

Quark

Magazín o vede a technice

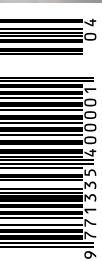
4/2025
2,50 €

Zbytočná
panika

Chceme
rozšifrovať
svet

Nebezpečná,
ale užitočná

NERUŠTE VLNY,
ZRUŠTE ČASTICE



Nebezpečná, ale užitočná

S kyselinou sírovou väčšina ľudí nikdy neprišla do styku. To je dobre, pretože ide o mimoriadne nebezpečnú látku. S istotou však môžeme tvrdiť, že u nás neexistuje nik, kto by každodenne neprichádzal do styku s produktmi, ktorých výroba bezpodmienečne závisí práve od tejto kyseliny. S ohľadom na vyrobené množstvo ide o najvýznamnejšiu priemyselnú chemikáliu.



Hlavnou surovinou pre výrobu kyseliny sírovej je v súčasnosti síra.

Kyselina sírová (H_2SO_4) je na prvý pohľad celkom nenápadná chemikália. Je to bezfarebná olejovitá kvapalina bez zápachu. Práve absencia zápachu ju odlišuje napríklad od silne zápachajúcej kyseliny chlorovodíkovej (HCl) alebo aj kyseliny octovej (CH_3COOH), ktorá je vo forme 8 až 10 % roztoku bežnou potravinárskou ingredienciou. Neprítomnosť zápachu kyseliny sírovej teda nenaznačuje nijaký hroziaci problém a v priehľadnej nádobe si ju môžeme pomýliť s vodou.

Na rozdiel od vody má väčšiu hustotu ($1,84 \text{ g/cm}^3$) a tiež vyššiu teplotu mrznutia ($10,36^\circ\text{C}$). V zimných mesiacoch by to u nás bola vo vonkajšom prostredí tuhá látka. Teplotou varu 338°C tromfne vodu omnoho výraznejšie. V bežnej praxi sú zvyčajne k dispozícii jej koncentrované, 96 alebo 98 % roztoky. No aj také malé množstvá vody rozšúvajú jej teploty tuhnutia k nižším teplotám, takže napríklad 96 % kyselina ju má už iba 3°C .

PREČO JE NEBEZPEČNÁ

Nebezpečné sú predovšetkým veľmi reaktívne koncentrované roztoky. Ich silne oxidačné

vlastnosti menia škrob, cukor, celulózu alebo prírodné textilné vlákna na tmavú hmotu, pretože pri reakcii je ich hlavným rozkladným produktom uhlík. Človek nemusí mať veľa fantázie na to, aby si domyslel, čo to urobí s tkanivom pokožky, očí alebo pľúc. Všetky podliehajú nevratným zmenám, ale miera poškodenia závisí od dĺžky kontaktu s kyselinou. Tá spôsobuje ťažké popáleniny, ktoré nie sú len výsledkom oxidačnej degradácie, ale aj silne exotermickej reakcie s vodou v tkanivách.

Tlak pár kyseliny sírovej je pri bežných teplotách nízky, preto by nemalo pri manipulácii s ňou hroziť poškodenie pľúc. Stáva sa však, že pri rôznych prácach z nej môžu vzniknúť veľmi nebezpečné aerosóly. Kyselina sírová patrí medzi silné kyseliny, z čoho vyplývajú aj jej silne korozívne vlastnosti rozrušujúce horniny, stavebné materiály, kovy a zliatiny. Látok, ktoré jej odolávajú, je však viac.

AKO SA VYRÁBA V SÚČASNOSTI

Východiskom jej výroby je väčšinou síra z odsírovania ropy a zemného plynu. Menej sa používa aj síra z ložísk vytvorených vulkanickou činnosťou. V minulosti sa namiesto síry využíval najmä minerál pyrit (FeS_2), z ktorého sa vyrábala kyselina sírová aj na Slovensku. Ruda obsahovala viac rudných minerálov. Vstupnou surovinou môže byť aj odpadový oxid siričitý (SO_2) alebo sulfán (H_2S) z rôznych priemyselných technológií.

Súčasná, tzv. kontaktná metóda pozostáva z troch krokov. Prvým je oxidácia síry na oxid siričitý, druhým oxidácia tohto oxidu na oxid sírový (SO_3) a tretím je reakcia oxidu sírového s vodou: $\text{SO}_2 \gg \text{SO}_3 \gg \text{H}_2\text{SO}_4$. Princíp je teda jednoduchý. Priemyselné technológie sa však musia vysporiadať s niektorými komplikáciami. Prvý krok je bezproblémový. Je ním spaľovanie síry vzdušným kyslíkom. Druhý krok, oxidácia oxidu siričitého na oxid sírový, vyžaduje prítomnosť katalyzá-

tora, ktorým je zvyčajne žltooranžový oxid vanadičný (V_2O_5). Táto reakcia prebieha pri teplote 430°C . Poslednou komplikáciou je mimoriadne búrlivá reakcia oxidu sírového s čistou vodou, vďaka ktorej vzniká horúci žieravý aerosól. Získať z neho kvapalnú kyselinu je ťažké.

Schodným riešením je, že oxid sírový sa nechá zreagovať s malým množstvom vody obsiahnutej v koncentrovanej 98 % kyseline sírovej. Reálne to prebieha vo vežiach, v ktorých sa oxid sírový absorbuje v studenej kyseline. Produktom je oleum, roztok oxidu sírového v kyseline sírovej. (Názov je odvodený z latinského slova pre olej.) Jeho riedením vodou získavame kyselinu s požadovanou koncentráciou. Komerčné produkty majú zvyčajne koncentrácie 25, 37, 48, 78, 96 a 98 %.

ODKEDY JU POZNÁME

Mohlo by sa zdať, že kyselina sírová je moderný chemický produkt. No nie je to tak. Jej história je dlhá. O mineráloch melanterit (zelenej skalici alebo zelenom vitriole) a chalkantit (modrej skalici alebo modrom vitriole), z ktorých sa dala vyrobiť, vedeli ľudia už dávno. Sú to totiž banské minerály, ktoré sa tvoria zvetrávaním sulfidických minerálov železa a medi. Používali sa na rôzne účely, ale až neskôr alchymisti prišli na to, že z nich možno vyrobiť túto kyselinu. Prvá zmienka o jej výrobe sa pripisuje moslimskému alchymistovi Jabirovi ibn Hayyanovi (asi 721–815) známemu pod latinským menom Geber.

V 16. storočí boli popísané dva spôsoby jej prípravy. Prvým bolo spaľovanie síry s rôznymi dusíkatými látkami. Spaľovanie prebiehalo v prítomnosti vodných pár. Druhá metóda spočívala v zahrievaní mletého melanteritu ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) s vodou a mletým kremeňom v sklenej alebo kamenej nádobe. Výslednú kyselinu nazývali olej z vitriolu.



Teplota topenia síry je 115°C . Kvapalná síra má však vysokú viskozitu, ktorá ju nedovoľuje vytlačiť na povrch z jej hlbinných ložísk. Herman Frasch tento problém vyriešil tak, že ju horúcim vzduchom premenil na penu.



Pri Pezinku bola v roku 1850 postavená továreň na kyselinu sírovú. Spracovával sa v nej miestny pyrit (FeS_2). (Na obrázku žltý minerál.)

KOMOROVÝ PROCES VÝROBY

Dopyt po kyseline sírovej bol až do polovice 18. storočia malý, lebo sa obmedzoval na výrobu Glauberovej soli ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Nárast výroby nastal až v roku 1760, keď sa kyselina sírová začala používať na bielenie tkanín. Neskôr ju síce nahradil účinnejší chlór, ktorý sa však vyrábal reakciou kyseliny sírovej s chloridom sodným, takže dopyt neustále stúpal.

Rastúci dopyt po kyseline viedol k tzv. komorovému procesu výroby, ktorý sa používal až do začiatku 20. storočia. Jeho autorom bol anglický vynálezca John Roebuck (1718 – 1794), spolupracovník Jamesa Watta pri vývoji parného stroja. Technológia vychádzala z vulkanickej síry alebo pyritu, ktoré sa spaľovali v prítomnosti dusičnanu draselného (KNO_3) v olovených komorách. Následnou reakciou s vodou vznikla 60 % kyselina. Jej vyššie koncentrácie sa získavali zahrievaním v platinových kotlíkoch.

OBJAV SUPERFOSFÁTU

Od polovice 19. storočia sa záujem o kyselinu sírovú znova významne zvýšil po objave nového hnojiva superfosfátu. (Ten je v súčasnosti označením viacerých hnojív s rôznym obsahom fosforu.) Vyrába sa pomocou kyseliny sírovej z hornín obsahujúcich fosfor. Tá mení pôvodné vo vode nerozpustné minerály na rozpustnú formu. Tu stojí za zmienku, že pôvodne sa ako hnojivo často používali zomleté kosti zvierat, ale aj ľudí. Záujem o ne bol taký veľký, že sa preto po celej Európe dlho vykrádali cintoríny a katakomby.

Autorom nápadu využiť kyselinu sírovú na spracovanie skameneného trusu živočíchov bol Angličan William Buckland, ktorý si postup nechal patentovať a v roku 1842 ho začal vyrábať pod názvom *super phosphate of lime* (vápenatý superfosfát). V súčasnosti sa viac ako polovica celosvetovej produkcie kyseliny sírovej využíva práve na výrobu superfosfátu.

NEDRŽTE JU V OTVORENEJ NÁDOBE

Toto dôležité pravidlo platí pre všetky chemikálie, a predovšetkým pre tie žieravé a toxické, no v rámci malého experimentu by sme ho mohli porušiť. (Rozhodne to neskušajte!) Ak do malej kadičky nalejeme malé množstvo koncentrovanej kyseliny sírovej, po určitom čase zistíme, že jej hladina trochu stúpila. Vyzerá to tak, ako keby k nej niekto niečo prilial. Je to zaujímavé, pretože sme zvyknutí na to, že pri iných kvapalinách ich hladina v dôsledku odparovania postupne klesne, až nakoniec úplne zmizne. Toto samovoľné pribúdanie kyseliny sírovej je spôsobené práve pohlňovaním vodných pár zo vzduchu.



Na obrázku nemožno odlíšiť koncentrovanú kyselinu sírovú od obyčajnej vody.

SÚČASNÁ KONTAKTNÁ METÓDA

Na konci prvej svetovej vojny bola komorová výroba kyseliny sírovej vytlačená novým kontaktným procesom, ktorý ju umožňoval získať s vyššou koncentráciou bez nutnosti odparovania vody. Tá bola nevyhnutná pre výrobu farbív, výbušnín a iných látok. Prvé najväčšie fabriky na výrobu kyseliny sírovej týmto spôsobom postavili v 80. rokoch 19. storočia v Nemecku. Patrili nemeckej priemyselnej skupine BASF (Badische Anilin- und Sodafabrik).



Pre laboratórne účely sa 96 % kyselina sírová dodáva v takýchto sklenených fľašiach.

Ďalším veľkým výrobcom tejto kyseliny bol tiež nemecký Hoechst, ktorý prvý závod postavil v 90. rokoch 19. storočia. Obe spoločnosti sa stali zároveň aj najväčšími svetovými výrobcami syntetických farbív.

SÍROVÁ VOJNA

V súčasnosti je hlavnou surovinou na výrobu kyseliny sírovej síra. Tej je teraz dostatok, no v minulosti s ňou bol veľký problém. Takmer jediným významným náleziskom elementárnej síry v Európe, ktorú bolo možné ťažiť iba



Karbonizácia kryštálového cukru koncentrovanou kyselinou sírovou

PRE BALÓN

Mnohí si pamätáme, že históriu balónového lietania začali v roku 1783 bratia Montgolfierovci so svojím teplovzdušným balónom. Menej známe je, že práve v tom istom roku sa vzniesol k oblohe aj prvý balón naplnený vodíkom. Za tento let vďačíme francúzskemu fyzikovi Jacquovi Charlesovi (1746 – 1823). V tom čase to nebol práve lacný *špás*. Potrebovali na to dve tony kyseliny sírovej, ktorú nalievali na železné piliny. Éra vodíkových balónov pokračovala potom svietiplynom, héliom a nakoniec sa vrátila k pôvodnému teplému vzduchu.



Takto vypáli koncentrovaná kyselina sírová diery do hrubej bavlnenej tkaniny v priebehu niekoľkých minút.

povrchovým spôsobom, bola Sicília. Od roku 1816 ju na základe obchodnej zmluvy dovážala Veľká Británia. V čase skokového nárastu dopytu po síre (práve v súvislosti s výrobou kyseliny sírovej) došlo medzi ňou a Francúzskom k obchodnej vojne, ktorá sa zapísala do dejín ako anglo-neapolská sírová vojna. Tá mala veľký potenciál prejsť až do vojenského konfliktu, ktorý sa našťastie podarilo odvrátiť.

Sicília stratila monopol na vývoz síry koncom 19. storočia, keď v roku 1884 navrhol americký chemik nemeckého pôvodu Herman Frasch metódu umožňujúcu ťažbu síry v hlbinných ložiskách. Princíp metódy spočíva v tom, že do ložiska sa rúrami vháňala tlaková horúca voda s teplotou 165 °C, ktorá síru roztavila. Zároveň sa rúrou do neho vháňal horúci vzduch, ktorý síru vo forme peny dopravil na povrch.

AKO JU ZRIEDIŤ

Dôležitou vlastnosťou kyseliny sírovej je jej dobrá miešateľnosť s vodou, čo znamená, že pre rôzne aplikácie možno pripraviť jej



Hygienická vreckovka po styku s koncentrovanou kyselinou sírovou

vodné roztoky s rôznou koncentráciou. Ich príprava vyžaduje, aby sme koncentrovanú kyselinu zmiešali s vodou. Aj keď pred túto úlohu väčšina z nás nikdy nebude postavená, je celkom zaujímavé vedieť, ako sa to robí.

Máme pri tom dve teoretické možnosti. Prvá je, že nalejeme vodu do kyseliny, druhá je opačná, lejeme kyselinu do vody. V prípade mnohých kvapalín je jedno, ktorý postup použijeme. Pri riedení koncentrovanej kyseliny sírovej to tak nie je a nesprávny postup by nás mohol vyjsť veľmi drahó. Dôvod je ten, že pri zmiešavaní vody a kyseliny sírovej vzniká veľké množstvo tepla. To je síce rovnaké v oboch postupoch, no ak lejete vodu do koncentrovanej kyseliny sírovej, toto teplo je pre jej väčšiu viskozitu a nízku tepelnú kapacitu zle odvádzané z miesta kontaktu do okolia. V dôsledku toho sa voda okamžite vyparí a expandujúce vodné pary vyprisknú obsah nádoby do okolia.

Je to teda trochu podobné, ako keď nalejete vodu do horúceho oleja. Rozdiel je v tom, že voda má vyššiu hustotu ako olej, ale nižšiu ako kyselina sírová. Tento rozdiel tiež spôsobuje, že kým v prípade oleja má voda tendenciu klesať ku dnu, v prípade kyseliny je to naopak. Pri opačnom postupe je zmiešavacie teplo lepšie odvádzané do okolitej vody vďaka jej nižšej viskozite a väčšej tepelnej kapacite. Pri intenzívnom miešaní sa situácia síce mení, ale miešanie oboch kvapalín je potrebné robiť tiež opatrne, čo často vyžaduje chladenie výsledného roztoku. S podobným problémom sa môžeme stretnúť aj pri miešaní iných kvapalín alebo rozpúšťaní tuhých látok.

SUŠENIE KYSELINOU

Existuje mnoho spôsobov sušenia látok, no o tom, že by sa táto nebezpečná látka dala použiť práve na tento účel, vie okrem chemikov asi málokto. Mnohí iste spozorujú, ak sa dozvedia, že nejakú látku možno sušiť kvapalinou. Prečo sušiť práve koncentrovanou kyselinou sírovou? Je to preto, že kyselina sírová patrí k látkam s najvyššou afinitou k vode, a tak môže pri bežnej teplote znížiť obsah vody v sušenej vzorke najviac. V tomto smere ju prekoná iba jediná látka, ktorou je oxid fosforečný (P_2O_5). Ten jej dokáže uchmatnúť aj to málo vody, ktoré obsahuje.

Preto stačí, ak sušenú látku umiestnime nad hladinu koncentrovanej kyseliny a necháme ju tam dostatočne dlhý čas, napríklad jeden alebo aj niekoľko dní. Na tento účel slúžia špeciálne nádoby z hrubostenného skla, exikátory, ktoré sa v laboratóriách používajú aj na iné účely.

NA VENUŠI

Venuša je skalnatá planéta pokrytá množstvom sopiek a priemerná teplota jej povrchu je 464 °C. Zaujímavé je, že takmer 96,5 % jej atmosféry tvorí oxid uhličitý a asi 3,5 % dusík. Napriek tomu jej husté mraky vo výške 50 km nad povrchom tvoria aerosól kyseliny sírovej. V dôsledku ich skleníkového efektu zvyšujú



Bublíny pri reakcii kyseliny sírovej s kuchynskou soľou tvoria silne dráždivý chlorovodík (HCl).



Kyselina sírová sa doteraz používa pri remeselnej výrobe modrotlače z indiga. Zároveň sa pomocou tejto kyseliny dá z neho získať farbivo indigokarmín, ktoré sa používa na farbenie textilu, potravinárskych výrobkov a v chémii ako indikátor, foto wikipédia/Krystyna Wodecka/Państwowe Muzeum Etnograficzne w Warszawie, CC BY-SA 4.0.



Snímka atmosféry Venuše z ultrafialovej kamery UVI na sonde Akacuki, foto JAXA/ISAS/DARTS/Kevin M. Gill

KDE VŠADE SA POUŽÍVA

V roku 2022 sa vyrobilo 265 miliónov ton kyseliny sírovej, čo ju robí z pohľadu objemu výroby najvýznamnejšou chemikáliou na svete. Za posledných 30 rokov predstavoval priemerný ročný nárast jej výroby 4 %. Okrem už spomenutých hnojív, farbív a výbušnín sa kyselina využíva aj pri výrobe liečiv, plastov, syntetických vlákien, pokovovaní, chemikálií, pri spracovaní rúd, ropy, v akumulátoroch či čistení odpadov. Možno mnohých prekvapí, že kyselina sírová sa vo veľkom používa aj pri výrobe mnohých potravín.

teplotu jej povrchu o neuveriteľných 400 °C. Odkiaľ sa vzali? Ultrafialové žiarenie Slnka rozkladá oxid uhličitý na oxid uhoľnatý a veľmi reaktívny monoatomárny kyslík, ktorý oxiduje nepatrné množstvo oxidu siričitého prítomného v atmosfére Venuše. Ten reaguje s vodnými parami, ktoré sú v jej atmosfére ešte vzácnejšou zložkou.

Kyselinu sírovú nájdeme aj v atmosfére našej planéty. Jej hlavná časť sa nachádza približne v rovnakej výške ako na Venuši, no vo výrazne menšom množstve. Tiež sa podieľa na skleníkovom efekte. Túto kyselinu nájdeme aj v nižších vrstvách atmosféry a na zemskom povrchu v dôsledku nekatalytickej oxidácie malého množstva oxidu siričitého na oxid sírový. Vysoko koncentrovanú kyselinu sírovú na Zemi prirodzene nenájdeme pre veľmi obmedzené možnosti jej vzniku, jej vysokú reaktivitu a vysokú afinitu k vode.

KYSELINOVÍ VRAHOVIA

Kriminálnici s kladným vzťahom k chemikáliám vždy vzbudzovali značnú pozornosť. Máme s nimi skúsenosť aj tu na Slovensku a v Česku. Kým niektorí uprednostňujú rozpúšťanie svojich obetí v koncentrovanom roztoku hydroxidu sodného, taký Angličan John George Haigh stavil na kyselinu sírovú. V rokoch 1944 až 1949 zabil šesť ľudí a ich pozostatky zlikvidoval vo veľkých kadiach s koncentrovanou kyselinou sírovou. Jeho predpoklad, že ak sa nenájdu ich telá, nemôžu ho odsúdiť, sa nenaplnil. V roku 1949 zomrel na popravisku.

Žiaľ, kým takéto prípady sú vzácné, v niektorých krajinách žiarliví alebo odmietnutí muži oblievajú tváre žien kyselinou aj v súčasnosti. V Pakistane, zväčša bez záujmu súdov, takto zohavia ročne desiatky žien. Takýto prípad, no so smrteľným koncom, sme mali aj na Slovensku. Aby sme neskončili pesimisticky, spomeňme, že vynálezcovia vrahovia niektorých detektívnych románov, presnejšie ich autori, zvyšujú účinky kyseliny žieravým hydroxidom sodným. Lenže hlavným výsledkom tejto neutralizačnej reakcie je neškodný síran sodný, ktorý sa používa aj ako potravinová prídavná látka E514.

Text a foto prof. Ing. Karol Jesenák, CSc.