2 S VODOM,
VODIK-PEROKSIDOM, SUMPOROVODIKOM I SULFANIMA

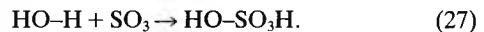
	H_2O	H_2O_2	H_2S	H_2S_n
SO_3	$\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{+ \text{SO}_3} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{SO}_5 \xrightarrow{+ \text{SO}_3} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \xrightarrow{+ \text{SO}_3} \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	$\text{H}_2\text{S}_{n+1}\text{O}_3 \xrightarrow{+ \text{SO}_3} \text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6$
SO_2	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{+ \text{SO}_3} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \\ \downarrow \\ \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{+ \text{SO}_3} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5 \\ \downarrow \\ \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 \end{array}$			

Tablica 5 prikazuje skupinu sumpornih kiselina s kisikom, koje se formalno mogu smatrati produktima reakcije sumpor(IV)-oksiда (SO_2) i sumpor(VI)-oksiда (SO_3) s vodom, vodik-peroksidom, sumporovodikom i sulfanima. Iako je tablica sastavljena na temelju formalne koncepcije, većina označenih reakcija predstavlja sintetske putove za pripravu pojedinih kiselina. Tablica sadrži samo one kiseline koje su poznate bilo u slobodnom stanju, bilo u otopini, odnosno koje tvore soli, a izostavljene su kiseline za koje nije sigurno dokazano da postoje u bilo kojem od navedenih stanja, a to su, npr. H_2SO_2 i $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$. U slobodnom stanju može se izolirati samo šest kiselina: H_2SO_4 , H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ i $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$. Po tehničkoj je važnosti i kemijskoj ulozi sulfatna kiselina, H_2SO_4 , najistaknutija, a tehnički su važni i spojevi koji se formalno mogu smatrati njenim derivatima: monoadid, monofluorid i monoklorid, koji su također jake kiseline, te diklorid sulfatne kiseline. Halogenirani derivati opisuju se u ovom članku u zasebnom poglavljaju.

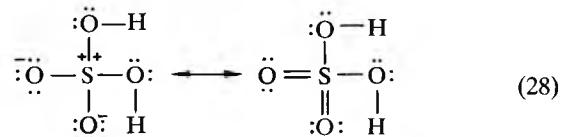
Sulfatna kiselina, sumporna kiselina, H_2SO_4 , već dugo vremena zauzima prvo mjesto na ljestvici proizvoda svjetske kemijske vеleindustrije. Važnost je sulfatne kiseline za gospodarstvo industrijski razvijenih zemalja tako velika da se prosječna godišnja potrošnja sulfatne kiseline po stanovniku uzima kao pouzdan pokazatelj razvijenosti i standarda neke zemlje. To je ne samo najvažniji sumporni spoj nego uopće najvažnija kiselina. Osnovna je njena primjena u proizvodnji velikog mnoštva kemikalija i različitih kemijskih industrijskih proizvoda.

Formalno se može smatrati da se pri nastajanju molekule sulfatne kiseline spaja molekula vode kao Lewisova baza s molekulom sumpor(VI)-oksiда kao Lewisovom kiselinom. Pri tome nastaje kompleks u kojemu se nakon prijelaza protona stabilizira monosulfonska kiselina vode, $\text{HO-SO}_3\text{H}$, tj. sul-

fatna kiselina, H_2SO_4 :



U molekuli sulfatne kiseline sumporni je atom okružen sa četiri atoma kisika. Zbog mogućnosti hibridizacije orbitala s , p i d , sumporni atom može biti i više nego samo tetrakovalen-tan, pa je pri vezanju s drugim atomima moguće odstupanje od pravila okteta. Tako se, osim prema oktetnom pravilu, strukturalna formula sulfatne kiseline može prikazati i s heksakovalentnim sumpornim atomom:



Zbog jakih vodikovih veza postoji snažna asocijacija među molekulama.

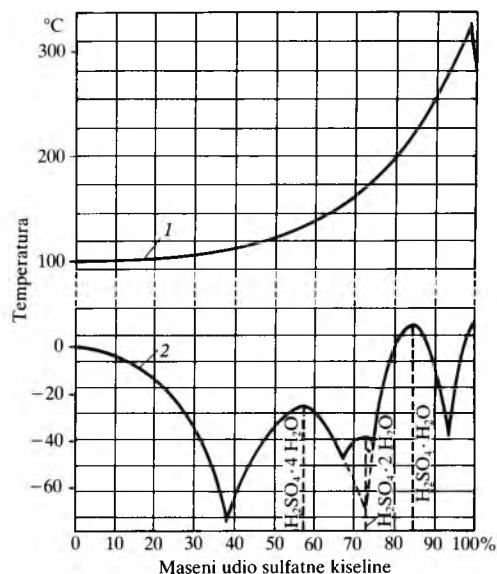
Sulfatna je kiselina u čistom stanju bezbojna kapljevina uljastog izgleda. S vodom se miješa u svim omjerima, pa se i upotrebljava u obliku vodenih otopina različitih koncentracija. Komercijalna sulfatna kiselina koncentrirana je vodena otopina s masenim udjelom od 96% čiste kiseline.

Prilikom miješanja čiste sulfatne kiseline s vodom osloboda se velika količina topline, jer se stvaraju hidrati. Da bi se pri

Tablica 5

miješanju s vodom izbjeglo opasno prskanje sulfatne kiseline zbog lokalnog pregrijavanja, voda se ne smije uljevati u koncentriranu kiselinu, nego valja pažljivo i uz miješanje sulfatnu kiselinu uljevati u vodu.

Vrijednosti fizičkih karakteristika sulfatne kiseline bitno ovise o njenoj koncentraciji. Krivulja ovisnosti tališta o koncentraciji (sl. 7) pokazuje više minimuma i maksimuma uz koncentracije pri kojima se stvaraju pojedini hidrati. Tako



Sl. 7. Ovisnost tališta (1) i tališta (2) vodenih otopina sulfatne kiseline o koncentraciji

se trgovačka sulfatna kiselina, u kojoj maseni udio čiste kiseline u smjesi s vodom, w , iznosi 96%, tali na -15°C , vrlo koncentrirana kiselina ($w = 98\ldots98,5\%$) približno na 0°C , a 100%-tua kiselina na $+10,4^{\circ}\text{C}$.

Zagrijavanje razrijedene sulfatne kiseline na temperaturama višim od 100°C praćeno je na početku samo isparivanjem vode i porastom koncentracije. Kasnije se u pari nalazi sve više sumpor(VI)-oksida, a vrelište raste sve do temperature 339°C (sl. 7). Sulfatna kiselina vrije tada na toj konstantnoj temperaturi kao azeotropna smjesa s masenim udjelom čiste kiseline 98,3%. Para sadrži molekule vode i sulfatne kiseline koja se djelomično raspada na H_2O i SO_3 .

Gustoća sulfatne kiseline raste s porastom koncentracije na konstantnoj temperaturi, a maksimalna je gustoća $1,84 \text{ g/cm}^3$ pri masenom udjelu čiste kiseline od 98%. Pri još višoj koncentraciji gustoća nezнатно opada, pa za 100%-tua kiselina iznosi $1,836 \text{ g/cm}^3$ (15°C). Na temelju jednoznačne ovisnosti gustoće o koncentraciji na određenoj temperaturi, koja vrijedi približno do masenog udjela kiseline od 95%, može se mjeranjem gustoće odrediti koncentracija kiseline. Ranije se koncentracija sulfatne kiseline izražavala Bauméovim (${}^{\circ}\text{Bé}$) stupnjevima, a za preračunavanje u gustoću ρ (g/cm^3) vrijedi izraz

$$\rho = \frac{144,32}{144,32 - {}^{\circ}\text{Bé}}. \quad (29)$$

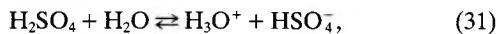
U američkoj znanstvenoj i stručnoj literaturi navedena konstanta u gornjem izrazu ima vrijednost 145.

Kemijska svojstva sulfatne kiseline uzrok su njene velike upotrebe. U tom se smislu sulfatna kiselina ističe svojim kiselinskim, oksidacijskim i dehidratacijskim djelovanjem.

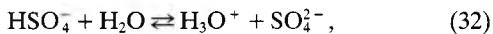
Čista 100%-tua sulfatna kiselina slabo je disocirana na ione:



što se opaža po maloj električnoj provodnosti. Međutim, u vodenim je otopinama sulfatna kiselina jaka diprotomska kiselina. U otopinama srednjih koncentracija prvi je proton potpuno disociiran:



dok je otcjepljenje drugog protiona teže:



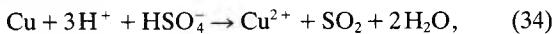
a jače se opaža tek pri većem razrijedenju. Tako i električna provodnost postiže svoj maksimum u razrijedenoj kiselinii pri masenom udjelu kiseline od približno 30%. Zbog togā takva kiselina služi kao elektrolit pri mnogim elektrolizama, među ostalim i za punjenje olovnih akumulatora (v. *Akumulator*, TE 1, str. 48).

U skladu sa svojom disocijacijom sulfatna kiselina stvara dvije vrste soli: hidrogensulfate M^1HSO_4 , i sulfate (normalne sulfate), M_2^1SO_4 (M^1 = atom jednovalentne kovine). Od hidrogensulfata su u čvrstom stanju poznati samo oni od alkalijskih kovina. Normalnih sulfata, međutim, ima veoma mnogo i mnogi su od njih važne industrijske kemikalije. Mogu se dobiti na mnogo načina, primjerice otapanjem kovina u sulfatnoj kiselini, neutralizacijom kovinskih oksida ili lužina, raspadom soli hlapljivih kiselina u reakciji sa sulfatnom kiselinom, reakcijom izmjene i oksidacijom sulfida i sulfita. Većina se sulfata dobro otapa u vodi, osim sulfata olova, zemoalkalijskih elemenata i srebra.

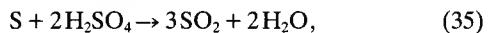
U razrijedenom je stanju sulfatna kiselina slabii oksidans, ali kao jaka kiselina otapa sve neplemenite kovine uz oslobođanje vodika i stvaranje pripadnih soli, npr. cink-sulfata:



Međutim, vruća koncentrirana sulfatna kiselina jako je oksidacijsko sredstvo, pa otapa i plemenitije kovine, npr. bakar:



a reagira i s ugljikom, fosforom i sumporom:

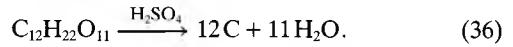


uz istodobnu redukciju svog sumpornog atoma u niže oksidacijsko stanje i oslobođanje sumpor(IV)-oksida.

Interesantne su i tehnički važne reakcije sulfatne kiseline sa željezom i olovom. Razrijedena kiselina lako otapa željezo, ali koncentrirana otopina kiseline, a osobito oleum, uzrokuje pasivizaciju željezne površine i reakcija prestaje, pa se takva otopina može čuvati i transportirati u željeznim posudama. Otopina sulfatne kiseline s masenim udjelom čiste kiseline do najviše 75% otapa olovo samo na površini dok se ne stvari nepropusni sloj netopljivog olovo-sulfata koji sprečava dalju reakciju. Međutim, u jače koncentriranim otopinama, osobito pri zagrijavanju, olovo se otapa, pa se koncentrirana sulfatna kiselina ne može držati u olovnim posudama.

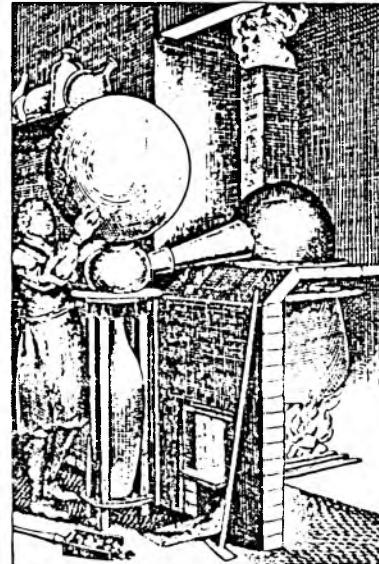
Sulfatna kiselina je najpoznatije nevodenno protonsko otapalo. Visoke je relativne dielektričnosti ($\epsilon_r = 100$ na 25°C) i dobro otapa elektrolite, a slabo neelektrolite. Mnogi su organski spojevi dobro topljivi u sulfatnoj kiselini zahvaljujući njezinu jakom proton-donorskom svojstvu. Tom se prilikom oni protoniraju ili se stvaraju kompleksi s molekulama sulfatne kiseline preko jakih vodikovih veza.

Čista sulfatna kiselina pokazuje izrazitu sklonost da veže vodu. Pri tome, uz oslobođanje topline, nastaju hidrati definiranog sastava: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (talište $+9^{\circ}\text{C}$), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (-39°C), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (-29°C). To je svojstvo toliko jako da sulfatna kiselina oduzima vodu i mnogim organskim spojevima, razgradujući pritom njihove molekule. Tako, npr., škrub i šećer pougljene zbog potpune dehidratacije:



Zbog toga se svojstva sulfatne kiseline upotrebljava kao važno sredstvo za sušenje, posebno plinova, te kao sredstvo za vezanje vode u mnogim organskim sintezama.

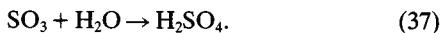
Proizvodnja sulfatne kiseline ubraja se među najstarije industrijski primijenjene proizvodne postupke. Drži se da se sulfatna kiselina, vjerojatno u vrlo malim količinama, dobivala već otrilike $\leftarrow 1000$. godine. U srednjem se vijeku dobivala destilacijom zelene galice (željezo(II)-sulfat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a kasnije, zbog skupe i teško pristupačne galice, spajljivanjem elementarnog sumpora s kalij-nitratom u prisutnosti malih količina vode u velikim staklenim retortama (sl. 8).



Sl. 8. Srednjovjekovni način dobivanja razrijedene sulfatne kiseline u velikim staklenim retortama spajljivanjem sumpora s kalij-nitratom

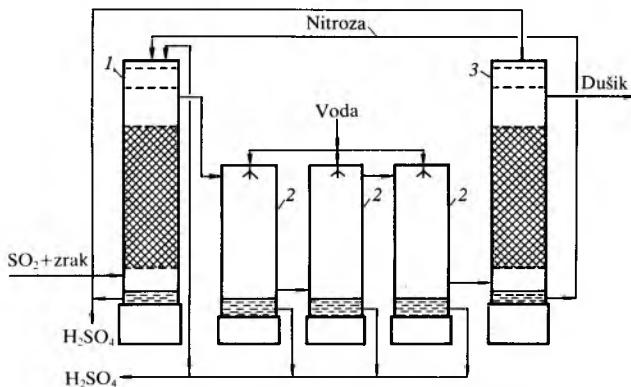
Ni kasniji napredak nije bio brz, iako se, formalno gledajući, dobivanje sulfatne kiseline svodi u principu na otapanje i prividno jednostavnu reakciju sumpor(VI)-oksida

s vodom:



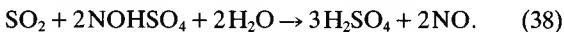
Međutim, čisti sumpor(VI)-oksid reagira s vodom eksplozivno, a plinoviti vrlo polagano. Osim toga, ni izravna oksidacija polaznog spoja, sumpor(IV)-oksida, SO_2 , u SO_3 kisikom iz zraka ne može se tehnički lako provesti. Te su teškoće prevladane 1746, kada je engleski kemičar J. Roebuck razvio postupak u olovnim komorama. To je, nakon mnogih poboljšanja, dugo vremena bio osnovni put za proizvodnju sulfatne kiseline, iako je novi, kontaktni postupak patentiran već 1831, a industrijski primijenjen krajem prošlog vijeka. Danas je postupak s olovnim komorama (i poboljšana metoda s tornjevima) skoro potpuno istisnut modernim i usavršenim kontaktnim postupkom, pa je sada, osim za neke rijetke specijalne svrhe, interesantan još samo s gledišta kemijske teorije i povijesnog razvoja tehnologije i industrijske prakse.

Postupak olovnih komora. Kao sirovina za proizvodnju sulfatne kiseline tim postupkom upotrebljava se sumpor(IV)-oksid, SO_2 , dobiven većinom spaljivanjem sumpora ili prženjem pirita, a kao posrednici pri prijenosu kisika potrebnog za oksidaciju SO_2 u SO_3 i dalje prevođenje u kiselinsluže dušikovi oksidi, ali mehanizam njihova katalitičkog djelovanja nije ni do danas potpuno razjašnjen.



Sl. 9. Proizvodnja sulfatne kiseline postupkom olovnih komora. 1 Gloverov toranj, 2 olovne komore, 3 Gay-Lussacov toranj

Postrojenje se sastoji od nekoliko reakcijskih cijelina (sl. 9). Smjesa sumpor(IV)-oksiда i zraka ugrijana na 400°C uđe u odozdo u $10\cdots 15\text{ m}$ visok toranj s keramičkim punjenjem (Gloverov toranj). S vrha tornja slijeva se nitroza, otopina dušikovih oksida u sulfatnoj kiselini. Prilikom njihova protustrujnog kontakta dio se sumpor(IV)-oksidira u sulfatnu kiselinsku pomoću nitrozil-hidrogensulfata iz nitroze, vjerojatno prema sumarnoj reakciji



Zbog isparivanja i potrošnje vode koncentracija sulfatne kiseline raste i ona istječe iz Gloverova tornja s masenim udjelom čiste kiseline otprilike 80% (Gloverova kiselina). Najveći dio sumpor(IV)-oksiда ne reagira, nego zajedno s ostalim plinovima (O_2 , N_2 , NO), koji su se ohladili na temperaturu 80°C , ulazi u drugi dio postrojenja, u komore obložene olovom, u kojima s vrha štrca fino raspršena voda. U njima se zbiva niz reakcija: oksidacija NO kisikom u NO_2 , stvaranje nitrozil-hidrogensulfata i njegovo ponovno raspadanje na sulfatnu kiselinsku i dušikovu oksidu:



Nastala sulfatna kiselina (komorna kiselina, maseni udio kiseline oko 60%) otjeće s dna komora. Onečišćena je dušikovim i arsenovim oksidima te oksidima različitih kovina. Čistiti se može destilacijom, ali se to izbjegava zbog skupoće, pa se takva kiselina upotrebljava kada te nečistoće ne smetaju, npr. u proizvodnji umjetnih gnojiva.

Plinovi iz olovnih komora uvode se u Gay-Lussacov toranj, u kojemu se s vrha preko keramičkog punjenja slijeva dio sulfatne kiseline dobivene ranije u Gloverovu tornju. U njoj se dušikovi oksidi ponovno otapaju:

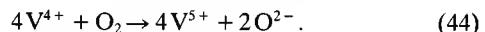
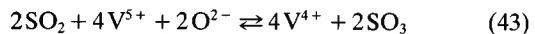


a dobivena otopina (nitroza) odvodi se na vrh Gloverova tornja.

Nedostatak je olovnih komora u tome što je koncentracija sulfatne kiseline koja u njima nastaje malena, a, zbog relativno niske temperature, oksidacija SO_2 u SO_3 spora. Zbog toga su te komore kasnije potpuno napuštene, a postupak se vodio u postrojenju s kombinacijom od više Gloverovih i Gay-Lussacovih tornjeva.

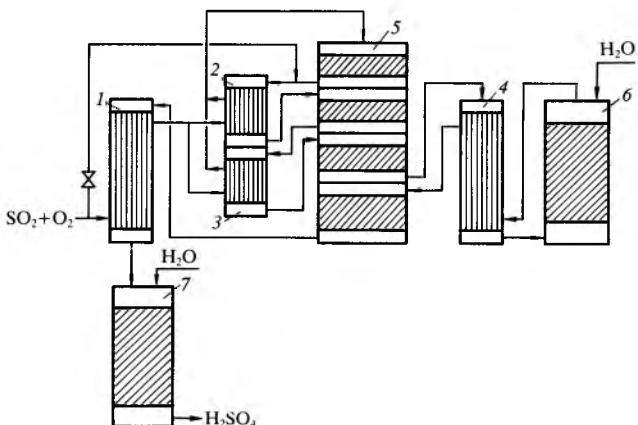
Kontaktni postupak. Osnovna je prednost kontaktnog pred postupkom olovnih komora u tome što se tako može dobiti vrlo koncentrirana sulfatna kiselina i oleum, i što je iskorištenje sumpor(IV)-oksiда vrlo veliko, pa su njegov udio u otpadnim plinovima i onečišćenje atmosfere minimalni.

Sumpor(IV)-oksid, koji se u postrojenje dovodi iz drugih izvora ili se u njemu proizvodi spaljivanjem sumpora, oksidira u sumpor(VI)-oksid posredovanjem katalizatora u kontaktnoj peći (reakcija 16). Ta je reakcija egzotermna, pa se mora voditi na relativno nižim temperaturama (oko 450°C), jer se njena ravnoteža na višoj temperaturi pomiče uljevo, u nepovoljnem smjeru. Prvobitna katalizator bila je platina, i to je bila prva plinska heterogeni katalitički reakciji na čvrstom katalizatoru provedena u industrijskom mjerilu. Međutim, zbog svoje velike osjetljivosti prema nečistoćama u plinovima, platina je kasnije zamijenjena, prvo oksidima željeza, a zatim vanadijevim oksidima. Vanadij(V)-oksid, V_2O_5 , pokazao se do danas kao najbolji katalizator te reakcije. Za razliku od reakcije s platinom kao čvrstim katalizatorom, vjeruje se da je reakcija posredovanjem vanadij(V)-oksiда homogena katalitička reakcija koja se zbiva u talini aktivnih komponenata na vanjskoj i unutrašnjoj površini inertnog čvrstog nosača od dijatomskog zemlje, silika-gela ili zeolita. Prema jednoj od predodžbi mehanizam redoks-reakcije i regeneracije katalizatora bio bi:



Sulfatna se kiselina ne može dobiti izravnom apsorpcijom sumpor(VI)-oksiда u vodi jer je ta reakcija vrlo polagana. Međutim, on se vrlo dobro apsorbira u koncentriranoj sulfatnoj kiselini, pa ta reakcija, uz istodobno razrjeđivanje vodom, služi za konačno dobivanje koncentrirane sulfatne kiseline.

U suvremenim postrojenjima za proizvodnju sulfatne kiseline (sl. 10) primjenjuje se tzv. dvostruko katalizirani kontaktni postupak. Za razliku od jednostavnijih postrojenja, u njima reakcijska plinska smjesa dolazi više puta u kontakt



Sl. 10. Postrojenje za proizvodnju sulfatne kiseline kontaktnim postupkom. 1, 2, 3, 4 izmjenjivači topline, 5 kontaktna peć, 6 meduapsorber, 7 konačni apsorber

s katalizatorom, pa se tako postižu velika iskorištenja i konverzije reaktanata u proekte, što omogućuje da se zadovolje strogi propisi većine zemalja s obzirom na maksimalno dozvoljenu emisiju sumpor(IV)-oksida.

Nakon temeljitog čišćenja plinova od prašine i katalitičkih otrova pomoću elektrofiltrata, ispiranjem vodom i sušenjem, te nakon prolaska kroz izmjenjivač topline reakcijski plinovi (sumpor(IV)-oksid i kisik) ulaze u kontaktnu peć. Peć je podijeljena na više odjeljaka i u svakom se nalazi sloj katalizatora (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 503, sl. 53). U prvoj oksidaciji oko 60% sumpor(IV)-oksid-a prijeđe u sumpor(VI)-oksid, a temperatura plinske smjese poraste na 600...620 °C. Nakon hlađenja u izmjenjivaču topline na približno 450 °C smjesa prolazi kroz novi sloj katalizatora još dvaput, a zatim se uvodi u međuapsorber, gdje se glavnina nastalog sumpor(VI)-oksid-a apsorbira u koncentriranoj otopini sulfatne kiseline. Temperatura preostale plinske smjese snizi se tom prilikom na 70...80 °C, pa se ona ponovno zagrije i provodi još jednom kroz kontaktну peć. U nekim se izvedbama međuapsorpcija zbiva nakon prva dva prolaska kroz peć, nakon čega se smjesa provodi kroz peć još dvaput.

Nakon izlaska iz kontaktne peći plinska se smjesa u izmjenjivaču topline ohlađi na temperaturu 180...200 °C i uvodi u konačni apsorber. U njemu se sumpor(IV)-oksid, stvoren u kontaktnoj peći nakon međuapsorpcije, također apsorbira u koncentriranoj otopini sulfatne kiseline, a preostali se plinovi preko peći za izgaranje ispuštaju u atmosferu. U konačnom se apsorberu apsorpcija može voditi tako da se proizvodi oleum. Međutim, ako treba proizvoditi sulfatnu kiselinu, tada se, istodobno s apsorpcijom sumpor(VI)-oksid-a, u kiselinu stalno dodaje i voda, kako bi se koncentracija kiseline održala stalnom. Ta je koncentracija takva da maseni udio čiste sulfatne kiseline iznosi 98,3%, a to je sastav azeotropne smjese koji omogućuje najlakšu i najbržu apsorpciju sumpor(VI)-oksid-a. Konačno je iskorištenje sumpor(IV)-oksid-a 99,5...99,7%, pa se početni volumen udio sumpor(IV)-oksid-a od 10% u reakcijskoj smjesi sa zrakom smanji u plinskoj smjesi koja se ispušta u atmosferu na 350...590 dijelova na milijun.

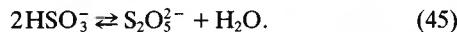
Upotreba sulfatne kiseline. Sulfatna se kiselina primjenjuje u najrazličitije svrhe i gotovo da nema industrijske grane u kojoj se ona ne upotrebljava. Najveći se njen dio troši u proizvodnji umjetnih gnojiva, za dobivanje fosfatne kiseline i superfosfata. Drugi je važan potrošač organskokemijska, odnosno petrokemijska industrija. Sulfatna je kiselina pomični reagens u mnogim sintezama i reakcijama, npr. u nitriranju, sulfonaciji, pripravljanju međuproizvoda u proizvodnji boja i sintetskih materijala. Vrlo je važna njenja upotreba u obradbi naftnih destilata. U anorganskoj kemijskoj industriji služi u proizvodnji kloridne i fluoridne kiseline, te pigmenata od titan(IV)-oksid-a. Isto je tako važna njenja upotreba u tekstilnoj, kožarskoj, prehrambenoj i papirnoj industriji, u pripravi elektrolitskih kupelji za dobivanje i obradbu kovina, kao elektrolita u automobilskom akumulatoru itd.

Fiziološko djelovanje. Već u malim koncentracijama sulfatna kiselina nadražuje sluznicu, oči i kožu. U većoj koncentraciji na koži ili u probavnom traktu razara tkivo, prodire u njega sve dublje i uzrokuje teške rane, pa je po tome opasnija od nitratne kiseline koja stvara zaštitni sloj. Pare i magla sulfatne kiseline pri dužem udisanju rezultiraju upalom dišnih putova i teškim oštećenjem pluća. Pri koncentraciji od 4 g/m³ disanje više nije moguće.

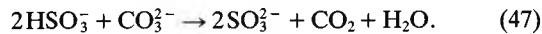
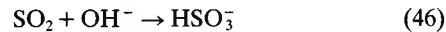
Sulfitna kiselina, sumporasta kiselina, H₂SO₃. Otapanjem sumpor(IV)-oksid-a, SO₂, u vodi može se formalno pretpostaviti da voda reagira kao Lewisova baza, a SO₂ kao Lewisova kiselina, dajući, nakon prijelaza protona, monosulfinsku kiselinu vode, HO-SO₂H, tj. H₂SO₃. Međutim, sulfitna kiselina nije dokazana niti u čistom stanju niti u otopini. Smatra se da se nakon otapanja sumpor(IV)-oksid-a u vodi stvara otopina vrlo složenog sastava, u kojoj prevladavaju fizikalno otopljene i slabo hidratizirane molekule SO₂, a osim

iona H₃O⁺ dokazane su u vrlo niskim koncentracijama kemijske vrste S₂O₅²⁻, HSO₃⁻ i SO₃²⁻. Po tradiciji se takva otopina i dalje zove sulfitnom kiselinom.

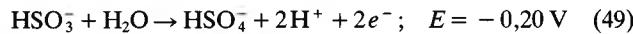
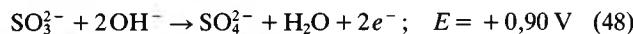
Sulfitna kiselina kao dvobazična kiselina daje disocijacijom hidrogensulfitne ione, HSO₃⁻, i sulfitne ione SO₃²⁻. Hidrogensulfiti su poznati samo u vodenoj otopini i ne mogu se izolirati kao čvrste soli, jer u većim koncentracijama prelaze u disulfite:



Sulfiti (normalni sulfiti) postoje kao čvrste soli, M₂SO₃ (M⁺ = atom jednovalentne kovine). U vodi su topljivi samo sulfiti alkalijskih kovina. Sulfiti se najlakše pripravljaju uvođenjem sumpor(IV)-oksid-a u lužine. U otopini tada prvo nastanu hidrogensulfiti, a oni se zatim reakcijom s karbonatom prevode u sulfite:



Najvažnije je svojstvo otopina sumpor(IV)-oksid-a i općenito hidrogensulfita i sulfita, osobito u alkalnoj otopini, njihovo reduksijsko djelovanje, pri čemu sulfiti prelaze u sulfate:



I kisik iz zraka može oksidirati sulfite u sulfate, pa sulfitne otopine nisu postojane. Oksidacijsko djelovanje sulfita, pri čemu se oni reduciraju u elementarni sumpor ili sumporovodik, mnogo je slabije.

Natrij-sulfit, Na₂SO₃, u tehničkom je pogledu svakako najvažniji među sulfitimima, a proizvodi se uvođenjem sumpor(IV)-oksid-a u natrijevu lužinu i reakcijom s natrij-karbonatom (reakcije 46 i 47). Upotrebljava se kao reduksijsko sredstvo za bijeljenje u tekstilnoj i industriji papira, zatim za obradbu kotlovske vode, u fotoindustriji kao sastavni dio razvijača, a u prehrambenoj industriji za konzerviranje hrane. Polazna je sirovina za proizvodnju natrij-tiosulfata.

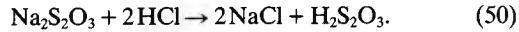
Kalcij-hidrogensulfit, Ca(HSO₃)₂, ne postoji u čvrstom stanju. Njegova se vodena otopina pripravlja uvođenjem sumpor(IV)-oksid-a u suspenziju kalcij-hidroksida u vodi. Kalcij-hidrogensulfit dobro otapa lignin koji u drvu čvrsto veže celulozna vlakna. Zbog tog se svojstva upotrebljava za dobivanje sulfitne celuloze iz drveta, jer otapanjem lignina oslobađa celulozna vlakna od kojih se pravi papir.

Disulfitna kiselina, H₂S₂O₅, nije poznata ni u čistom stanju ni u otopini, pa ni njena struktura nije dobro poznata. Njene se soli pripravljaju koncentriranjem otopina sulfita (reakcija 45).

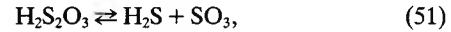
Natrij-disulfit, Na₂S₂O₅, pripravlja se uvođenjem sumpor(IV)-oksid-a u natrijevu lužinu i taloženjem iz zasićene otopine natrij-hidrogensulfita. Natrij-disulfit ima sličnu primjenu kao i natrij-sulfit: za obradbu otpadnih voda, kao zaštita protiv oksidacije u fotoindustriji, a primjenjuje se i u tekstilnoj, kožarskoj, prehrambenoj i papirnoj industriji.

Kalij-disulfit, K₂S₂O₅, pripravlja se na jednak način kao i natrij-disulfit. Najvažnija mu je primjena u vinarstvu, gdje služi za suzbijanje štetnih gljivica iz vinove loze nakon berbe grožda i pri obradbi mošta i vina.

Tiosulfatna kiselina, H₂S₂O₃. Iako su soli te kiseline poznate već gotovo 300 godina, slobodna je kiselina tek nedavno pripravljena u eteru na temperaturi –78 °C iz natrij-tiosulfata i klorovodika u prisutnosti katalitičkih količina vode:

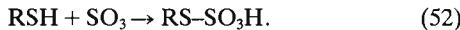


Na višoj temperaturi, ali još uvijek nižoj od 0 °C, tiosulfatna se kiselina raspada analogno raspodu sulfatne kiseline



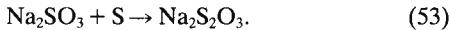
a može se pripraviti u bezvodnom eteru na –78 °C prema povratnoj reakciji (51). Reakcija je kvantitativna, i to je

važan novi sintetski put za pripravu slobodnih alkilnih ili arilnih tiosulfonskih kiselina:

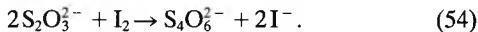


Poznate su samo normalne soli tiosulfatne kiseline. One sadrže tiosulfatni anion, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, koji je strukturno jednak sulfatnom ionu, SO_4^{2-} . U njemu su, dakle, tri kisikova i jedan sumporni atom neposredno vezani na središnji sumporni atom, pa se formalno smatra da je oksidacijski broj središnjeg sumpornog atoma +6, kao i u svim sulfatima, a drugom je sumpornom atomu oksidacijski broj -2, kao i kisikovim atomima.

Opći način priprave normalnih tiosulfata sastoji se u reakciji sulfitne soli nekog metala, npr. natrij-sulfita, s elementarnim sumporom:



To je, zapravo samo sumarni prikaz čitavog niza međureakcija koje počinju nukleofilnim napadom hidrogensulfitnog aniona, HSO_3^- , na molekulu ciklooktasumpora. Većina tiosulfata dobro je topljiva u vodi, osim tiosulfata olova, srebra, barija i jednovalentnog talija. Tiosulfatni anion tvori mnoge kompleksne s prijelaznim kovinama i dobro je reduksijsko sredstvo. Najpoznatija redoks-reakcija tiosulfata vjerojatno je oksidacija u tetratrationatni anion uz istodobnu redukciju joda, što je osnova mnogih titrimetrijskih kvantitativnih određivanja oksidirajućih tvari u jodometriji (v. *Kemijska analiza*, TE 7, str. 43):



U prisutnosti jačeg oksidacijskog sredstva tiosulfat prelazi u sulfat, a pri tome može reducirati klor u kloride. Na toj se reakciji temelji djelovanje tiosulfata kao tzv. antiklora prilikom bijeljenja tekstila, kada je potrebno odstraniti suvišni klor:



Natrij-tiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, poznat je u čistom stanju i u obliku hidrata. Raspada se stajanjem na suhom zraku na temperaturi višoj od 33 °C, a na 48 °C kristali se otapaju u vlastitoj kristalnoj vodi. Vodena otopina tiosulfata stabilna je mjesecima u tami uz isključenje zraka. Dodatkom kiseline iz otopine se izlučuje sumpor.

Oko 90% proizvedenog natrij-tiosulfata troši se u fotografskoj industriji pri fiksiranju, u kojem se neraspadnuti srebro-bromid iz fotografске emulzije prevodi u topljivi tiosulfatni kompleks srebra (v. *Fotografija*, TE 5, str. 550). Osim toga, natrij-tiosulfat se upotrebljava za bijeljenje, za čišćenje otpadnih voda, redukciju dikromata u kožarstvu i za preradbu ruda koje sadrže srebro, jer se nakon kloriranja srebro-klorid otapa tiosulfatom.

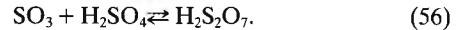
Amonij-tiosulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, kristalizira samo kao bezvodna sol, koja na 150 °C sublimira uz djelomično raspadanje na amonij-sulfat, sumpor, amonijak i sumporovodik. Upotrebljava se kao sredstvo za fiksiranje u fotografiji, a zbog svojih prednosti (kraće vrijeme fiksiranja i ispiranja, bolje iskoristenje kupelji za fiksiranje) sve više potiskuje natrij-tiosulfat s tog područja primjene.

Natrij-ditionit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, najvažnija je sol nepostojane ditionitne kiseline, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, a odlikuje se jakim reduktivnim djelovanjem. Dihidrat je osjetljiv na kisik iz zraka, dok je bezvodna sol postojana, a oba su oblika topljiva u vodi. Upotrebljava se kao sredstvo za bijeljenje u mnogim industrijskim granama, pa i u prehrambenoj industriji za bijeljenje živežnih namirnica. U tekstilnoj i papirnoj industriji nalazi se u sastavu kompleksa koji služe kao optička bjelila.

Perokso-sulfatne kiseline. Prilikom dobivanja vodik-peroksida anodnom oksidacijom sulfatne kiseline, što se danas sve više napušta zbog skupe električne struje, kao međuproizvod reakcije nastaje **perokso-disulfatna kiselina**, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (struktura: $\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$), a njenom hidrolizom **perokso-sulfatna**

kiselina, H_2SO_5 ($\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$). Obje su kiseline čvrste, kristalne tvari, a upotrebljavaju se kao jaka oksidacijska sredstva.

Disulfatna kiselina, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, simetrične je strukture $\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, a poznata je samo u oleumu, u kojem nastaje reakcijom sumpor(VI)-oksida sa sulfatnom kiselinom



To je kristalna tvar s talištem 35 °C, a upotrebljava se kao reagens za sulfoniranje.

Amidosulfatna kiselina (sulfamidna, sulfaminska kiselina), $\text{NH}_3\text{SO}_3\text{H}$, postojana je i jaka kiselina s talištem pri 205 °C. Slabo se otapa u vodi, a zagrijavanjem na temperaturu višu od tališta raspada se na SO_2 , SO_3 , H_2O , NH_3 i N_2 . S oksidansima se amidosulfatna kiselina oksidira u sulfatnu kiselinu, a njene soli, sulfamati, odlikuju se dobrom topljivošću u vodi. Amidosulfatna se kiselina proizvodi na dva načina. Jednom se polazi od mokraćevine, sumpor(VI)-oksida i sulfatne kiseline, a drugi je put reakcija amonijaka i sumpor(VI)-oksida u plinovitoj ili kapljivoj fazi.

Amidosulfatna kiselina jaka je poput drugih anorganskih kiselina i soli su joj dobro topljive u vodi, a njena je prednost što nije korozivna. Zbog toga je vrlo prikladna za čišćenje kotlova i postrojenja u mljekarama, pivovarama, šećeranama i industriji papira. Osim toga, primjenjuje se u različitim sintezama, pripravi sredstava za pranje, kao sredstvo za mešanje u industriji papira i celuloze, za impregniranje papira protiv zapaljivosti, pripravu elektrolitičkih kupelji itd.

Halogenirani sumporni spojevi

U halogenirane anorganske sumporne spojeve ubrajaju se jednostavni halogenidi (spojevi sumpora i halogenog elemenata) i halogenidi sumpornih kiselina s kisikom. Sve su to spojevi s fluorom ili klorom, od kojih su neki i tehnički važni i opisuju se u ovom poglavljju. Sumporni spojevi s bromom vrlo su nestabilni, a s jodom skoro i nisu poznati.

Sumpor(IV)-fluorid, sumpor-tetrafluorid, SF_4 , može se dobiti neposrednom reakcijom sumpora i fluora, ali je tehnički povoljnija sinteza u acetonitrilu kao otapalu:



Vrlo je reaktiv i brzo se raspada u prisutnosti vlage. Upotrebljava se kao odlično sredstvo za fluoriranje, tj. uvođenje fluora u mnoge organske i anorganske spojeve.

Sumpor(VI)-fluorid, sumpor-heksafluorid, SF_6 , tehnički je najvažniji fluorid sumpora (v. *Fluor*, TE 5, str. 500).

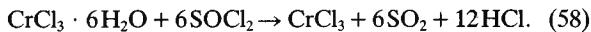
Fluorosulfatna kiselina, HSO_3F , jedna je od najjačih poznatih jednostavnih kiselina. Dobiva se reakcijom suhog fluorovodika sa sumpor(VI)-oksidom, zatim reakcijom anorganskih fluorida NH_4F ili KF s oleumom ili s klorosulfatnom kiselinom. To je bezbojna, dimeća kapljlevina koja otapa sumpor, olovu, živu i kositar, a na povišenoj temperaturi reagira s gumom i drvom.

Glavna je primjena fluorosulfatne kiseline u reakcijama fluoriranja. Osim toga, poznato je njeno katalitičko djelovanje, pa se upotrebljava u mnogim reakcijama kao što su alkilacija, acilacija, polimerizacija, hidrofluoriranje, izomerizacija ugljikovodika, sinteza supstituiranih piridina i derivata aromatskih perfluorokiselina, te u nekim reakcijama kondenzacije.

Sumpor(I)-klorid, S_2Cl_2 , narančasta je i uljasta kapljlevina neugodna bockavog mirisa, koju je još 1809. upoznao H. Davy. Dobiva se neposredno iz elemenata provođenjem klorova rastaljenog sumpora. Služi kao sredstvo za kloriranje, a s poliolima tvori aditive za pripravu maziva. Dobro otapa sumpor i takva se otopina s masenim udjelom sumpora od 67% upotrebljava za hladnu vulkanizaciju.

Tionil-klorid, SOCl_2 , bezbojna je i dimeća kapljlevina nadražujućeg bockavog mirisa. Dobiva se reakcijom sumpornih oksida s klorom i sumpornim kloridima u plinovitoj fazi na aktivnom ugljenu. Vrlo je reaktiv, pa se mnogo upotrebljava za kloriranje i oksidaciju, jer se na temperaturi višoj od vrelista (78 °C) raspada na S_2Cl_2 , SO_2 i Cl_2 . Burno

reagira s vodom, pa služi za pripravu bezvodnih kovinskih halogenida iz njihovih hidrata, kao npr. za pripravu bezvodnog krom(III)-klorida



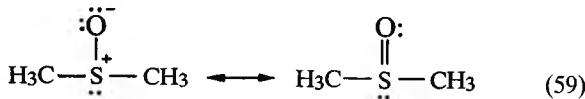
Tionil-klorid se u kompleksu s fosfogenom primjenjuje kao odličan inhibitor polimerizacije sumpor(VI)-oksida, a u posljednje se vrijeme upotrebljava kao bezvodni elektrolit u galvanskim člancima.

Sulfuril-klorid, SO_2Cl_2 , diklorid je sulfatne kiseline. Industrijski se dobiva katalitičkom reakcijom sumpor(IV)-oksida s elementarnim klorom. To je bistra, bezbojna do slabo žuta kapljevina (vrelište 69°C), koja se već na sobnoj temperaturi u prisutnosti katalizatora (npr. AlCl_3) lako raspada na SO_2 i Cl_2 . Na tom se raspadu temelji njen kemijsko djelovanje i upotreba. Sulfuril-klorid je dobro sredstvo za selektivno kloriranje ugljikovodika, posebno za uvođenje klorja u bočne lance aromatskih spojeva, što se često primjenjuje u pripravi meduproizvoda industrije lijekova, bojila, sredstava za zaštitu bilja itd.

Klorosulfatna kiselina, HSO_3Cl , kapljevina je s vrelištem 151°C . Pripravlja se tehnički reakcijom sumpor(VI)-oksida i klorovodika. Njena je jakost otprilike jednaka onoj od dimeće sulfatne kiseline, a upotrebljava se kao snažno sredstvo za kloriranje i za sulfuriranje te kao akceptor vode.

ORGANSKI SPOJEVI

Sumporni organski spojevi vrlo su brojni. Neki od njih analogni su kisikovim spojevima, od kojih se razlikuju po tome što je kisikov atom zamijenjen sumpornim (tioli, sulfidi). Poznati su i mnogi sumporni heterociklički spojevi, a neobično su važni i spojevi u kojima u stvaranju veze sudjeluju elektroni koji su inače u normalnoj elektronskoj konfiguraciji *M-ljuske* nehibridizirani, tj. u parovima. To su organski sumporni spojevi s kisikom (sulfoksidi, sulfoni, sulfinska i sulfonska kiselina i njihovi derivati). Molekule tih spojeva prikazuju se rezonantnim strukturama, u kojima se, osim strukture prema oktetnom pravilu, nalazi i struktura s dvostrukim vezama, kao, npr., u prikazu molekule dimetil-sulfoksoida:



Takvo odstupanje od oktetnog pravila, koje prepostavlja postojanje pentakovalentnog i heksakovalentnog sumpornog atoma, moguće je zbog toga što sumporu stoje na raspolažanju i *d*-orbitale iste kvantne razine, pa se veća valencija postiže hibridizacijom orbitala *s*, *p* i *d*.

Organosumporni spojevi upotrebljavaju se u mnogim privrednim granama i različitim područjima ljudske djelatnosti, među kojima je najvažnija njihova primjena u obliku lijekova, bojila i pesticida, te u proizvodnji detergenata, gume i polimernih materijala.

Tioli

Tioli su sumporni analogoni alkohola s općom formulom $\text{R}-\text{SH}$. Stariji naziv za tiole, merkaptani, potječe od latinskog, a ističe njihovu sposobnost da sa živom tvore soli. Taj se naziv danas napušta, a prefiks merkasto-zadržan je jedino kao ime nesupstituirane skupine $-\text{SH}$ (merkasto-skupina).

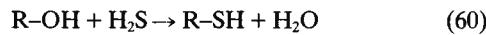
Alifatski tioli ($\text{R} = \text{alkilna skupina}$) nazivaju se i tioalkoholi, a imena pojedinih alifatskih tiola tvore se dodavanjem sufiksa -tiol na ime osnovnog spoja (npr. metantiol). Alifatski su tioli na sobnoj temperaturi bezbojne do slabo žučkaste tvari (kapljevine, osim plinovitog metantiola) poznate po neugodnom mirisu koji se smanjuje s porastom molekulne mase pojedinih tiolnih homologa. Vrelišta alifatskih tiola s $1\cdots 4$ atoma ugljika u molekuli niža su od vrelišta odgovarajućih alifatskih alkohola, jer su, zbog manje elektronegativnosti sumpornog atoma u usporedbi s kisikovim, slabije i vodikove

veze tiola. Međutim, s povećavanjem molekulne mase opada važnost vodikovih veza, pa vrelišta tiola postaju viša od vrelišta alkohola. Tioli se slabo otapaju u vodi, a dobro u alkoholu, eteru i ugljikovodicima. Metantiol, etantiol, propantiol i butantiol stvaraju azeotropne smjese sa zasićenim ugljikovodicima, alkoholima, eterom i acetonom.

Tioli pokazuju veću kiselost od odgovarajućih alkohola. S kovinama tvore soli dobro topljive u vodi i razrijeđenim lužinama. Povećavanjem molekulne mase topljivost se naglo smanjuje. Odlikuju se lakom oksidacijom u disulfide, što je važno prilikom preradbe nafte i u nekim biološkim procesima aminokiseline koje sadrže sumpor. Tioli se mogu oksidirati u disulfide mnogim oksidansima, od kojih su u industriji najvažniji kisik (zrak) i vodik-peroksid. Tako se pri temperaturi od 120°C natrij-tioli zrakom oksidiraju u sulfinate. Koncentrirana nitratna kiselina oksidira tiole u sulfonske kiseline.

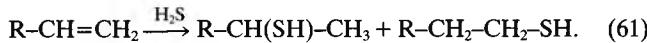
Uvodjenjem klorja u otopinu tiola u halogeniranim ugljikovodicima kao otapalima dobivaju se kloridi sulfonskih kiselina. Tioli pokazuju i jako svojstvo nukleofilnosti. Ono se očituje u supstitucijskim i adicijskim reakcijama, u kojima obično nastaju sulfidi. Tako su iz aldehida i ketona dobiveni tioacetali, a reakcija tiola s ugljik(IV)-sulfidom u natrijskoj lužini vodi do natrij-tiokarbonata.

Od mnogih kemijskih reakcija kojima nastaju alifatski tioli, u industrijskoj se proizvodnji primjenjuju uglavnom samo dvije. Reakcija alkohola sa sumporovodikom u velikom suvišku:



provodi se kontinuirano pri $250\cdots 350^\circ\text{C}$ u plinovitoj fazi, a kao katalizator služi aluminij-oksid. Tom se metodom najviše dobiva metantiol, a može se primijeniti i za dobivanje etantiola i propantiola te sekundarnih alkantiola.

Za sintezu viših tiola primjenjuje se u industriji adicija sumporovodika na alkene. Brže reagiraju alkeni s razgranatim lancem. Nedostatak je te metode istodobno stvaranje sulfida, što se izbjegava velikim suviškom sumporovodika prema alkenima ($3\cdots 10$ puta). Od nesimetričnih alkena mogu nastati dva izomerna tiola:



Prednost u stvaranju jednog od izomera postiže se upotrebom prikladnog katalizatora. Za stvaranje izomera s merkasto-skupinom na primarnom ugljikovatomu osobito je povoljno djelovanje ultraljubičastog zračenja valnih duljina kraćih od 300 nm .

Metantiol, CH_3SH , bezbojan je, zapaljiv i otrovan plin vrlo neugodnog mirisa. Tali se pri -121°C , vri pri $6,8^\circ\text{C}$, a gustoća mu je $0,866\text{ g/cm}^3$. Netopljiv je u vodi, a topljiv u alkoholu, eteru i ugljikovodicima. Dobiva se od metanola i sumporovodika u plinovitoj fazi pri $340\cdots 350^\circ\text{C}$ uz aluminij-oksid kao katalizator.

Metantiol se upotrebljava za sintezu aminokiseline metionina, koja služi kao dodatak stočnoj hrani. U tu se svrhu godišnje troši oko 40 000 tona metantiola i ta potrošnja stalno raste. Manje količine služe za odoriranje plinova, za usporavanje polimerizacije butadiena, stirena i izoprena, za stabilizaciju poli(vinil-klorida) i za sintezu sredstava za suzbijanje biljnih štetočina.

Etantiol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$, kapljevina je neugodnog mirisa i lako zapaljiva (talište joj je -144°C , vrelište 35°C , a gustoća $0,839\text{ g/cm}^3$). Slabo se otapa u vodi, a dobro u alkoholu, eteru i razrijeđenim lužinama alkalijskih kovina. Proizvodi se od etanola ili etena prema navedenim metodama. Glavni je potrošač etantiola industrija insekticida i herbicida. Etantiol služi i za odoriranje gorivog plina.

Tercijarni dodecilmerkaptan smjesa je izomernih tiola empirijske formule $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$. To je bezbojna kapljevina neugodna mirisa, teško zapaljiva, netopljiva u vodi, a slabo topljiva u organskim otapalima. Pripravlja se od sumporovodika i nezasićenih ugljikovodika (s pretežnim udjelom

2,2,4,6,6-pentametil-3-heptena) u prisutnosti bor(III)-fluorida ili aluminij-oksida kao katalizatora.

Terciarni dodecilmerkaptan je uz metantiol i etantiol najvažniji alifatski tiol u tehničkom pogledu. Najviše se primjenjuje kao usmjerivač i regulator mnogih procesa polimerizacije u proizvodnji umjetnog kaučuka i drugih polimernih materijala. Osim toga, upotrebljava se u pripravi međuproizvoda za sintezu aditiva za maziva ulja, zatim u pripravi antikorozivnih tvari i flotacijskih sredstava.

Tioglikolna (merkaptooctena) kiselina, HSCH_2COOH , bezbojna je i bistra kapljevina karakterističnog mirisa, s talištem $-16,5^{\circ}\text{C}$, a vreljštem $79\text{--}80^{\circ}\text{C}$. Miješa se s vodom i organskim otapalima, ali ne s alifatskim ugljikovodicima. U kemijskim reakcijama tioglikolna kiselina sudjeluje s dvije funkcionalne skupine, karboksilnom i merkapto-skupinom, pa može stvarati soli, estere, tioetere, amide, anilide itd. Na zraku se oksidira u ditioglikolnu kiselinu uz katalitičko djelovanje soli teških kovina, pa zbog toga prilikom industrijskog dobivanja, transporta i skladištenja ne smije doći u dodir s bakrom, željezom ili mangansom. Najveće količine tioglikolne kiseline proizvode se reakcijom kloroctene kiseline ili njene soli s natrij-hidrogensulfitem ili kalij-hidrogensulfitem.

Tioglikolna kiselina najviše se upotrebljava u kozmetici kose i kao ester u industriji umjetnih vlakana. Njena amonijska sol sastavni je dio sredstava za hladno trajno kovrčanje kose. Kalcijска sol služi u kozmetici kao depilator, a natrijska sol u pripravi hraničivih podloga. Aromatski su derivati tioglikolne kiseline međuproizvodi u sintezi različitih bojila, a njeni se esteri primjenjuju kao stabilizatori i regulatori polimerizacijskih procesa.

Aromatski tioli su kapljevine ili krutine vrlo neugodnog mirisa, uz iznimke kao što je bezmirisni pentaklortofenol. Najjednostavniji je predstavnik aromatskih fenola *tiofenol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, sumporni spoj analogan fenolu (talište $-14,8^{\circ}\text{C}$, vreljšte $169,14^{\circ}\text{C}$, gustoća $1,076 \text{ g/cm}^3$). Ti su spojevi netopljivi u vodi, a otapaju se u toluenu, eteru i alkoholu. Pokazuju veću kiselost od fenola. Na zraku se oksidiraju u disulfide. Pripravljaju se zamjenom halogenog elementa, vezanog uz benzensku jezgru, merkapto-skupinom u reakciji sa sumporovodikom. Mogu se dobiti i redukcijom sulfonil-klorida, sulfinata i disulfida.

Aromatski su tioli mnogo manje važni od alifatskih. Upotrebljavaju se uglavnom kao fungicidi i kao sredstva za regulaciju polimerizacije, a dodaju se i mazivim uljima. Neki su od njih međuproizvodi u sintezi bojila, lijekova i insekticida.

Sulfidi

Među organske sulfide ubrajaju se monosulfidi opće formule $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$, disulfidi $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}'$ i polisulfidi $\text{R}-\text{S}_n-\text{R}'$. **Alifatski sulfidi** česti su u prirodi, uglavnom u biljkama (luk, češnjak). Većinom su to bezbojne ili slabo žučkaste kapljevine neugodna mirisa. Alkil-monosulfidi, nazvani i *tioeterima*, slabo su bazičnog karaktera, pa reagiraju s alkil-halogenidima uz nastajanje trialkilsulfonijskih soli. Već prema reakcijskim uvjetima i oksidansu prelaze oksidacijom u sulfokside ili u sulfone. Simetrični sulfidi dobivaju se slično kao i alifatski tioli od sumporovodika i alkena, alkohola i alkil-halogenida, dok nesimetrični nastaju ako se umjesto sumporovodika upotrijebi tioli. Veću tehničku primjenu ima dimetil-sulfid, $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ (talište -98°C , vreljšte $+62^{\circ}\text{C}$, gustoća $0,848 \text{ g/cm}^3$), koji se upotrebljava u proizvodnji otapala dimetil-sulfoksida. Klorirani dietil-sulfid, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, poznati je bojni otrov *iperit*.

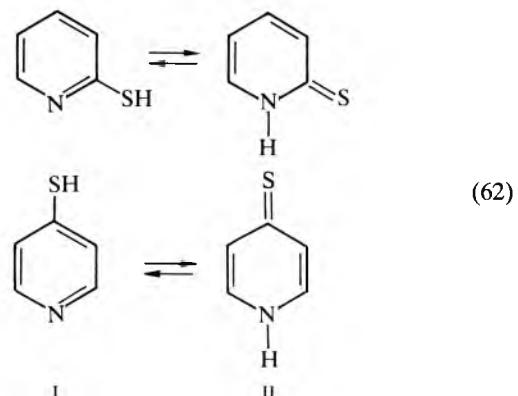
Aromatski monosulfidi simetrične grade većinom se mogu dobiti reakcijom aromatskih halogenida s natrij-sulfidom. Tehnički je važan poli(*p*-fenilensulfid) koji se upotrebljava kao polimerni materijal (v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 605).

Aromatski disulfidi dobivaju se oksidacijom aromatskih tiola ili redukcijom klorida sulfonskih kiselina. U tehničkom su pogledu najvažniji aromatski disulfidi bis(2-aminofenil)-disulfid, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$, i ditio-2,2'-dibenzojeva kiselina,

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$. Prvi se spoj upotrebljava kao otvrđivač u sintezi poliuretanskih smola i kaučuka, a drugi je međuproizvod u sintezi tiosalsalicilne kiseline i baktericidnih sredstava.

Heterociklički tioli i sulfidi

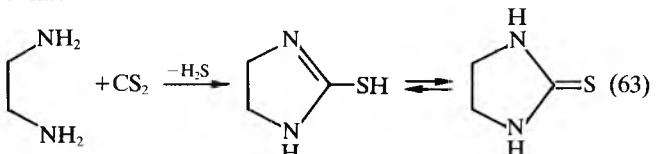
Među heterocikličkim sumpornim spojevima važno mjesto zauzimaju *tioli*, spojevi u kojima je merkapto-skupina izravno vezana na ugljikov atom nekog heterocikličkog prstena. Pritom je, kao i u analognim hidroksilnim spojevima, moguća tautomerija, npr. u merkaptopiridinu:



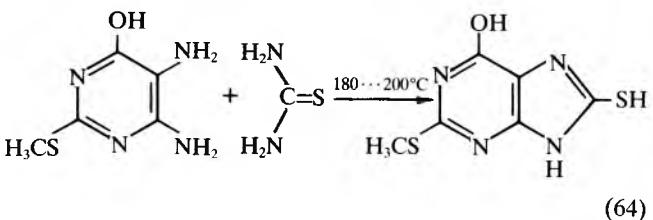
pa takvi spojevi mogu ući u kemijske reakcije u bilo kojem od svoja dva tautomerna oblika: u tiolskom (I) ili u tionskom (II) obliku.

Kiseli karakter tiola omogućuje im stvaranje soli sa cinkom, alkalijskim, zemnoalkalijskim i teškim kovinama. Osim toga, tvore primarne i sekundarne amine. Najvažnije je, međutim, što posredovanjem svoje merkapto-skupine tioli sudjeluju u sintezi mnogih drugih heterocikličkih spojeva sumpora, među kojima se svojom biološkom i tehničkom važnošću ističu heterociklički sulfidi i tiokarboksilni esteri.

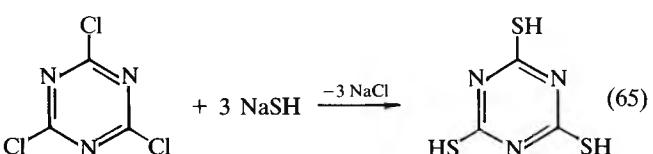
Sinteza heterocikličkih tiola može se provesti na više načina, a ugljik-disulfid (CS_2) česta je polazna komponenta za uvođenje sumpora. Tako, npr., ugljik-disulfid s 1,2-diaminoetanom daje 2-merkaptoimidazolin u tiolnom ili tionskom obliku



Važan je reagens za sintezu heterocikličkih tiola i tiourea. Reakcija (64) prikazuje sintezu u kojoj 5,6-diamino-4-hidroksi-2-metiltiopirimidin s tioureom tvori supstituirani purin.



Ako se polazi od heterocikličkog spoja s reaktivno vezanim halogenim elementom, tada se kao reagens može uzeti natrij-sulfid ili natrij-hidrogensulfid, kao npr. u reakciji u kojoj 2,4,6-triklor-1,3,5-triazin prelazi u 2,4,6-trimerkapto-1,3,5-triazin



Primjena heterocikličkih tiola u posljednjih je desetak godina veoma porasla. U praksi se oni upotrebljavaju i neposredno u tiolnom obliku, ali mnogo češće kao S-derivati, tj. *heterociklički sulfidi*.

Industrija prirodnog i umjetnog kaučuka troši mnoge heterocikličke tiole kao pospješivače polimerizacije, kao sredstva za ubrzavanje umrežavanja i vulkanizacije (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 745) te za usporavanje starenja polimernih materijala. U tu se svrhu upotrebljavaju derivati triazina pripravljeni primjerice reakcijom (65).

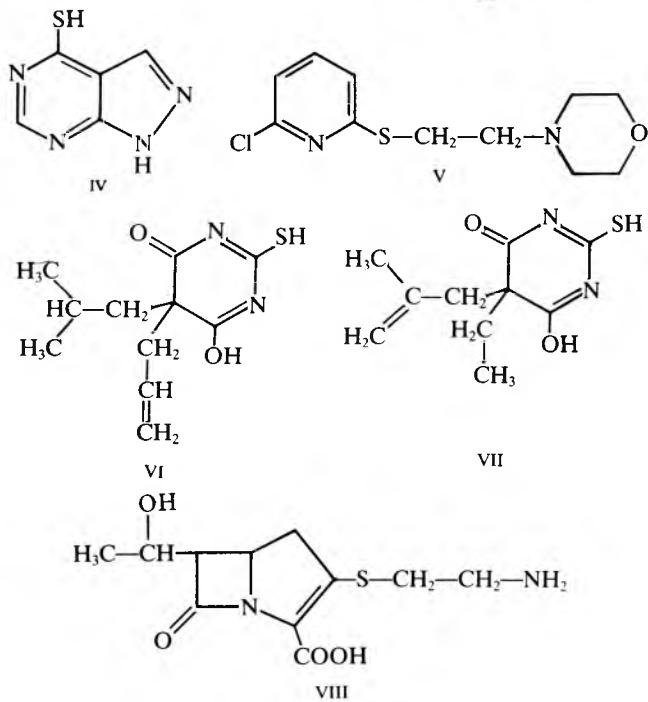
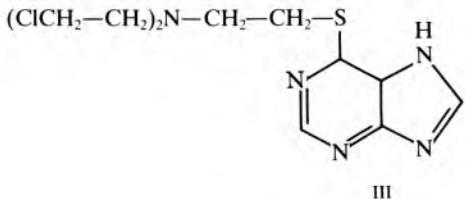
U industriji bojila upotrebljavaju se mnogi heterociklički tioli, koji u slobodnom tiolskom obliku služe kao polazne sirovine u sintezi (v. *Bojila*, TE 2, str. 102).

U fotografskoj industriji heterociklički tioli, derivati oksazola, tiazola, triazola, tetrazola, pirimidina i pirazola služe kao stabilizatori filmskih emulzija i bez njih se ne bi mogla ni zamisliti današnja filmska tehnika.

Veliko gospodarsko značenje ima skupina heterocikličkih tiola koji se uglavnom odvode od triazina, a služe za suzbijanje korova, gljivica, grinja i drugih biljnih štetočina (v. *Pesticidi*, TE 10, str. 237). Primjena je tih spojeva u poljoprivredi neprocjenjivo važna za proizvodnju hrane. Među tim se spojevima ističu različiti supstituirani triazini, dimerkaptokinoksalinski derivati i spojevi koji se odvode od 2-merkaptopiridina i njegova N-oksida.

Neki od heterocikličkih tiola dobra su sredstva za flotaciju, kao npr. natrijeva sol 2-merkaptobenzotiazola, dok se drugi upotrebljavaju za ekstrakciju zlata, srebra, žive, kadmija, molibdена i platinskih kovina. To je primjerice 2,5-dimerkaptotiazol.

Veliko mnoštvo heterocikličkih spojeva sumpora u obliku slobodnih tiola ili sulfida služi kao aktivna polazna tvar u sintezi mnogobrojnih lijekova. Za ilustraciju će poslužiti nekoliko primjera:



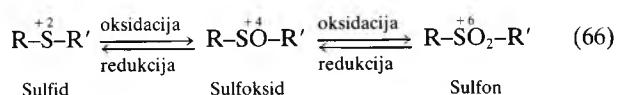
6-(2-[bis-2-(2-kloretilamino)etyl]tiopurin (III) služi kao citostatik, 4-merkaptotiazolo[3,4-d]-pirimidin (IV) upotrebljava

se protiv uloga (kostobilje), fopirtolin ili 4-[2-(6-klor-2-piri-dil)etil]morpholin (V) je analgetik, 5-alil-5-(izobutil)tiobarbiturna kiselina (VI) je anestetik i narkotik, 5-etyl-5-(2-metilalil)-2-tiobarbiturna kiselina (VII) je sedativ. Jedan je od novijih antibiotika tienamicin ili 3-(2-aminoetiltio)-6-(1-hidroksietil)-7-okso-1-azabiciklo[3.2.0]hept-2-en-2-karboksilna kiselina (VIII).

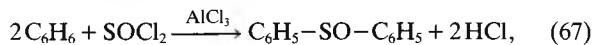
Sulfoksidi

Sulfoksidi, R-SO-R' guste su i uljaste kapljevine ili krutine, bez mirisa, vrlo osjetljive na toplinu i kemijske reagense. Njihove su molekule polarne zbog dipolnog karaktera veze između atoma sumpora i kisika (59). Da se ne radi samo o običnoj dvostrukoj vezi, s kojom bi molekula sulfoksida morala biti planarna, pokazuje piramidna struktura i postojanje dviju optički aktivnih komponenata nesimetričnih sulfoksida.

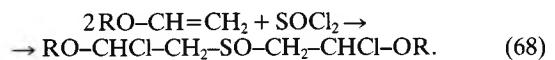
Oksidacijski broj sumpora u sulfoksidima iznosi +4, pa se oni formalno mogu dobiti oksidacijom sulfida ili redukcijom sulfona:



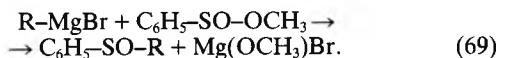
Najpogodnije je sredstvo za oksidaciju sulfida u sulfokside otopina vodik-peroksida (maseni udio 30%) u octenoj kiselini, ali se primjenjuju i drugi sintetski putovi. Česta je Friedel-Craftsova reakcija s tionil-kloridom za sintezu simetričnih aromatskih sulfoksidova



a s kloridom sulfinske kiseline za sintezu nesimetričnih sulfoksidova. Simetrični alifatski sulfoksi dobivaju se i reakcijom tionil-klorida na vinil-eteru



Reakcija Grignardovih spojeva s metil-esterom benzensulfinske kiseline važna je za pripravu optički aktivnih sulfoksidova jer je visokospecifična:



Claisenova kondenzacija estera sulfinske kiseline s enolatnim ionima vodi također do sulfoksidova.

Za razumijevanje mehanizma reakcija sulfoksidova važno je uočiti jaki utjecaj sulfinilne skupine (-SO-) na susjedni (alfa) ugljikov atom, koji postaje karbanion i može reagirati s elektrofilnim reagensima (npr. s aldehidima i esterima karboksilnih kiselina) u reakcijama alkiliranja.

Sulfoksi imaju široku primjenu u praksi. Upotrebljavaju se kao insekticidi, herbicidi, fungicidi, tuberkulostatici, sredstva za njegu kože i sunčanje, stabilizatori i pokretači u procesima polimerizacije itd.

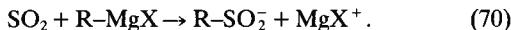
Dimetil-sulfoksid, H₃C-SO-CH₃, najvažniji je predstavnik sulfoksidova. Tali se pri 18,5 °C, vrelište mu je pri 180 °C, a gustoća mu iznosi 1,1 g/cm³. Njegova je molekula piramidne grade, a veza sumpor-kisik jako polarizirana. Zbog toga molekula pokazuje jaki dipolni moment (4,3 pri 20 °C) i jaku bazičnost. Tehnički se dobiva oksidacijom dimetil-sulfida s dušikovim oksidom.

Dimetil-sulfoksid upotrebljava se kao reagens i kao otapalo. Dobro otapa mnoge organske i anorganske tvari, koje istodobno solvatizira, pa se u njemu kao otapalu mogu zbivati različite sintetske reakcije kao alkiliranje, Copeova pregradijanja, Wittigova reakcija, Wolff-Kishnerova reakcija i Meisenheimerova reakcija, zatim reakcije radikala itd. Dimetil-sulfoksid pospješuje resorpciju na koži pa služi za pripravu otopina nekih lijekova. Upotrebljava se i kao otapalo za polimere prilikom njihove preradbe.

Sulfinske kiseline

Sulfinske kiseline, $R-SO-OH$, spojevi su asimetrične strukture, piramidnog oblika molekule i s polarnom vezom između atoma sumpora i kisika. Slobodne su sulfinske kiseline relativno nepostojani spojevi koji se stajanjem ili zagrijavanjem raspadaju na vodu, sulfonske kiseline i S-estere tiosulfonskih kiselina. Aromatske sulfinske kiseline stabilnije su od alifatskih. Alkalische soli sulfinskih kiselina odlikuju se stabilnošću. Sulfinske kiseline nešto su slabije kiselosti od odgovarajućih sulfonskih kiselina. Slabo su topljive u vodi, a dobro u organskim otapalima.

Glavna je metoda priprave sulfinskih kiselina redukcija derivata sulfonskih kiselina s natrij-sulfitom, natrij-sulfidom, cinkom, željezom ili magnezijem. Druga je metoda sinteze neposredno sulfiranje Grignardovih spojeva sumpor(IV)-oksidom



Osim toga, sulfinske se kiseline pripravljaju oksidacijom tiola i nukleofilnim cijepanjem sulfona.

Među reakcijama sulfinskih kiselina ističe se pretvorba u sulfone pomoću sredstava za alkiliranje



i oksidacija peroksidima, hipokloritima i kisikom u sulfonske kiseline.

Od sulfinskih se kiselina odvode derivati opće formule $R-SO-X$. To su kloridi ($X = Cl$), esteri ($X = OR$) i amidi ($X = NR_2$). Sve se tri vrste derivata primjenjuju u različitim djelatnostima: kao katalizatori na nižim temperaturama za polimerizaciju stirena, butadiena i estera metakrilne kiseline te u reakcijama izomerizacije, zatim prilikom bojenja poliplasta, uzgoja biljaka, priprave hrane i parfema, preradbi duhana itd.

Sulfoni

Sulfonima se nazivaju organski spojevi u kojima su na sulfonilnu skupinu, $-SO_2-$, vezane različite alkilne ili arilne skupine. To su stabilni, kristalni i bezbojni spojevi. Za razliku od sulfoksidova, sulfoni vrlo teško stvaraju vodikove veze. Glavno je elektronsko svojstvo sulfonilne skupine privlačenje elektrona, pa vodik u susjednom (alfa) položaju dobiva kiseli karakter. Zato je trifluormetilsulfonska skupina, $-SO_2-CF_3$, iza skupine $-N_2^+$ najjači elektron akceptor. Kao supstituent na benzenskoj jezgri sulfonilna skupina usmjeruje drugi supstituent u meta-položaj.

Mnogo je sintetskih postupaka za pripravu sulfona, među kojima je na prvom mjestu oksidacija sulfida ili sulfoksidova. Kao oksidacijsko sredstvo može služiti vodik-peroksid u otopini anhidrida octene kiseline, zatim kalij-permanganat, nitratna kiselina itd. Ostali su načini priprave sulfona alkiliranje ili ariliranje soli sulfinskih kiselina, sulfiranje aromatskih ugljikovodika i adicija sulfinskih kiselina na nezasićene organske spojeve.

Primjena je sulfona u kemijskim sintezama raznovrsna. Tako su, npr. diklordifenil-sulfon i dihidroksidifenil-sulfon polazne sirovine za pripravu polisulfona, važnih konstrukcijskih poliplasta (v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 605). Nadalje, sulfoni u nizu drugih polimernih materijala poboljšavaju otpornost prema trošenju, kemijskom razaranju i zapaljivosti. Neki sulfoni služe kao lijekovi prilikom kožnih i srčanih bolesti. Sulfoni se primjenjuju i za izbjeljivanje živežnih namirnica, a upotrebljavaju se i kao fungicidi i baktericidi.

Sulfonske kiseline

Sulfonske kiseline, $R-SO_3H$, organski su derivati sulfatne kiseline nastali zamjenom jedne hidroksilne skupine sulfatne kiseline alkilnom ili arilnom skupinom. Tehnički su važne alkansulfonske kiseline i aromatske benzensulfonske kiseline i njihovi derivati.

Alkansulfonske kiseline. Niži članovi homolognog niza alkansulfonskih kiselina jake su i neoksidirajuće kiseline s

talištem oko sobne temperature. Mogu se destilirati pri sniženom tlaku, ali se zagrijavanjem raspadaju pri atmosferskom tlaku. Dobro se otapaju u vodi i stvaraju soli s mnogim kovinama.

Glavna je tehnička primjena tih spojeva u katalizi esterifikacije, polimerizacije i alkilacije. Tehnički su važni i derivati alkansulfonskih kiselina, u prvom redu oni s hidroksilnim i amino-skupinama. Derivati alkansulfonskih kiselina služe kao međuproizvodi u mnogim sintezama organskih spojeva, a upotrebljavaju se za dobivanje površinski aktivnih tvari ili već sami po sebi pokazuju površinski aktivna svojstva. Čiste alkansulfonske kiseline s manje od 8 atoma ugljika u alkanskom lancu ne pokazuju površinski aktivna svojstva.

Među nezasićenim spojevima te skupine ističe se vinilsulfonska kiselina, $CH_2=CHSO_3H$, kao jako sredstvo za alkiliranje. Njeni esteri služe kao emulgatori, omekšivači poli(vinilklorida) i kao fungicidi.

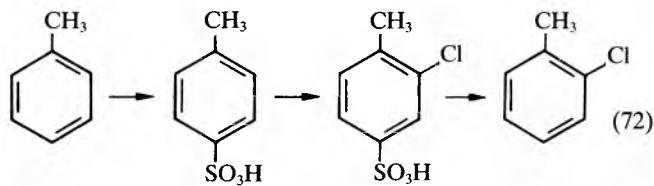
Alkansulfonske kiseline s 12 do 18 ugljikovih atoma razlikuju se po svojim svojstvima od njihovih homologa. *Alkan-sulfonati* (natrijske soli) tih kiselina dobro su topljivi u vodi i pokazuju izrazita površinski aktivna svojstva, pa se na tome osniva njihova glavna tehnička primjena (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248). Zbog manje postojanosti na višim temperaturama upotrebljavaju se pretežno u sredstvima za pranje i čišćenje, a rijedje se nalaze u sastavu praškastih detergenata. Osim toga, upotrebljavaju se i kao emulgatori, npr. prilikom polimerizacije vinil-klorida.

Alkansulfonati tehnički se proizvode sulfiranjem, i to sulfokloriranjem i sulfooksidacijom (v. *Sulfuriranje*).

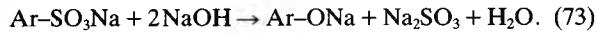
Aromatske sulfonske kiseline pristupačnije su od alifatskih jer se mogu dobiti izravnom sulfonacijom. U tim je spojevima sulfo-skupina, $-SO_3H$, neposredno vezana na aromatski prsten.

Među aromatskim sulfonskim kiselinama najvažnije su benzensulfonske kiseline. To su jake kiseline, u vodi dobro topljive i potpuno disocijirane. Čiste su kiseline higroskopne i teško se mogu dobiti u bezvodnom stanju, pa iz vodenih otopina kristaliziraju s kristalnom vodom.

Aromatske sulfonske kiseline reagiraju s jakim bazama dajući neutralne soli. Aromatska jezgra benzensulfonskih kiselina lako se halogenira i nitrira, a sulfo-skupina dirigira ulazak supstituenata u meta-položaj. Sulfo-skupina se može i zamijeniti drugim supstituentima, a kiselom se hidrolizom može i potpuno ukloniti (zamijeniti vodikom). Sulfiranje i desulfiranje reverzibilne su reakcije, a lakoća njihove provedbe ovisi o vrsti supstituenata i njihovu položaju u prstenu. To je u praksi važno za razdvajanje i čišćenje različitih smjesa aromata. Ako se, npr., sulfonira smjesa *o*-ksilena i *p*-ksilena, tada ostaje čisti *p*-ksilen, a kao vodena se faza odvaja *o*-ksilensulfonska kiselina. Lakoća uvođenja i otcjepljivanja sulfo-skupine iskorištava se i u sintezi nekih spojeva koji se neposredno ne mogu pripraviti, npr. u sintezi *o*-klorotoluena



Prilikom lužnate hidrolize ne otcjepljuje se sulfo-skupina, nego nastaju fenoli



Najvažnija tehnička reakcija za pripravu benzensulfonskih kiselina jest sulfonacija, tj. neposredno uvođenje sulfo-skupine u benzensku jezgru. Sulfonacija je uz kloriranje i nitraciju najvažnija supstitucijska reakcija aromatske kemije. Odvija se pod relativno blagim uvjetima uz visoko iskorišćenje, a vodi do dobro definiranih derivata benzena. Sredstvo za sulfonaciju može biti koncentrirana sulfatna kiselina, oleum, sumpor(VI)-oksid ili klorosulfatna kiselina (v. *Sulfuriranje*).

cija). Osim sulfoniranjem, benzensulfonske se kiseline mogu pripraviti oksidacijom tiofenola ili disulfida klornom vodom, permanganatom ili nitratnom kiselinom. Manje je tehnički važna sinteza pomoću već sulfoniranih diazonijevih spojeva i reakcija supstituiranih aromata s natrij-sulfitom, odnosno s natrij-hidrogensulfitom.

Benzensulfonske kiseline služe u industriji kao međuproizvodi za sintezu amida, hidrazida i estera sulfonskih kiselina, zatim za dobivanje sulfinskih kiselina, sulfona, fenola, tiofena te industrijskih proizvoda kao što su optička bjelila, sredstva za apreturu tekstilnih materijala, organska bojila, topljive smole, insekticidi, lijekovi, punila za polimere itd.

Posebno važnu primjenu imaju benzensulfonske kiseline s alkilnim lancem od 12 do 18 ugljikovih atoma, koji je na benzenski prsten obično vezan u para-položaju. Soli tih kiselina, *alkilbenzensulfonati*, odlične su površinski aktivne tvari (tenzidi, surfaktanti) i danas su to najvažniji sintetski spojevi za proizvodnju detergenata (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248).

Obrad bom lignina i nafte dobivaju se ligninski i naftni sulfonati, koji se primjenjuju kao dobra sredstva za dispergiranje i poboljšanje viskoznosti betonskih smjesa i mulja geoloških bušotina te za pripravu emulzija vode i ulja koje se u industriji rabe u najrazličitije svrhe.

Benzensulfonska kiselina, $C_6H_5SO_3H$, dobro se otapa u vodi i alkoholu, teško u benzenu, a netopljiva je u eteru i ugljik(IV)-oksidi. To je vrlo jaka kiselina, samo malo slabija od sulfatne. Proizvodi se sulfonacijom benzena sulfatnom kiselinom, i to u nekoliko tehničkih varijanti, a ako se sulfoniranje produži, nastaju 1,3-benzendisulfonska kiselina i 1,3,5-benzentrifluorska kiselina. Primjenjuje se kao kiselinski katalizator, a njezina natrijska sol služi u sintezi organskih bojila. 1,3-benzendisulfonska kiselina služi za dobivanje rezorcinola i 3-hidroksibenzenulfonske kiseline.

Toluensulfonska kiselina, $CH_3-C_6H_4SO_3H$, dobiva se sulfoniranjem toluena, a nastala smjesa izomera služi za kiselu katalizu, zatim za otapanje nekih organskih spojeva i pripravu sredstava za pranje.

Derivati aromatskih sulfonskih kiselina brojni su i relativno lako pristupačni. Kloridi, $Ar-SO_2Cl$ ($Ar =$ arilna skupina), služe uglavnom kao međuproizvodi u sintezama; hidrazidi, $Ar-SO_2NHNH_2$, zbog otpuštanja dušika prilikom zagrijavanja upotrebljavaju se u proizvodnji pjenastih polimernih materijala; esteri, $Ar-SO_2OR$, primjenjuju se kao sredstva za alkiliranje i kao omekšivači poliplasta.

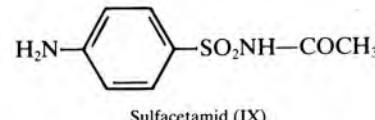
Aromatski sulfonamidi, $Ar-SO_2NH_2$, najvažniji su među derivatima sulfonskih kiselina. Odlikuju se dobro definiranim talištem, termičkom stabilnošću i lakoćom kristalizacije. Slabo su topljivi u vodi, lakše hidroliziraju u koncentriranoj kiselini nego u lužini. Pripravljaju se reakcijom klorida benzensulfonskih kiselina i amonijaka, odnosno primarnih ili sekundarnih amina u vodi. Služe kao međuproizvodi u sintezi polisulfonamida i kao omekšivači u proizvodnji polimernih materijala.

Najveća je važnost sulfonamida u njihovu bakteriostatskom djelovanju, pa među lijekovima zauzimaju jedno od vodećih mesta. Najpoznatiji sulfonamid je amid *p*-aminobenzensulfonske kiseline ili sulfanilne kiseline. To je *p*-aminobenzensulfonamid, $p-H_2N-C_6H_4SO_2-NH_2$, poznat pod imenom *sulfanilamid*. Taj je spoj djelotvoran prema širokom rasponu bakterijskih infekcija i bio je jedan od prvih kemoterapeutika (v. *Lijekovi*, TE 7, str. 506). Mechanizam djelovanja sulfanilamida i njegovih supstituiranih derivata sastoji se u tome što remeti sintezu folne kiseline, koja je bitni koenzim u sintezi dezoksiribonukleinske kiseline (DNA) i kojoj se središnji dio sastoji od *p*-aminobenzamida. Umjesto benzamida u molekulu folne kiseline ugrađuje se sulfanilamid, pa nastala preinačena folna kiselina u bakterijama više nije djelotvorna.

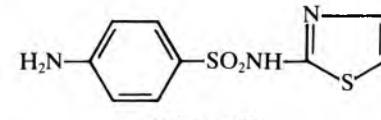
Sulfanilamid se pripravlja od klorida 4-acetilaminobenzen-sulfonske kiseline. Nakon reakcije s amonijakom otcjepljuje se acetilna skupina u vodenoj otopini natrij-hidroksida.

Poznati sulfonamidni lijekovi supstituirani su derivati sulfanilamida. U njima je *p*-amino-skupina uglavnom nesup-

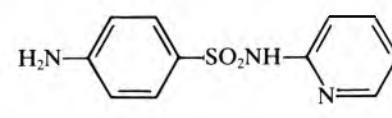
stituirana, ali je u amidnoj skupini (vezanoj na SO_2 -skupinu) zamijenjen jedan atom vodika (rijetko oba) nekim acilnim ostatkom ili dijelom neke pteročlane ili šesteročlane aromatske heterocikličke molekule koja u prstenu sadrži bar jedan atom dušika. Nepromijenjeni dio molekule sulfanilamida, $H_2N-C_6H_4SO_2NH-$, naziva se imenom sulfa-, pa se tako često tvore trgovacički nazivi tih lijekova, npr. sulfacetamid (IX), lijek protiv bakterijskih infekcija urogenitalnog trakta, sulfatiazol (X), lijek protiv crijevnih bakterijskih zaraza, sulfapiridin (XI), vrlo djelotvoran protiv pneumokoka.



Sulfacetamid (IX)



Sulfatiazol (X)



Sulfapyridin (XI)

Sulfati

Monosulfati, $RO-SO_3H$, i disulfati, $RO-SO_2-OR'$, mogu se formalno smatrati organskim monoesterima i diestera sulfatne kiseline. U tehnički važnjim sulfatima organski je dio molekule redovito alifatske prirode (alkil-sulfati).

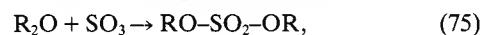
Među površinski aktivnim tvarima organski monosulfati zauzimaju važno mjesto (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248). Primjenjuju se kao kovinske soli, većinom natrijske, a organski je dio molekule najčešće alkanski ravni lanac s 12–18 ugljikovih atoma. Sulfati s kratkim lancem ne pokazuju površinsku aktivnost, a s duljim su lancem teško topljivi u vodi. Esterška se skupina lakše hidrolizira u kiseloj nego u alkaličnoj otopini. Termička je otpornost tih spojeva slabija od one odgovarajućih sulfona, ali je ipak dovoljna za njihovu tehničku upotrebu.

Monosulfati se dobivaju sulfatacijom, reakcijom alkohola i sulfatne kiseline (v. *Sulfuracija*). Umjesto sulfatne kiseline može se upotrijebiti i oleum, amid ili klorid sulfonske kiseline, sulfuril-klorid ili sumpor(VI)-oksid. Osim toga, kao metoda priprave moguća je i adicija sulfatne kiseline na dvostruku vezu alkena



Prvom se metodom dobivaju primarni, a drugom sekundarni sulfati.

Među organskim disulfatima važniji su neutralni diesteri sulfatne kiseline i alifatskih alkohola (dialkil-sulfati). Do diheksil-sulfata su to kapljevine, a viši su članovi krutine teško topljive u vodi. Za dobivanje dialkil-sulfata najvažnija je reakcija klorosulfatne kiseline s alkoholima uz odstranjanje klorovodika i sulfatne kiseline, zatim reakcija olefina i sulfatne kiseline te etera sa sumpor(VI)-oksidom



što je i praktična metoda za dobivanje dimetil-sulfata. Najvažnija je primjena dialkilsulfata u sintezama kao sredstava za alkiliranje. Osim toga, služe i za obradbu smola, zatim kao stabilizatori u različitim industrijskim proizvodima i kao selektivna otapala za naftne frakcije.

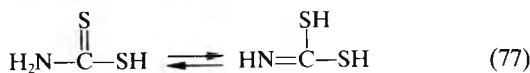
Ostali sumporni spojevi

Tiourea, $(NH_2)_2CS$, kristalna je tvar koja se pri $135^{\circ}C$ djelomično raspada na amonij-rodanid i s njime je u ravnoteži



Otapa se u vodi i daje neutralne otopine. Tiourea i njezini derivati proizvode se u velikim količinama i imaju u industriji raznovrsnu primjenu. Upotrebljavaju se u tekstilnoj industriji pri bojenju tekstila, zatim prilikom obradbe umjetnih smola, u sintezi lijekova, za zaštitu drveta od gljivica, kao sredstvo za čišćenje kotlova, kao katalizator u reakcijama izomerizacije te kao antioksidans pri galvanizaciji. N,N'-difeniltiourea služi kao pospješivač vulkanizacije.

Ditiokarbaminska kiselina, $H_2N-CS-SH$, može postojati u dva ravnotežna tautomerna oblika



Tehnički su važni samo derivati ditiokarbaminske kiseline nastali zamjenom jednog ili oba vodikova atoma amino-skupine nekim organskim ostatkom. Oksidacijom *tiokarbamata*, soli ditiokarbaminske kiseline, dobivaju se tiuram-disulfidi koji naizele različitu primjenu. To su poznati pospješivači vulkanizacije prirodnog i sintetskog kaučuka. Upotrebljavaju se prilikom flotacije i polimerizacije kao emulgatori, zatim kao fungicidi, baktericidi, psihoterapeutici i lijekovi za poboljšanje cirkulacije krvi, analitički reagensi itd. Tetraetilitiuram-disulfid, $(C_2H_5)_2N-CS-S-S-CS-N(C_2H_5)_2$, poznat je pod imenom *antabus* kao sredstvo za odvikavanje od alkoholizma.

Organski tiocijanati (rodanidi) s formulom $R-S-C\equiv N$ odvode se od tiocijanatne ili rodanidne kiseline, $HSCN$. Dobivaju se djelovanjem alkil-halogenida i anorganskog tiocijanata



ili reakcijom tiola i klorcijana



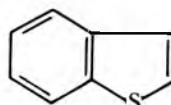
Neki se organski tiocijanati upotrebljavaju kao insekticidi.

Organski izotiocijanati, $R-N=C=S$, derivati su izotiocijanatne kiseline, $HNCS$. Tri su izotiocijanata tehnički važnija od ostalih: alil-izotiocijanat, C_3H_5-NCS , metil-izotiocijanat, CH_3-NCS , i fenil-izotiocijanat, C_6H_5-NCS . Ti spojevi služe kao sirovine i meduproizvodi u sintezi mnogih organskih sumpornih spojeva, npr. derivata tiouree, supstituiranih tiosemikarbazida i herbicida. Alil-izotiocijanat se dodaje hrani zbog svog mirisa i okusa po goruščinom ulju (senfu), ali i mnogi prirodni organski izotiocijanati imaju taj miris i okus. Osim metil-izotiocijanata, navedeni su spojevi na sobnoj temperaturi uljaste kapljevine. Njihova je upotreba kao herbicida novijeg datuma. Dobivaju se na različite načine, a preteže metoda u kojoj se polazi od alkil-halogenida i natrij-tiocijanata. Metil-izotiocijanat dobiva se pregradnjom metil-tiocijanata ili oksidacijom metil-ditiokarbamata vodik-peroksidom.

Heterociklički spojevi sa sumporom u prstenu. *Tiofen*, C_4H_4S (struktura XII), bezbojna je kapljevina slabog mirisa, netopljiva u vodi, ali se otapa u organskim otapalima. Po svojim je fizikalnim i kemijskim svojstvima tiofen prilično sličan benzenu. Dobiva se prilikom preradbe ugljena u koks ili sintetski od *n*-butana, butanola, butena ili butadiena djelovanjem sumpora, sumporovodika, sumpor(IV)-oksida ili ugljik(IV)-sulfida u prisutnosti katalizatora. Tiofen i njegovi derivati najviše se upotrebljavaju u sintezi lijekova, osobito antibiotika, a manje za pripravu sredstava za zaštitu bilja i u sintezi bojila.



Tiofen (XII)



Benzothiophene (XIII)

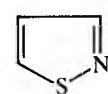
Benzothiophen (tionaften), C_8H_6S (struktura XIII) bezbojna je i kristalna tvar s mirisom poput naftalena. I po drugim je

fizikalnim i kemijskim svojstvima sličan naftalenu, a dobiva se pri preradbi kamenog ugljena. Glavna je primjena benzotiofena i njegovih derivata u sintezi organskih bojila, a manje se upotrebljavaju kao pesticidi, insekticidi i lijekovi za smirivanje.

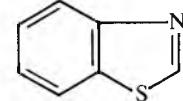
Tiazol i **izotiazol** (strukture XIV i XV) mogu se po svojim svojstvima usporediti s piridinom. Kao izolirani spojevi nisu od izravne uporabne vrijednosti, ali su neobično važni kao strukturni elementi mnogih biološki aktivnih spojeva, bakteriostatika i antibiotika. Tako se tiazolni prsten, ponekad i hidrogeniran, nalazi u sastavu molekula penicilina, vitamina B_1 , sulfatiazola (struktura XVI) itd.



Tiazol (XIV)



Izotiazol (XV)



Benzotiazol (XVI)

Benzotiazol (strukturna XVI) je kapljevinatopljava u organskim otapalima. Među mnoštvom njegovih derivata ističu se u tehničkom pogledu oni u kojima je supstituiran vodikov atom tiazolnog prstena. Najvažnija im je industrijska primjena za ubrzavanje vulkanizacije. Za to se osobito rabi 2-benzotiazolsulfenamid (vodik na tiazolnom prstenu zamijenjen skupinom $-S-NR_2$). Osim toga, derivati benzotiazola upotrebljavaju se i kao sredstva za flotaciju, zaštitu od korozije, kao herbicidi i bojila za pamuk (v. *Bojila*, TE 2, str. 101).

Sumporna bojila u velikim se količinama primjenjuju u tekstilnoj industriji za bojenje tkanina. To, zapravo, nisu definirani pojedinačni spojevi, nego smjese heterocikličkih sumpornih spojeva vrlo sličnih svojstava (v. *Bojila*, TE 2, str. 102).

PROIZVODNJA I POTROŠNJA SUMPORA

Svjetska proizvodnja ukupnog sumpora, u koji se ubraja elementarni sumpor i sumpor vezan u svojim spojevima, godinama konstantno raste, no taj je rast kasnijih godina

Tablica 6
SVJETSKA PROIZVODNJA UKUPNOG SUMPORA (ELEMENTARNOG I VEZANOG U SPOJEVIMA)

Godina	1900.	1940.	1950.	1959.	1965.	1970.	1974.	1979.
Proizvedena količina (10^6 tona)	0,58	3,63	5,91	8,13	31,06	41,78	51,75	56,18

Tablica 7
VEĆI SVJETSKI PROIZVOĐAČI SUMPORA I SULFATNE KISELINE U 1985. GODINI

Zemlja	Proizvedeno (tisuće tona)		
	Piritni sumpor ¹	Sumpor u sporednim proizvodima ²	Sulfatna kiselina
SAD		5266	35964
SSSR	3350	3825	26037
Kanada	10	6748	3890
Kina	2300	350	6764
Japan	353	2257	6580
Francuska		1569	4321
Španjolska	1133	126	3391
Savezna Republika Njemačka		1107	3456
Meksiko		475	3322
Italija	280	200	2724
Poljska		200	2863
Velika Britanija		151	2525
Tunis			2559
Belgija		240	2107
Rumunjska	200	150	1835
Republika Koreja	90		2028

¹ Sumpor sadržan u piritnim koncentratima.

² Sumpor kao sporedni proizvod prilikom preradbe ugljena, plina i nafte, te sulfidnih ruda bakra, olova i cinka.

Tablica 8
UVOZ SUMPORA U JUGOSLAVIJU U 1986. GODINI

Zemlja izvoznica	Uvezeno (tona)	
	Sirovi sumpor	Pročišćeni sumpor
Poljska	133957	3029
Kanada	17845	
Saudijска Arabija	9670	
Italija	1984	1203
Savezna Republika Njemačka	982	1417
SSSR		1502
SAD	94	
Francuska		60

Tablica 9
PROIZVODNJA SULFATNE KISELINE U JUGOSLAVIJI

Godina	1955.	1965.	1975.	1985.	1989.
Proizvedeno (tona) ¹	73000	435000	935000	1489000	1634000

¹ Masa sulfatne kiseline i oleuma.

donekle usporen (tabl. 6). Računa se da je 1988. u svijetu proizvedeno oko 38500000 tona sumpora, od toga približno 28700000 tona u obliku sporednih proizvoda prilikom pregradbe ugljena, plina i nafte, te od sulfidnih ruda bakra, olova i cinka, a 9800000 tona sumpora je sadržano u piritnim koncentratima. U tabl. 7 navedeni su najveći svjetski proizvođači sumpora i sulfatne kiseline.

SFRJ je uvozila sirovi i pročišćeni sumpor iz različitih zemalja (tabl. 8), a proizvodila sulfatnu kiselinsku (tabl. 9).

LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Systemnummer 9, S. 1. Verlag Chemie, Weinheim *1953. – K. W. C. Burton, P. Machner, u djelu: G. Nickless (Ed.), Inorganic Sulphur Chemistry, Elsevier, New York 1968. – S. Oae (Ed.), Organic Chemistry of Sulfur, Plemun Press, New York 1977. – H. Fischer, Schwefel, u djelu: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 21. Verlag Chemie, Weinheim *1982. – S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, Organska kemijska. Školska knjiga, Zagreb 1984. – I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemijska. Školska knjiga, Zagreb *1987.

M. Pribanić

SUNČANA ENERGIJA, Sunčev zračenje koje se može energetski iskoristiti kad doper do Zemljine površine.

Većina oblika energije, međutim, na našem planetu nastala je ili nastaje djelovanjem Sunčeva zračenja. Tako fosilna goriva (uglen, nafta, prirodni plin) sadrže zapravo akumuliranu energiju Sunčeva zračenja koju je dopiralo do Zemlje u toku milijuna godina. Vjetar i vodene snage također su posljedica Sunčeva zračenja. To vrijedi i za energiju valova, koji nastaju djelovanjem vjetra. Sunčev zračenje omogućuje fotosintezu, koja je preduvjet za razvoj i rast biljaka, pa tako nastaje drvo i ostala biomasa koji se mogu upotrijebiti i kao energetski izvori.

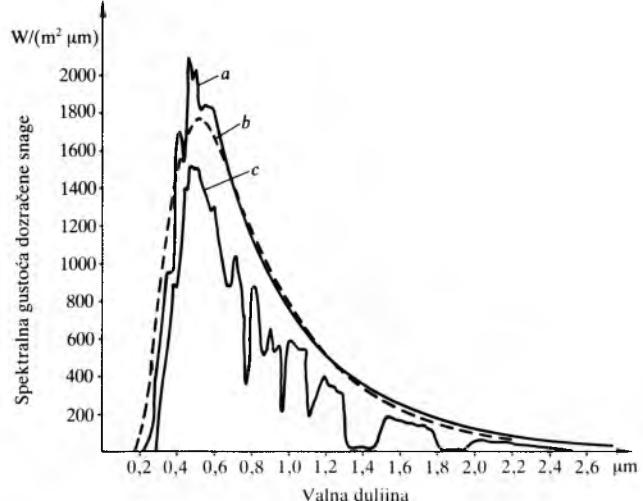
Sunce je jedna od mnogobrojnih zvijezda u našoj galaksiji (v. Astronomija, TE 1, str. 447). Svemirom se giba brzinom od 20 km/s, a rotira oko svoje osi s periodom od 27 dana na ekuatoru i 31 dan na polovima. Polumjer mu je $6,96 \cdot 10^5$ km, masa $1,99 \cdot 10^{27}$ t, a srednja udaljenost od Zemlje $1,49 \cdot 10^8$ km. Procjenjuje se da je temperatura u unutrašnjosti Sunca reda veličine 10^7 K, tlak 10^9 MPa, a gustoća 10^5 kg/m³. U takvim prilikama nastaje termonuklearna fuzija vodika u helij uz oslobađanje ogromne energije. Spajanjem četiri atomskih jezgara vodika u helij oslobađa se energija od 26,21 MeV, odnosno $1,17 \cdot 10^{-18}$ kWh po svakoj tako stvorenoj jezgri helija.

Energija koja nastaje u unutrašnjosti Sunca prenosi se prema njegovoj površini, a odatle zrači u svemir. Sunčeva se površina sastoji od fotosfere, kromosfere i korone. Fotosfera se sastoji od nehomogenih ioniziranih plinova male gustoće i

iz nje zrači svjetlost u svemir. Temperatura je u sloju fotosfere $4000\text{--}6000$ K. Iznad nje je *kromosfera*, sloj debo $\sim 10^4$ km, uglavnom smjesa vodika i helija. Tu je temperatura nekoliko puta veća nego u fotosferi. Najviši je sloj *korona*, gdje su ionizirani plinovi male gustoće, ali temperature nekoliko puta veće nego u fotosferi. Taj se sloj postepeno gubi u svemir.

Snaga Sunčeva zračenja iznosi $\sim 3,8 \cdot 10^{23}$ kW, što odgovara godišnjoj energiji zračenja od $\sim 3,3 \cdot 10^{27}$ kWh. Međutim do Zemlje dopire tek milijarditi dio tog zračenja, snage $\sim 1,7 \cdot 10^{14}$ kW, što odgovara godišnjoj energiji od $\sim 1,5 \cdot 10^{18}$ kWh.

Spektar Sunčeva zračenja odgovara približno spektru crnog tijela užarena na temperaturu od 5760 K (sl. 1). On se prije ulaska u Zemljinoj atmosferu proteže od $\sim 0,12$ do više od $10 \mu\text{m}$, s maksimalnom vrijednošću na valnim duljinama od $\sim 0,48 \mu\text{m}$. Taj se spektar sastoji od ultraljubičastog ($\sim 8\%$ od ukupne energije), vidljivog ($\sim 45\%$) i infracrvenog dijela ($\sim 47\%$).



Sl. 1. Spektar Sunčeva zračenja. a ekstraterestričko zračenje, b zračenje crnog tijela na temperaturi 5760 K (normirano na 1353 W/m^2), c zračenje na Zemljinoj površini

Ekstraterestričko zračenje. To je zračenje na vrhu Zemljine atmosfere. Srednja gustoća dozračene snage (ozračenje, iradijacija), koja se naziva *solarnom konstantom*, iznosi $\bar{E}_0 = 1367 \text{ W/m}^2$ i jednaka je omjeru snage Sunčeva zračenja i ploštine plohe okomite na smjer toga zračenja pri srednjoj udaljenosti Zemlje od Sunca.

Ekstraterestričko zračenje mijenja se u toku godine zbog mijenjanja udaljenosti Zemlje od Sunca. Gustoća dozračene snage na okomitu plohu na bilo kojem položaju Zemlje iznosi

$$E_0 = \bar{E}_0 \left(\frac{r}{r_s} \right)^2, \quad (1)$$

gdje je r stvarna, a r_s srednja udaljenost Zemlje od Sunca. Ta se udaljenost mijenja iz dana u dan, ali te promjene nisu brze, pa se može računati da je ta snaga u toku dana konstantna. Najmanja udaljenost Zemlje od Sunca iznosi $0,983 r_s$ (perihel, 3. siječnja), a najveća $1,017 r_s$ (afel, 4. srpnja). Zemlja se nalazi na srednjoj udaljenosti od Sunca 4. travnja i 5. listopada. Gustoća se ekstraterestričke dozračene snage može približno izračunati pomoću izraza

$$E_0 = \bar{E}_0 \left(1 + 0,033 \cos \frac{360^\circ n}{365} \right), \quad (2)$$

gdje je n redni broj dana u godini (1. siječnja je prvi dan).

Pri prolazu kroz atmosferu Sunčev zračenje slabiti, jer se djelomično raspršuje na molekulama plinova i česticama prašine, a djelomično ga apsorbiraju plinovi (ozon, ugljik-dioksid, vodena para i dr.). Zbog toga se spektar Sunčeva zračenja koje dopire do Zemljine površine razlikuje od ekstraterestričkoga (sl. 1). U ukupnoj energiji zračenja udio ultraljubičastoga na Zemljinoj površini iznosi $\sim 3\%$, vidljivoga