PRAKTICKÁ VÝUKA PŘÍRODOVĚDNÝCH PŘEDMĚTŮ NA ZŠ A SŠ

CZ.1.07/1.1.30/02.0024

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Oborová exkurze

CHEMIE

Téma: HISTORIE TERMICKÉHO ZPŮSOBU VÝROBY KYSELINY SÍROVÉ V ZÁPADNÍCH ČECHÁCH

Autoři: Prof. Ing. Milan Kraitr, CSc.
PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

1 ÚVOD

V 19. století hrály Čechy, zejména Plzeňsko, významnou roli ve výrobě kyseliny sírové. Šlo zejména o výrobu olea, tj. koncentrované kyseliny sírové s rozpuštěným volným oxidem sírovým. Oleum v té době bylo možno vyrábět jen termickým rozkladem síranů, což je nejstarší způsob výroby kyseliny sírové, používaný v malém měřítku již od raného středověku. Tento zastaralý způsob byl od 18. století postupně vytlačován modernějším a produktivnějším postupem nitrózním (tzv. komorová výroba kyseliny sírové). Ten však měl jedinou nevýhodu, že dokázal produkovat maximálně 78% H_2SO_4 a ani při využití zahušťování nemohl vyrábět oleum. Pro mnohé aplikace v rozvíjejícím se chemickém průmyslu, v průmyslu textilním ap. byla „komorová kyselina sírová“ svou koncentrací dostačující a výrobny založené na termickém rozkladu síranů (nejdostupnější byla zelená skalice – $FeSO_4.7H_2O$ – zvaná vitriol) se kolem poloviny 19. století začaly zavírat.

Německo, tehdy nejvýznamnější produkční oblast na světě, zastavila výrobu H_2SO_4 termickým způsobem v r. 1861, zatímco v západních Čechách výroba pokračovala a byla konkurenceschopná díky specifickým podmínkám (specifické suroviny a technologie). Na Plzeňsku se vyráběl síranový polotovar, zvaný vitriolový kámen, který dával vyšší výtěžky oxidu sírového než „vitriol“ užívaný v Německu. Shodou okolností současně s ukončením výroby olea v Německu naléhavě vzrostla poptávka chemického průmyslu po tomto produktu, který byl nenahraditelným sulfonačním činidlem pro výrobu barvářských poloproduktů. (Kapalný oxid sírový, který je ještě lepším sulfonačním činidlem, se tehdy nevyráběl.) Obchodní prostor vyklizený německou konkurencí dokonale využili západočeští výrobci, mezi nimiž dominovala firma J. D. Starck, která postupně téměř úplně vytlačila či pohltila ostatní malé výrobce. V 70. a 80. letech 19. století se na dvacet let stala prakticky monopolním výrobcem olea ve světě. Bez nadsázky lze konstatovat, že v historii českého chemického průmyslu nenajdeme obdobný případ světové dominance velkotonážního produktu.

Konec zlaté éry českého chemického průmyslu způsobilo zavedení nového výrobního postupu, kontaktní technologie (1888), která umožňuje vyrábět kyselinu sírovou v jakékoliv koncentraci včetně olea i samotného oxidu sírového. Během několika let, do r. 1900, výroba kyseliny sírové termickým postupem zcela zanikla. Zůstaly však po ní zajímavé materiální památky v terénu a název „česká kyselina sírová“ užívaný u nás i v některých zemích kromě Německa jako protiklad termínu „anglická“ (tj. komorová) kyselina sírová. Termín česká kyselina sírová není zcela jednoznačný, může znamenat kyselinu sírovou vyrobenou termickým postupem, jindy se užíval jen pro oleum.

2 TECHNOLOGIE VÝROBY KYSELINY SÍROVÉ

Srovnání podstaty zmíněných výrobních postupů shrnuje tabulka 1. Historický postup termický vychází ze sulfátových surovin, které v přírodě i v opuštěných postupech výroby vznikají větráním sulfidických nerostů. Rozkladem síranů se získá přímo oxid sírový, který se dále reakcí s vodou převádí na H_2SO_4. Naproti tomu nitrózní (komorová) technologie i metoda kontaktní získávají ze sirných surovin oxid siřičitý, který se pak různým způsobem katalyticky oxiduje na oxid sírový.

Tabulka 1 **Technologie výroby H_2SO_4**

TECHNOLOGIE H_2SO_4	**HISTORICKÁ**	**SOUČASNÉ**	
	TERMICKÁ	**KONTAKTNÍ***	**NITRÓZNÍ** (VĚŽOVÁ, KOMOROVÁ)**
SUROVINY	**SULFÁTY (KAMENCE SKALICE ….)**	**SÍRA (SULFAN PYRIT, SULFIDICKÉ RUDY)**	
VÝROBNÍ STUPNĚ	**A) ZÍSKÁNÍ SO_3 B) ABSORPCE SO_3**	**A) ZÍSKÁNÍ SO_2 B) KATALYTICKÁ OXIDACE SO_2 na SO_3** *HETEROGENNÍ KATALÝZA **[V_2O_5]** **HOMOGENNÍ KATALÝZA **[NO_x]** **C) ABSORPCE SO_3**	
MOŽNOST VÝROBY OLEA	**ANO**	**ANO**	**NE**

V současné době se k výrobě kyseliny sírové až na nepatrné výjimky užívá způsob kontaktní, jehož podrobnou charakteristiku lze nalézt v běžné literatuře. Přestože v poslední době význam kyseliny sírové výrazně poklesl díky zániku či omezení některých klasických aplikací (např. výroba superfosfátu), zůstává tento produkt světově nejvyráběnější individuální chemikálií vůbec.

3 VÝROBA KYSELINY SÍROVÉ TERMICKÝM POSTUPEM

Různé varianty výrobních postupů lze rozdělit na 2 základní skupiny podle síranů užitých k termickému rozkladu:

a) Postupy užívající jako **polotovar zelenou skalici** ($FeSO_4.7H_2O$), ve staré terminologii zvanou vitriol. Tato skupina postupů se užívala např. v Německu, u nás na Chrudimsku a v jiné variantě na Sokolovsku.

b) Postupy založené na výrobě a následném rozkladu tzv. vitriolového kamene, blížícího se složením $Fe_2(SO_4)_3$. Tento postup byl převážně užíván na Plzeňsku ve stadiu vrcholné konjunktury a představuje vrchol vývoje termické technologie.

3.1 Postupy vycházející ze zelené skalice

Některé postupy vyráběly zelenou skalici z těženého žilného pyritu a jako vedlejší výrobek produkovaly síru. Tak byla koncipována výroba v nejstarší české chemické továrně ve Velké Lukavici na Chrudimsku (na Plzeňsku v ojedinělých případech). Blokové schéma této výroby ukazuje obr. 1.

Chemismus této technologie lze zjednodušeně vyjádřit rovnicemi

$$FeS_2 \rightarrow FeS + S \qquad (1)$$

$$FeS + 2\,O_2 \rightarrow FeSO_4 \qquad (2)$$

Síran železnatý izolovaný ve formě heptahydrátu se termickým rozkladem zbavoval vody a oxidoval na $Fe_2(SO_4)_3$. Ten se rozkládal až na Fe_2O_3 a oxid sírový, následně reagující s vodou za vzniku H_2SO_4.

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot H_2O + 6\,H_2O \qquad (3)$$

$$6\,FeSO_4 \cdot H_2O + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3 + 6\,H_2O \qquad (4)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\,SO_3 \qquad (5)$$

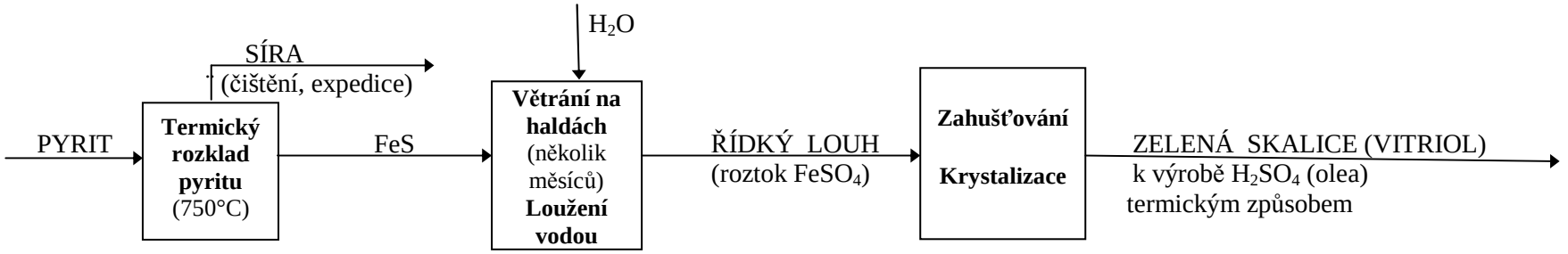
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (6)$$

Pyrhotin (FeS, přesněji Fe_7S_8) větrá rychleji než pyrit a tak větrání na haldách předcházející loužení bylo poměrně krátké (několik měsíců).

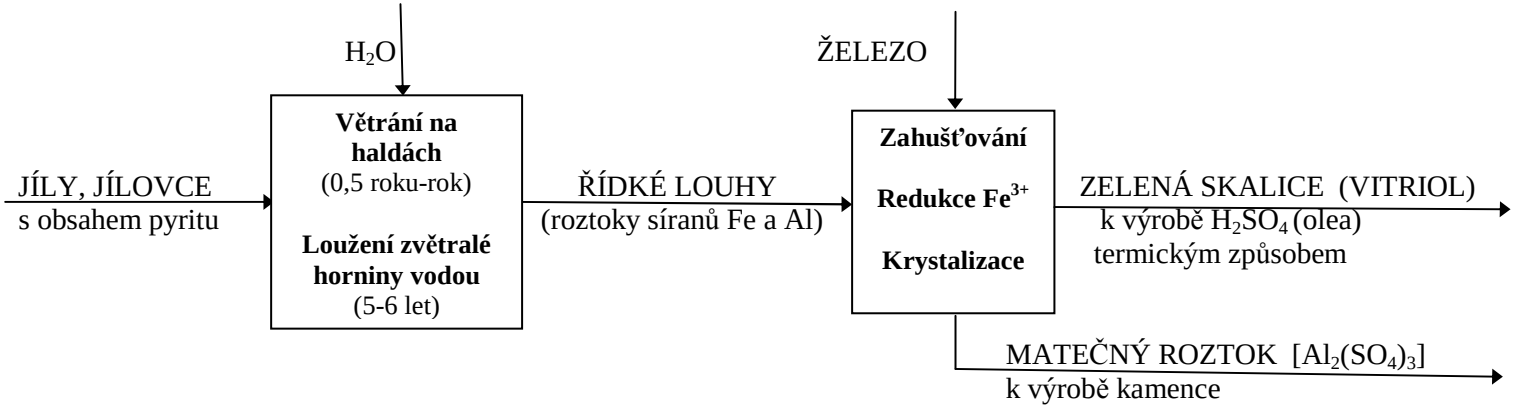
Jiné postupy výroby vitriolu ze sulfidických surovin se uplatňovaly v tzv. **kamencárnách** (v západních Čechách v průmyslovém měřítku především na Sokolovsku), kde produktem hlavním byly kamence potřebné pro výrobu koželužskou, papírenskou, textilní ap. a vedlejším vitriol. Surovinou zde byly **jíly** a **jílovce** z uhelných souvrství s vysokým obsahem Al_2O_3 i pyritu. Tuto technologii znázorňuje blokové schéma v obr. 2. Kromě uvedených reakcí se zde uplatňovalo i větrání pyritu

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad (7)$$

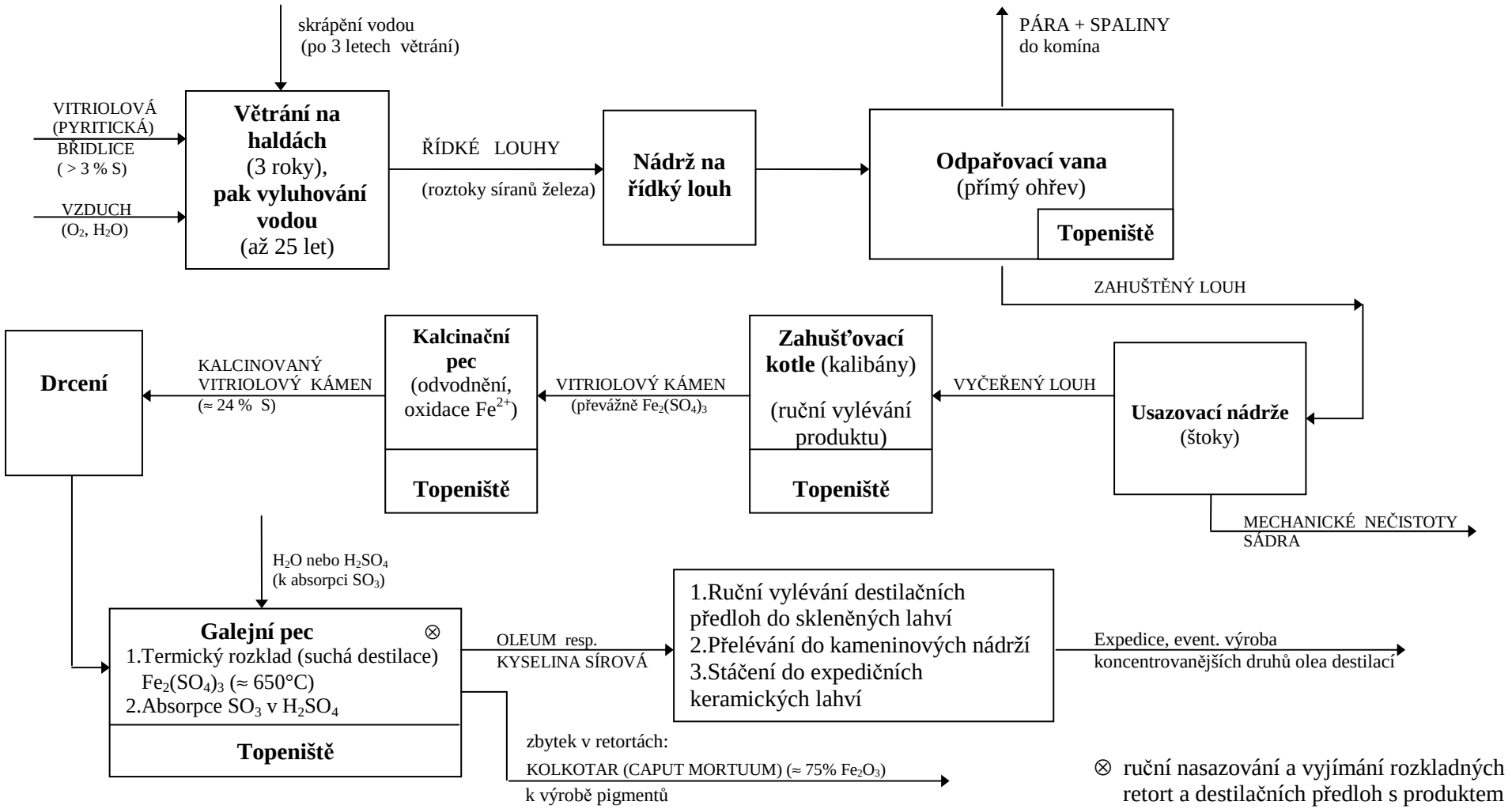
Větrání na haldách bylo také poměrně rychlé a loužení začínalo dříve než za rok. Hlinité minerály v surovině reagovaly se vzniklou H_2SO_4 na síran hlinitý, polotovar k výrobě kamenců (zejména draselno-hlinitého).



Obr. 1 **Zjednodušené schéma výroby vitriolu (zelené skalice) z pyritu pro další zpracování na H_2SO_4 (oleum) ve Velké Lukavici (Chrudimsko), v západních Čechách ojediněle[4]**



Obr. 2 **Zjednodušené schéma „kamencárny“ (současná výroba kamence a zelené skalice pro další zpracování na H_2SO_4 /oleum/ termickým způsobem) na Sokolovsku[4]**



Obr. 3 **Zjednodušené technologické schéma výroby olea resp. kyseliny sírové z vitriolových břidlic na Plzeňsku (výroba vitriolového kamene v Hromnicí aj., výroba olea v Břasích aj.[4]**

3.2 Výroba kyseliny sírové z vitriolového kamene

Tento postup je posledním vývojovým stupněm termické technologie a je charakteristický pro oblast severního Plzeňska a Rokycanska, kde se uplatňoval po celé 19. století až po období vrcholné konjunktury před kolapsem v 90. letech 19. století. Technologie byla založena na výskytu tzv. **vitriolových břidlic**, obsahujících pyrit, které se těžily a dále zpracovávaly na desítkách lokalit. Nejvýznamnější bylo mimořádně mohutné ložisko u Hromnice, jež se stalo hlavním zdrojem Starckova průmyslového impéria na Plzeňsku. V prvním období využití ložiska zde byla těžená surovina zpracována na **„vitriolový kámen“**, ze kterého se na místě vyráběla kyselina sírová či oleum. Později se v Hromnici vyráběl jen vitriolový kámen, který se dopravoval k vlastnímu tepelnému rozkladu a výrobě H_2SO_4 (olea) do jiných lokalit (především okolí Břas), kde byly výrobny (tzv. olejny) situovány v těsné blízkosti nalezišť kvalitního uhlí. Hromnický vitriolový kámen byl ze všech surovin pro termickou výrobu kyseliny sírové nejkvalitnější, obsahoval až 24 % síry (60 % SO_3).

3.2.1 Surovinová základna pro výrobu kyseliny sírové na Plzeňsku

Zmíněné **vitriolové břidlice** jsou sedimenty svrchního proterozoika, které vznikaly v redukčním prostředí v málo větraných hlubších polohách moře. Analýzy z doby těžby udávají vysoký obsah FeS_2 (6–12 %), což odpovídá asi 3–6 % síry. Novější analýzy z vrtů v pozůstalé části ložiska uvádějí ještě vyšší hodnoty. Pyrit je velmi jemně rozptýlený, pouhým okem zpravidla téměř nepostřehnutelný a jeho větrání je pomalé (před loužením surovina větrala na haldách 3 roky). Břidlice jsou šedé, s vysokým obsahem uhlíku (5–9 %), místy s polohami čistého grafitu. Mají nízký obsah jílových minerálů (málo Al_2O_3) a jsou proto nevhodné pro výrobu kamenců. Ložisko Hromnice bylo ve velkém těženo od r. 1802 nejprve hlubinným dobýváním, od r. 1829 odklizem.

Termická výroba H_2SO_4 měla velké nároky na energii (odpařování roztoků, termický rozklad v olejně aj.) a mohla se v regionu rozvíjet jen díky objevení ložisek uhlí, které rychle vytlačilo původní otop dřevem (zcela od r. 1819). Kvalitní uhlí se těžilo v okolí Břas a Kaznějova.

Třetí rozhodující podmínkou rozvoje výroby byla v regionu výroba vhodných keramických jílů, které se užívaly ve výrobě žáruvzdorných a kyselinovzdorných keramických nádob potřebných ve vlastní výrobě a k transportu výrobků. (V době vrcholné konjunktury šlo o miliony nádob ročně.) Výroba kyseliny sírové je tedy významně spojena i s pozdějším obrovským rozmachem keramických výrob, k němuž na severním Plzeňsku došlo po objevení ložisek kaolinu.

Firma J. D. Starck, původně s jádrem těžební a výrobní činnosti na Sokolovsku tak ve 2. polovině 19. století převedla těžiště své činnosti na Plzeňsko a vytvořila zde skutečný

těžebně-průmyslový komplex, který byl důmyslně provázán a ovládal těžbu a využití všech tří zmíněných surovinových zdrojů (vitriolové břidlice, uhlí, keramické suroviny).

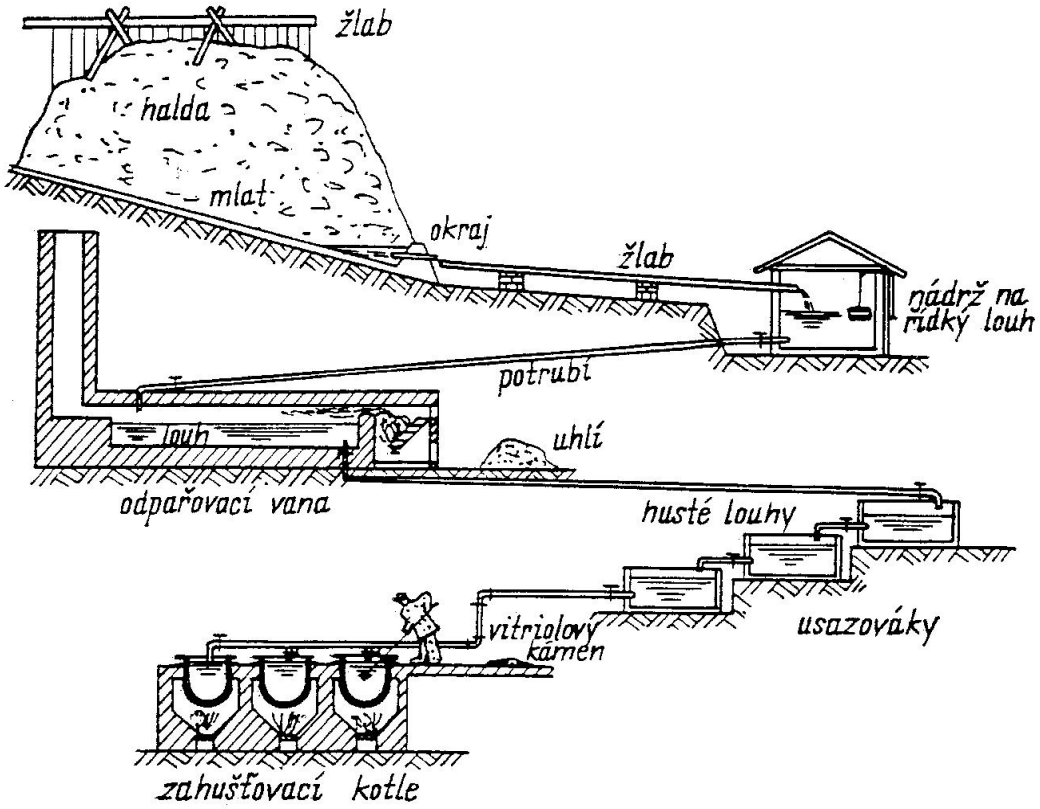
Důležitou podmínkou pro výrobu byl také dostatek vody (mj. pro vyluhování hald). Časem nedostačující blízký potok byl v Hromnici doplněn několik kilometrů dlouhými podzemními akvadukty z pramenišť. Pro dopravu surovin, polotovarů i produktů byla vytvořena na tehdejší dobu vyspělá dopravní tepna mezi Kaznějovem a Břasy.

3.2.2 Technologie výroby kyseliny sírové (olea) z vitriolového kamene

Chemismus výroby vitriolového kamene zjednodušeně vyjadřují reakce (7) a navazující reakce

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad (8)$$

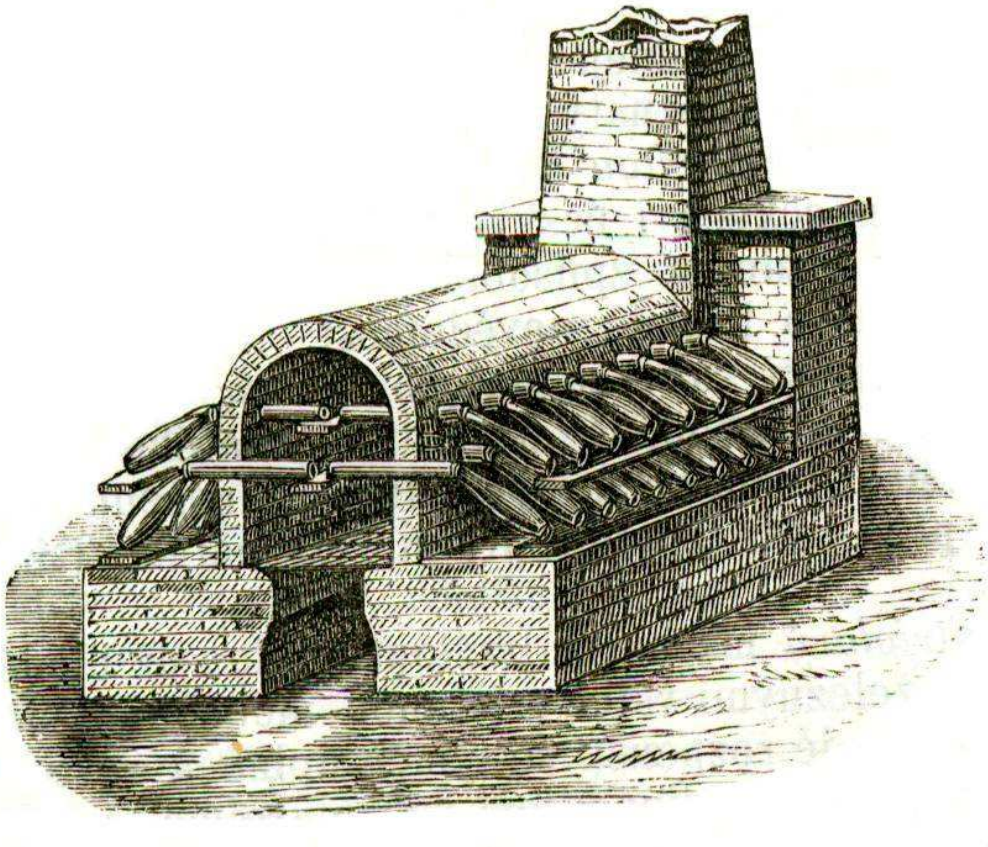
$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O + 3\,O_2 \rightarrow 3\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 \qquad (9)$$



Obr. 4 **Zjednodušené schéma výroby vitriolového kamene v Hromnici u Plzně**[1]

Technologie **výroby vitriolového kamene** v Hromnici je znázorněna v horních dvou třetinách blokového schématu na obr. 3 a na obr. 4, v němž jsou shrnuty i důležité technologické parametry. Vytěžená břidlice, drcená nejprve ručně, teprve od r. 1858 parou

poháněným drtičem, byla uložena na haldách s nepropustným podložím (mlatem), vysokých obvykle přes 10 m. Zde větrala 3 roky a poté nastalo vyluhování skrápěním vodou z přenosných žlabů, které trvalo 20–25 let. Výluh z hald tvořil zředěný roztok $Fe_2(SO_4)_3$ s menším množstvím $FeSO_4$ a $Al_2(SO_4)_3$. 1. stupeň zahušťování tvořila odpařovací vana, odpařování probíhalo na povrchu louhů vedených v protiproudu ke spalinám z topeniště. Po odstranění pevných nečistot v sedimentačních nádržích (tzv. štoky) následoval 2. stupeň zahuštění v litinových kotlích („kalibánech“), odkud se ručně vylévala kaše tuhnoucí na podlaze. Po ručním rozdrcení se tuhá krusta dávkovala do kalcinační pece s přímým ohřevem spalinami (v obr. 4 není zachycena), kde se při cca 500 °C odstranily zbytky vody a zbývající $FeSO_4$ zčásti převedl na $Fe_2(SO_4)_3$. Produkt obsahoval asi 68 % $Fe_2(SO_4)_3$, 9 % $FeSO_4$ a 23 % $Al_2(SO_4)_3$. Po průchodu drtičem byl v sudech přepravován do olejny.



Obr. 5 **Zjednodušené schéma dvouřadé galejní pece**[2]

Technologické schéma olejny je znázorněno ve spodní linii na obr. 3. Jádrem olejny byly přímo otápěné **pece** zvané **galejní** (podle podoby s námořní galérou) (obr. 5). V galejní peci probíhal rozklad vitriolového kamene, který zjednodušeně vystihuje reakce (5) a

navazující reakce SO_3 s vodou za vzniku H_2SO_4 (olea) podle rovnice (6). Pec byla stabilní jen ve spodní části (roštové topeniště na uhlí), s půdorysem asi 5x2 m, klenba se vyzdívala pro každý výrobní cyklus znovu. Uvnitř vytápěného prostoru byly v několika dvojitých řadách nad sebou horizontálně uloženy keramické **retorty** (obr. 6) s násadou vitriolového kamene (přes 1 kg). Délka vnitřní rozkladné retorty byla asi 50 cm. Ústí retort procházelo klenbou galejní pece (obr. 5) a zvenku do něj byly zasazeny keramické destilační předlohy stejného tvaru jako vnitřní retorty, jen s poněkud užšími hrdly. Předlohy směřovaly ven (byly jen podepřeny latěmi) a připomínaly vesla víceřadé veslice – galéry. Předlohy byly naplněné absorpční kapalinou. Tou mohla být voda, ale pro výrobu olea ve vrcholné éře vývoje byla většinou užívána zahuštěná komorová kyselina sírová (93-97%). Objem předložené konc. H_2SO_4 byl menší než 500 ml. Teplota v peci se postupně zvyšovala na cca 650 ^{o}C, až se po oddestilování zbytků vody začaly uvolňovat bílé dýmy SO_3. Pak se do ústí retort nasadily předlohy a utěsnily jílem. Uvolňování SO_3 trvalo asi 36 hodin, v jednom cyklu pece (postavení, provoz, chladnutí, rozehřátí), který trval několik dní, se spotřebovalo skoro 2 000 kg uhlí. Podle sortimentu vyráběného olea (vyrábělo se s obsahem minimálně 4,5 % volného SO_3) a podle koncentrace předložené kyseliny se užívalo i více (1–5) opakovaných rozkladných cyklů.



Obr. 6 **Rozkladná retorta galejní pece**

Ve vrcholném období vývoje mívaly olejny většinou do 20 galejních pecí. (Na rozdíl od obr. 5 nebyly ve Starckových olejnách pece dvouřadé, ale pětiřadé a měly asi 300 rozkladných retort s celkovou násadou asi téměř 500 kg. Jak bylo řečeno, jejich tvar byl shodný s tvarem předloh a odpovídal obr. 5 a 6. Válcový tvar zobrazený na obr. 5 („fagot“) se užíval kvůli zpevnění stavby, ale jen v horní řadě. Většinou to byl jeden válec na obou stranách otevřený, spojující obě protilehlé stěny klenby. Kvůli rovnoměrnému prohřátí všech rozkladných retort měly víceřadé pece omezený tah; postrádaly komín a spaliny odcházely otvory v peci do výrobny a odtud ven otvory ve střeše.

3.2.3 Vedlejší produkty výroby kyseliny sírové (olea) z vitriolového kamene

Vedlejším produktem rozkladu vitriolového kamene (samozřejmě i dříve užívané zelené skalice) byl oxid železitý (rovnice 5) s příměsmi. Ten zůstával jako zbytek v retortách a po rozebrání pece se ručně vysypával. Tento produkt měl alchymistický název **caput mortuum** (mrtvá hlava) jako protiklad k termínům spiritus vitrioli nebo anima vitrioli (duše vitriolu), kterými se označoval vydestilovaný podíl. Ještě častěji se pro zbytek po destilaci užíval termín **kolkotar** (počeštění slova golgothar, které souvisí s biblickou lokalitou Golgotha – místo lebek). Kolkotar obsahoval asi 75 % Fe_2O_3, 12 % Al_2O_3 a řadu dalších oxidů a jiných látek. Sloužil jako surovina pro výrobu pigmentů mj. pro nátěrové hmoty (k tomuto účelu se produkty rozkladu odpadního síranu železnatého užívají dodnes).

Kolkotar se po jemném rozemletí míchal s různými přísadami a žíhal v různých teplotních režimech. Firma Starck vyráběla desítky druhů pigmentů s 19 barevnými odstíny, nejen s přirozenou červenohnědou barvou. V 70. letech 19. století se v Břasích vyrábělo až 3000 tun pigmentů ročně. Pro srovnání: Maximální roční produkce olea firmy Starck činila 10 000 tun, což na tehdejší dobu byla úctyhodná kvanta. Výroba pigmentů ze zásob kolkotaru trvala až do r. 1915 a přežila zánik vlastní výroby kyseliny sírové. (Těžba vitriolové břidlice a výroba vitriolového kamene v Hromnici byla zastavena v r. 1893 a výroba olea ze zásob vitriolového kamene skončila v Břasích v r. 1900.)

4 PAMÁTKY PO TERMICKÉ VÝROBĚ KYSELINY SÍROVÉ NA PLZEŇSKU

Na Plzeňsku (i na území samotné Plzně) se prováděla těžba vitriolových břidlic a navazující výroba vitriolového kamene asi ve 40 lokalitách. V regionu pracovalo asi 45 olejen, většina v Břasích a v Kaznějově. Nejvíce materiálních památek se zachovalo po těžbě břidlic (těžní či odvodňovací štoly, lomy – v několika případech jako zatopené oprámy, hlušinové haldy). Památky postupně mizí, jako např. pěkně zachovalý odkliz v Chotiné, který byl v posledních letech zavezen skládkou. Z výroben vitriolového kamene se zachovaly vyloužené haldy; pozůstatky po technologických zařízeních dnes již neexistují.

Po olejnách se zachovaly zarostlé popelové haldy, obsahující často střepy po retortách či předlohách. Hromady retort se zbytky kolkotaru či destilačních předloh byly před několika desetiletími běžně dostupné na odkrytých úložištích. Dnes se dají s obtížemi nalézt jen „archeologickým postupem“. Retorta ve zlaté barvě je zvěčněna jako součást obecního znaku obce Břasy.

Daleko nejzachovalejší lokalitou, která byla zachována díky tomu, že se stala předmětem ochrany přírody, je areál v Hromnici asi 15 km severně od Plzně Je známý pod jménem **Hromnické jezírko** a od r. 1975 je chráněnou přírodní památkou. Tento areál je velmi vhodný pro exkurze se zaměřením chemickým, geologickým i komplexně přírodovědným. Plánek areálu je v obr. 7, obr. 8 ukazuje pohled od východního břehu jezírka. Na fotografii je vidět mohutná tmavě zbarvená vrstva pyritických břidlic, nad ní světlá vrstva jalového nadloží překrytá vylouženými haldami porostlými lesíkem převážně z břízy a borovice. Jezírko vzniklo zatopením opuštěného lomu vodou v důsledku ucpání odvodňovacích štol závalem. Plocha jezírka je asi 2,5 ha, délka asi 200 m, celková hloubka od hrany lomu asi 60 m, z toho asi 15 m je hloubka vody. V mapce jsou vyznačeny dvě odvodňovací štoly, dnes obě ucpané. Původní stará (č. 11) má délku 274 m; nová (č. 12), vyražená v r. 1868 hluboko pod dnem dnešního jezírka je dlouhá 659 m a dosahuje pod západní okraj lomu, kde těžba končila. Původní hlubinná těžba břidlice (rumpálem) byla nahrazena teprve v r. 1830 těžbou lomovou. Vytěžená ruda se po kolejích svážela k těžní věži umístěné u č. 6. V těchto místech se zachovalo v původní dispozici několik budov z důlního závodu. Jádro výrobny vitriolového kamene je v místech dnešního hřiště (č. 8) a jeho okolí. Zde se dobře zachovala jen bývalá budova ředitelství chemického závodu (č. 9).

Jezírko je obklopeno haldami. Jedná se o haldy vyloužené (č. 2) nebo hlušinové (č. 4). Pozoruhodné jsou zejména haldy (č. 3), které byly založeny, ale kvůli kolapsu výroby již nebyly zpracovány. V nich stále ještě probíhají přirozené procesy větrání a vyluhování, které jsou pozorovatelné např. na výronech prosáklé dešťové vody, která je kyselá a demonstruje se rezavými produkty hydrolýzy solí Fe^{3+}. Ty lze také dobře pozorovat při výronu průsaku při ústí odvodňovacích štol. Samotné jezírko má vodu žlutavou díky solím Fe^{3+}, v tlusté vrstvě vody se jeví velmi silně zbarvené. Zbarvení podle osvětlení kolísá ve více méně hnědých až červenohnědých odstínech. Voda jezírka obsahuje rozpuštěný síran železitý a volnou kyselinu sírovou. pH vody kolísá kolem hodnoty cca 2,7. Ionty Fe^{3+} podléhají hydrolýze podle rovnice

$$Fe^{3+} + 3\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\,H^+ \qquad (10)$$

Na dně jezírka či na usazených předmětech můžeme pozorovat vyloučený rezavý povlak $Fe(OH)_3$.

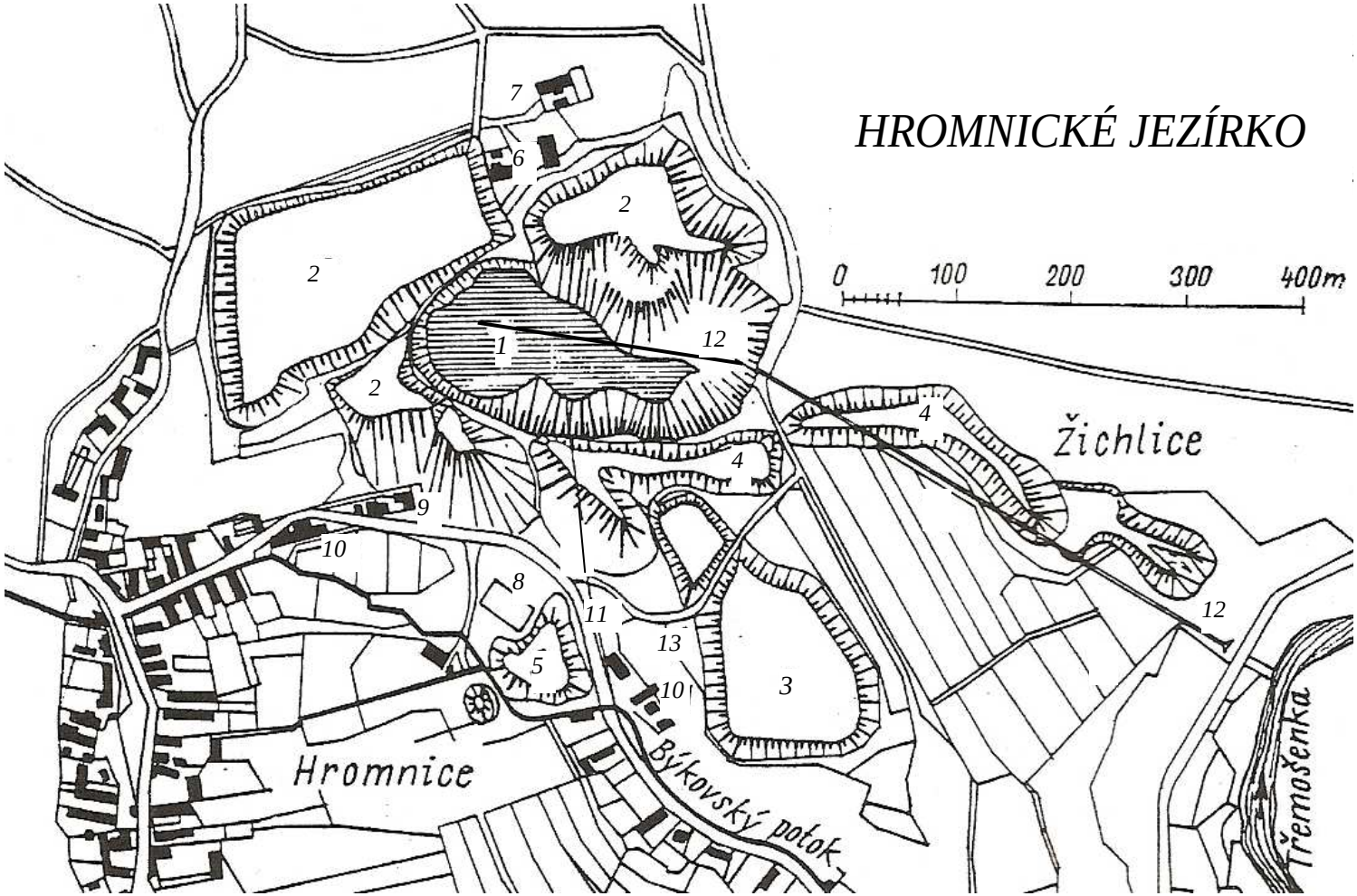
Procesy atmosférického zvětrávání pyritu v břidlici lze výborně pozorovat v krátké štole a při jejím vchodu několik metrů nad hladinou východního břehu jezírka. Vyskytují se tam vykrystalizované (často rozteklé) sekundární síranové nerosty nazelenalé či žlutozeleného zbarvení, např. copiapit $(Fe^{II},Mg)Fe^{III}(SO_4)_6(OH)_2$ či jarosit $KFe_3^{III}(SO_4)_2(OH)_6$. Ve svahu pod štolou je také nejlepší naleziště velmi čistého grafitu.

Uvedená chemická pozorování v terénu je velmi vhodné doplnit měřením pH vody přenosným pH metrem nebo aspoň přesnějšími indikátorovými papírky typu pH_{An}. Je vhodné také odebrat vzorky vody pro následné laboratorní analýzy, minimálně důkazy iontů Fe^{3+} a SO_4^{2-}, případně jejich kvantitativní stanovení. Náročnější je analýza pevných vzorků minerálů odebraných u štoly.

Voda jezírka vzhledem k nízkému pH je téměř bez života (kromě některých řas). Okolní terén byl ještě před 60 lety téměř holou měsíční krajinou. Dnes pionýrské acidotolerantní dřeviny (zejména bříza a borovice) a bylinný porost druhů tohoto typu (např. vřes) poskytují názornou ukázku vztahu mezi vegetačním pokryvem a chemismem hornin a vytvářejí spolu s jezírkem velmi romantickou krajinu kaňonů divokého západu.

5 ZÁVĚR

Výroba „české kyseliny sírové“ na Plzeňsku ve 2. polovině 19. století představuje nejúspěšnější období českého chemického průmyslu. Památky, které zůstaly po těžbě surovin a jejich zpracování přispívají k pochopení těchto procesů a jsou vynikající příležitostí pro terénní práci s chemickým i komplexně přírodovědným zaměřením.



Obr. 7 **Historický důlní a průmyslový areál firmy J. D. Starck u Hromnice (současné pozůstatky po těžbě vitriolových břidlic a výrobě vitriolového kamene, ukončené v r. 1893)** (podle lit.[1], upraveno)

1 zatopený odkliz **Hromnické jezírko**, **2** haldy vyloužené vitriolové břidlice, **3** haldy nevyloužené vitriolové břidlice, **4** hlušinové haldy (nadložní břidlice), **5** halda popela, **6** důlní budovy, nad těžní jámou, **7** cechovna („důlní dům“, šatna), **8** umístění zaniklé výrobny vitriolového kamene („minerálního závodu“), **9** budova ředitelství závodu, **10** ostatní budovy továrního areálu, **11** stará odvodňovací štola, **12** nová odvodňovací štola z r. 1868, **13** pomník patronů závodu (1814)



Obr. 8 **Hromnické jezírko od východu**

LITERATURA

1. Flek, J.: *Česká kyselina sírová a vitriolový průmysl v Čechách*. sborník VŠCHT v Praze, A 14. SPN, Praha 1977.
2. Jahn, J. V.: Chemie nerostná. I. L. Kober, Praha 1871.
3. Jiskra, J.: *Johann David Edler von Starck*. Krajské muzeum Sokolov, Sokolov 2005.
4. Kraitr, M., Sirotek, V., Richtr, V., in: *Chemie XX* (sborník katedry chemie), str. 103. ZČU, Plzeň 2004.
5. Kraitr, M., in: *Plzeňsko*, str. 450. Baset, Praha 2008.
6. Kraitr, M.: Biologie-Chemie-Zeměpis **20**, č. 3x, str. 24 (2011).
7. Laška, J., in: *Sborník PF v Plzni, Chemie IX*, str. 61. SPN, Praha 1973.
8. http://lokality.geology.cz/1164. Staženo 31. 5.2013.
9. Neiser, J., Hauzar, I., Kraitr, M., Jelínek, F.: *Obecná chemická technologie*. SPN, Praha 1981.
10. Richtr, V., Štrofová, J., Kraitr, M.: in: *Příprava učitelů chemie na environmentální výchovu k trvale udržitelnému rozvoji* (sborník příspěvků z mezinárodní konference), str. 103. MU, Brno 2007.