

PRÍSPEVOK K CYKLICKEJ VÝROBE TIOSÍRANU SODNÉHO VZNIK POLYTIOKYSELÍN PRI VÝROBE TIOSÍRANU SODNÉHO

FRANTIŠEK HANIC

Všeobecné fyzikálne a chemické vlastnosti

Tiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (tzv. sírnatan sodný) je bezfarebná kryštalická látka. Kryštaluje v jednoklonných prizmách. Topí sa pri $48,17^\circ\text{C}$, dehydratuje sa pri 215°C , nad 223°C sa rozkladá na síran a pentasulfid:



ktorý sa pri vyššej teplote takisto rozkladá:



Na vzduchu je $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ pomerne stály.

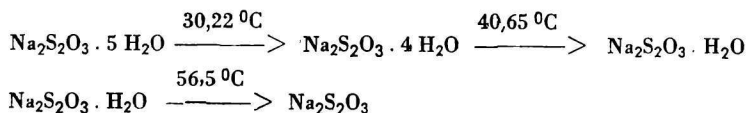
Z roztokov kryštaluje v rozličných hydrátoch podľa meniacich sa podmienok kryštalizácie. Vplyvom teploty sa mení obsah kryštalovej vody. Podľa použitého počiatočného hydrátu a podľa teplôt, pri ktorých nastane zmena obsahu kryštalových vôd, rozdeľujeme tieto hydráty do piatich skupín. Podľa teploty nastáva zmena tak, že môžu vzniknúť len hydráty jednej skupiny, nie však druhej skupiny.

Primárne hydráty

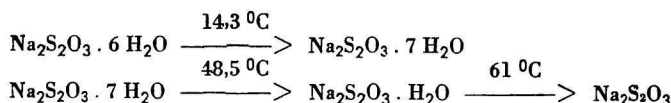
Z roztoku primárneho hydrátu sa po zahutnení na kryštalizáciu pod teplotu $48,17^\circ\text{C}$ vylúči hydrát $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, kým po zahutnení nad túto teplotu vykryštaluje $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Sekundárne hydráty

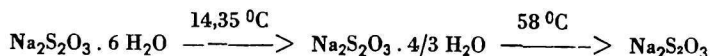
Jednotlivé teploty premeny sekundárnych hydrátov sú:

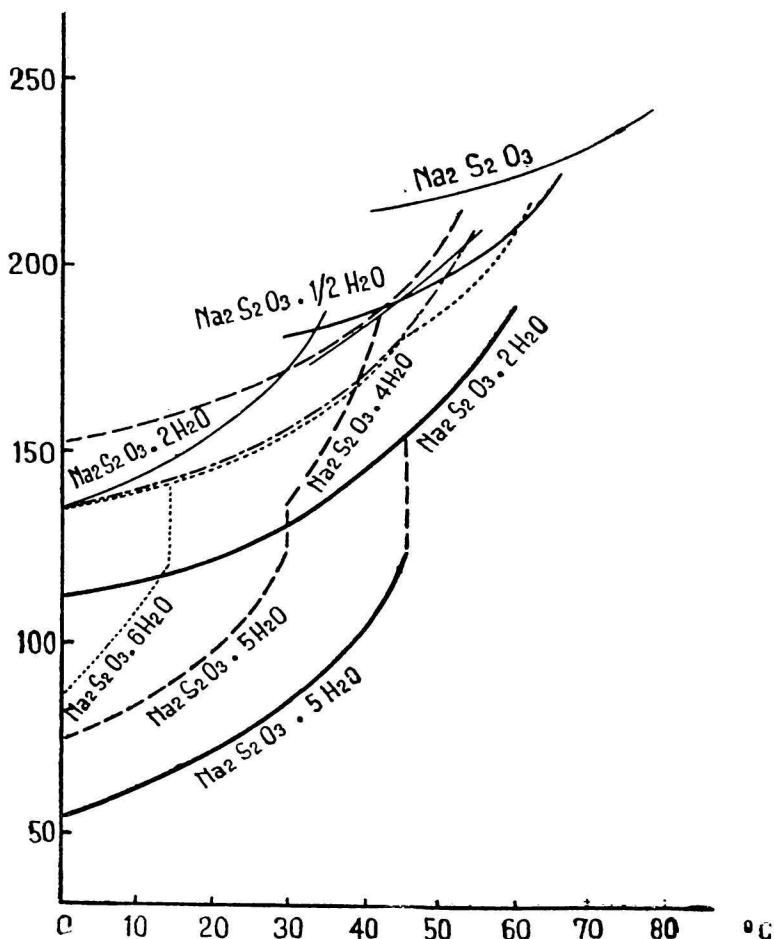


Terciárne hydráty



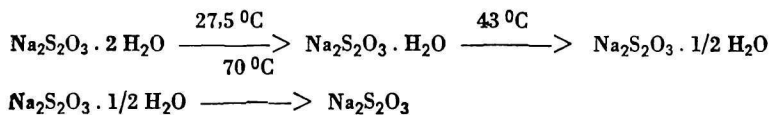
Kvartérne hydráty



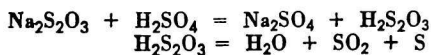


Obr. 1. Rozpustnosť tiosíranu sodného.

Kvintérne hydráty



Z chemických vlastností tiosíranu sodného sú dôležité reakcie s chlóróm, chlórovou a brómovou vodou, s jódom a s KMnO_4 . Tiosíran sodný rozpúšťa halogenidy striebra. Kyseliny uvoľňujú z jeho roztoku tiosírovú kyselinu, ktorá je však veľmi nestála a ihneď sa rozkladá:



Kyselina tiosírová, hoci je nestála, je veľmi silnou kyselinou. Jej disociačná konštanta je $K = 1 \cdot 10^2$ (pri 25 °C).

Príprava tiosíranu sodného

Tiosíran sodný možno pripraviť niekoľkými spôsobmi, z ktorých podstatný význam majú spôsoby: sírniový (sulfidový), polysulfidový, sirovodíkový, siričitanový (sulfitový) a síranový (sulfátový). Okrem toho sa tiosíran pripravuje ako vedľajší produkt pri výrobe hydrosiričitanu (hydrosulfitu) a pri čistení priemyselných plynov od síry.

Táto práca sa zapodieva spôsobom výroby tiosíranu sodného z plynného SO_2 a H_2S , ktoré sa privádzajú do roztoku NaOH . Spôsob prípravy je cyklický a vo výrobnom postupe možno obísť zahusťovanie na kryštalizáciu.

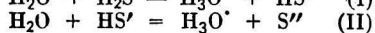
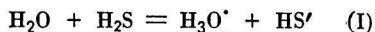
Teória výrobného spôsobu

Ak sa privádza plynný SO_2 a H_2S do destilovanej vody, vzniká tzv. Wackenderov roztok, ktorého zloženie závisí od pomeru, v akom sa plyny do vody privádzajú. Na zloženie roztoku má vplyv aj teplota. V jednotlivých prípadoch sa dá v roztoku kvantitatívne stanoviť SO_4'' , $\text{S}_4\text{O}_6''$, $\text{S}_2\text{O}_3''$, niekedy SO_4'' a S. Za privádzania plynov v pomere $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 2$ alebo $2 : 1$ vzniká pri obvyčajnej teplote výlučne $\text{S}_5\text{O}_6''$. Tetratiokyselinu možno pozorovať len nad 70 °C. Súčasne ubúda pentatiokyseliny. Pri stúpajúcej teplote vznikajú obe kyseliny v približne rovnakom množstve, avšak pre nepatrnú rozpustnosť SO_2 a H_2S len v malom množstve. Triteriokyselina za takýchto podmienok nevznikne, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sa však dokáže v každom prípade. Síra a polysulfidy sa tvoria vo veľkom množstve. Prítomnosť $\text{S}_3\text{O}_6''$ a H_2SO_4 ukazuje vždy na hlbší rozklad.

Ak privádzame H_2S a SO_2 do roztoku ľúhu, zastaví sa reakcia v alkalickom prostredí na tiosulfátovom stupni. Reakcia sa však musí prerušiť v neutrálnom bode.

Pohlcovanie H_2S a SO_2 v alkalickom roztoku

Sirovodík má vo vodnom roztoku vlastnosti slabej kyseliny. Popri nerozštiepených molekulách H_2S vyskytujú sa vo vodnom roztoku ióny HS' a S'' . Disociácia sa deje podľa rovnice:



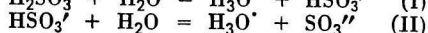
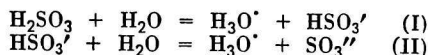
Disociácia sa spravuje rovnovážnymi konštantami:

$$K_1 = \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{HS}']}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5,7 \cdot 10^{-8}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{S}'']}{[\text{HS}']} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

Odštiepenie druhého vodíka je omnoho obťažnejšie. Ďalšej disociácii bráni záporný náboj, ktorý sa po odštiepení prvého vodíka usadil na síre. Tento záporný náboj znižuje polaritu väzby S—H, preto je disociačná konštanta K_2 oveľa nižšia.

Lepšie sa uplatnia slabokyslé vlastnosti sirovodíka v styku so zásaditými látkami. Za privádzania H_2S do roztoku alkalického líhu nastáva jeho neutralizácia. Vysoká koncentrácia iónov OH' spôsobuje hlbokú disociáciu, lebo rovnovážna konštanta musí ostať nezmenená. Ak napr. $pH = 13$, pomer je $HS':H_2S = 5,7 \cdot 10^5$. Disociácia do druhého stupňa prebehne len pomerne málo. Pri $pH = 13$ pomer $S'':SH' = 1,2 \cdot 10^{-2}$, čo znamená, že len asi jedna stotina SH' ďalej disociuje. Anión SH' bude teda v alkalickom prostredí veľmi stály.

Za privádzania SO_2 do roztoku líhu sú pomery odlišné, lebo kyselina siričitá je pomerne silnou kyselinou. Disociácia kyseliny siričitej prebieha opäť vo dvoch stupňoch:



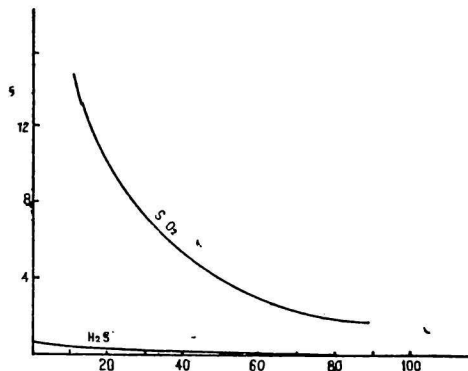
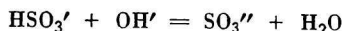
Pre disociáciu platia rovnovážne konštanty:

$$K_1 = \frac{[H'] \cdot [HSO_3']}{[H_2SO_3]} = 1,72 \cdot 10^{-2}; \quad K_2 = \frac{[H'] \cdot [SO_3'']}{[HSO_3']} = 6,24 \cdot 10^{-8}$$

Pri $pH = 13$ sú potom takéto pomery:

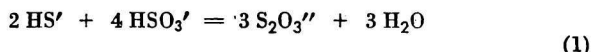
$HSO_3':H_2SO_3 = 1,72 \cdot 10^{11}$. V alkalickom roztoku je teda len veľmi málo nerozštiepených molekúl H_2SO_3 .

Pre pomer SO_3'' a HSO_3' platí vzťah $SO_3'':HSO_3' = 6,24 \cdot 10^5$. Ióny HSO_3' sú teda v alkalickom prostredí veľmi nestále a disociácia prebehne do druhého stupňa podľa rovnice:



Obr. 2. Rozpustnosť H_2S a SO_2 v 100 g H_2O .

V prítomnosti iónov SH' reagujú ióny HSO_3' s iónmi HS' podľa rovnice:

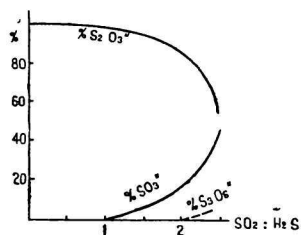


Na absorpciu a priebeh reakcie má vplyv teplota. Aby sa mohli vytvoriť kyseliny H_2S a H_2SO_3 , musia sa viazať molekuly H_2S a SO_2 na dipólové molekuly vody. Neabsorbované plyny unikajú nevyužitú. Okrem toho sama reakcia má exotermný charakter, preto sa jej rovnováha, zodpovedajúca rovnici (1), posunuje pri odoberaní tepla priebehom reakcie doprava. Rozpusťnosť plynov s teplotou klesá.

Aby reakcia (1) prebiehala jednosmerne, musí byť v roztoku prítomné dostatočné množstvo iónov HS' .

Za privádzania H_2S a SO_2 do alkalického roztoku v pomere $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 2,5$ sa tvorí $\text{S}_2\text{O}_3''$ a SO_3'' takmer v rovnakom množstve. Súčasne sa tvorí značné množstvo $\text{S}_3\text{O}_6''$, ktorý vzniká pôsobením HSO_3' na utvorený $\text{S}_2\text{O}_3''$. Keď sa sníži konc. HSO_3' , sťažuje sa tvorba $\text{S}_3\text{O}_6''$, prípadne sa úplne obmedzí. Pri pomere $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 1,8$ vzniká ešte asi 10% SO_3'' . Keď sa pomer ešte ďalej mení v prospech H_2S , mizne $\text{S}_3\text{O}_6''$ úplne a SO_3'' rýchlo klesá, takže pri pomere $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 0,8$ vzniká takmer výlučne tiosíran. Nadbytok H_2S však nevstupuje do reakcie, spotrebuje sa len stechiometrické množstvo. Výťažok NaOH je však kvantitatívny. Použité plyny môžu byť ľubovoľne zriedené.

Výťažok $\text{S}_2\text{O}_3''$ v závislosti od složenía plynov:



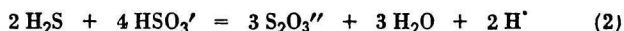
Obr. 3. Závislosť výťažku $\text{S}_2\text{O}_3''$, SO_3'' , a $\text{S}_3\text{O}_6''$ od složenía plynnej smesi H_2S a SO_2 .

Ak sa reakcia neukončí v neutrálnom bode, roztok sa samovoľne okyslí. Z roztoku, stále sa obohacujúceho sírou, postupne mizne tiosíran a mení sa na polytionáty. Keďže tvorba polytionátov je pomerne neznáma, budeme sa zapodievať aj týmto problémom.

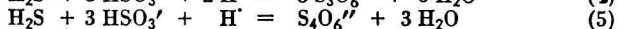
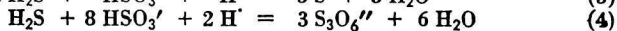
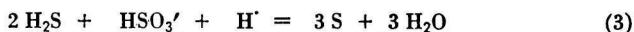
Tiosíran, pripravený uvedenou metódou, dá sa kvantitatívne premeniť na polytionáty, keď sa pomer privádzaných plynov zmení v prospech SO_2 . Pri pomere $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 3$ premenu takmer nepozorovať, naproti tomu pri pomere 1 : 5 ide veľmi rýchlo. Ďalšia zmena pomeru v prospech SO_2 nemá podstatný vplyv.

Ihneď na začiatku privádzania H_2S a SO_2 sa zjavuje voľná H_2SO_3 , ktorá spôsobuje kyslú reakciu. Jej maximum súhlasí s počiatkom intenzívnej tvorby tetrathonátu. Pomery sa zjednodušia, ak sa bude privádzať H_2S do roztoku primárneho siričitanu a budú sa pozorovať zmeny pH a obsahu polytiónových kyselín.

Počiatkové stúpnutie acidity súvisí s dejom, ktorým sa produkujú ióny H^+ :



Kyslosť spôsobená iónmi H^+ je však v skutočnosti menšia, lebo okrem deja (2) prebiehajú ešte vedľajšie reakcie, ktoré spotrebujú ióny H^+ . Ich výsledkom je tvorba S , $\text{S}_3\text{O}_6''$ a $\text{S}_4\text{O}_6''$:

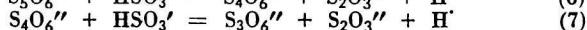
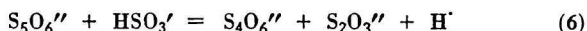


Časť H^+ spotrebuje ión SO_3'' na svoju premenu na ión HSO_3' :



Vznik voľnej H_2SO_3 na začiatku rozkladu spôsobila teda tvorba tiosíranu.

Množstvo voľnej H_2SO_3 v roztoku dosiahne maximum a potom klesá. S maximom súhlasí počiatok intenzívnej tvorby tetrathonátu (jeho vznik spotrebuje najviac H^+). Pozoruhodné však je, že tetrathonát sa tvorí vo väčšom množstve až potom, keď sa najväčšia časť bisulfitu už spotrebovala. Zjav stojí v úzkom súvisi so vznikom pentathonátu, ktorý sa objavuje po úplnom spotrebovaní bisulfitu. Toto sa vysvetľuje reakciou tetrathonátu a pentathonátu s HSO_3' :



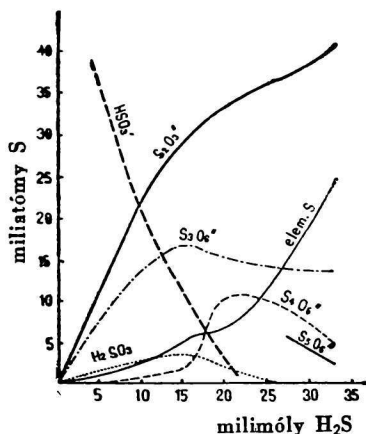
ktorou sa odbúravajú, hoci len čiastočne, na tritonát.

Rovnováha reakcie (6) je viac posunutá doprava a nastáva rýchlejšie ako pri reakcii (7). Kým teda roztok obsahuje značné množstvo HSO_3' , ako je to na začiatku rozkladu, pentathonát sa neobjavuje a tetrathonát vzniká len v obmedzenom množstve.

V okamihu, keď acidita dosiahla svoje maximum, asi $\frac{3}{4}$ primárneho siričitanu sa už spotrebovaly a môžu vzniknúť väčšie množstvá tetrathonátu; naproti tomu väčšie kvantá pentathonátu sa môžu tvoriť až pri značne nižšej koncentrácii.

Najväčší podiel tritonátu sa tvorí na začiatku reakcie, keď roztok ešte obsahuje veľa HSO_3' . Jeho vznik sa vysvetľuje reakciou HSO_3' s hypotetickým medziproduktom.

Spomínaný medziprodukt sa pre nestálosť neizoloval. Podal sa len jeho kvalitatívny dôkaz. Medziprodukt sa stabilizoval formaldehydom ako slúčenina, ktorá má redukčný účinok na indigo. Svojimi vlastnos-



Obr. 4. Priebeh reakcií v roztoku NaHSO_3 s rovnomerným prívodom H_2S .

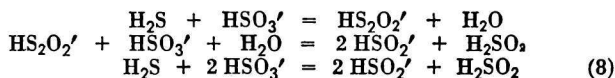
tami sa veľmi podobá *rongalitu*. Líši sa od neho zmenou redukčných schopností po oksylení; kým rongalit po oksylení zvýši redukčnú schopnosť, medziprodukt po oksylení stráca redukčnú schopnosť.

H_2S , NaHS , H_2SO_3 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ani samy ani v prítomnosti formaldehydu nespôsobujú redukciu indiga.

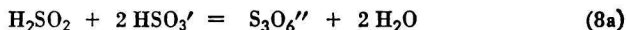
Obsah medziproduktu je veľmi malý, a to 0,0042 n.

Pravdepodobné složenie medziproduktu je $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Vznik medziproduktu sa vysvetľuje týmito reakciami:



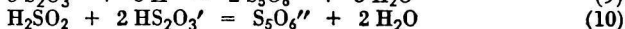
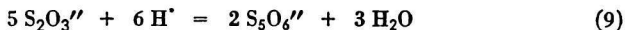
Tritionát sa tvorí zo vzniknutej kyseliny sulfoxylovej:



Najväčší podiel tritionátu sa teda tvorí na začiatku reakcie, keď je roztok bohatý na ióny HSO_3' .

Rýchlosť reakcie (8) je úmerná štvorcu koncentrácie HSO_3' . Ak bude teda rýchlosť privádzania H_2S konštantná, rýchlosť tvorby H_2SO_2 a tým aj $\text{S}_3\text{O}_6''$ bude v skutočnosti určená koncentráciou iónov HSO_3' , nachádzajúcich sa v roztoku. Keby vznikali polytionáty z $\text{S}_3\text{O}_6''$, ako to predpokladajú niektoré teórie, musela by rýchlosť ich tvorby klesať s koncentráciou HSO_3' . To však nie je tak. Tvorba $\text{S}_5\text{O}_6''$ a $\text{S}_4\text{O}_5''$ musí ísť bez účasti $\text{S}_3\text{O}_6''$.

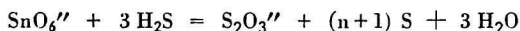
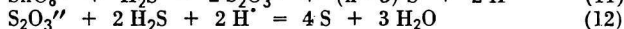
Vznik $\text{S}_5\text{O}_6''$ sa deje primárne, a to podľa niektorých autorov polykondenzáciou z $\text{S}_2\text{O}_3''$ (9), podľa iných zo sulfoxylovej kyseliny a tiosíranu (10):



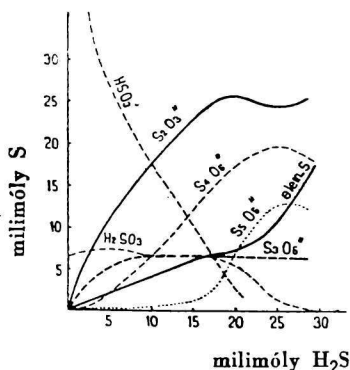
Obom reakciám je spoločný predpoklad vzniku S_5O_6'' cez S_2O_3'' , ako aj vysoká spotreba H' . Dej (9, 10) predpokladá teda vysokú koncentráciu H' , pri ktorej by mohol jestvovať ión HS_2O_3' . Tetratiónt, ktorého vznik sa viaže na tieto reakcie, môže sa vo väčšej miere tvoriť len vtedy, keď tvorba S_2O_3'' spôsobí silné zvýšenie koncentrácie iónov H' (6). Tvorbu S_4O_6'' podporuje prítomnosť HSO_3' a zníženie koncentrácie H' v dôsledku tvorby S_5O_6'' .

Vzniká teda S_5O_6'' primárne, kým S_4O_6'' sa tvorí z S_5O_6'' sekundárne podľa (6).

Vylučovanie síry, pokles obsahu polytiokyselín, stúpnutie obsahu S_2O_3'' sa vysvetľuje účinkom nadbytočného H_2S na ióny polytionátov podľa rovníc:



Podľa reakcie (9, 10) sa dá očakávať, že keď sa v počiatočnom roztoku zvýši koncentrácia H' , S_4O_6'' a S_5O_6'' sa vytvoria skôr. Ak roztok primárneho siričitanu okyslíme na začiatku reakcie kyselinou siričitou, nápadne vzrastie výťažok S_4O_6'' a S_5O_6'' na úkor S_3O_3'' a S_2O_3'' .

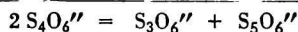
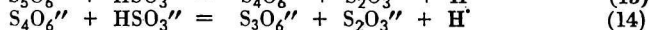


Obr. 5. Účinok H_2S na roztok $KHSO_3$ okyslený kyselinou siričitou.
(Účinok H_2S na roztok HSO_3' , okyslený kyselinou siričitou.)

Hneď na začiatku rozkladu sú S_2O_3'' a S_3O_6'' hlavnými produktmi. Avšak už na začiatku rozkladu sa dajú zistiť nepatrné množstvá S_4O_6'' a dokázateľné stopy S_5O_6'' . Zatiaľ čo sa koncentrácia S_5O_6'' v priebehu ďalšieho rozkladu znateľne nemení, koncentrácia S_4O_6'' vzrastá veľmi rýchlo. Tvorba S_3O_6'' sa ustáli, keď jeho koncentrácia dosiahla určitú hodnotu. S_5O_6'' sa zjavuje vo väčšom množstve tiež len v ďalšom priebehu rozkladu, avšak oveľa skôr, ako sa spotrebuje HSO_3' . Jeho rýchly vzrast je sprevádzaný rýchlym poklesom acidity. Ku koncu reakcie, keď sa HSO_3' spotreboval, vracia sa obsah S_2O_3'' na pôvodné množstvo.

Vplyv H_2S na roztok HSO_3' obsahujúci S_2O_3''

Výťažok polytionátov stúpne, ak do roztoku siričitanu vopred pridáme S_2O_3'' a len potom do roztoku zavádzame H_2S . Prísada S_2O_3'' viac ovplyvňuje výťažok S_3O_6'' ako S_4O_6'' a S_5O_6'' . Musí sa tu vziať do úvahy vzájomný účinok týchto dejov v reakčnom prostredí:



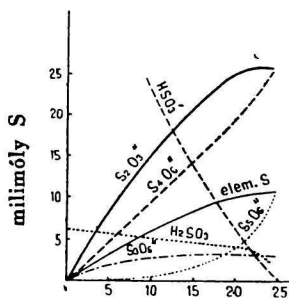
Priebeh týchto reakcií katalyticky ovplyvňuje S_2O_3'' .

Súčasná privádzanie H_2S a SO_2 do neutrálneho roztoku S_2O_3'

(Vplyv zmenšenia počiatkovej koncentrácie HSO_3')

Ióny S_4O_6'' vznikajú po spotrebovaní väčšieho množstva HSO_3' podľa rovníc (13, 14). V priebehu rozkladu sa posunuje rovnováha zľava doprava, lebo reakcia (13) môže prebiehať zprava doľava len za prítomnosti dostatočného množstva S_3O_6'' , S_2O_3'' a H' a reakcia (14) len vtedy, keď okrem týchto iónov je prítomné dostatočné množstvo S_4O_6'' .

Snížením počiatkovej koncentrácie HSO_3' vzniká oveľa menej S_3O_6'' . Krivka S_3O_6'' prebieha celkom podobne ako v predchádzajúcom grafe, dosahuje však len asi polovicu koncentrácie, dosiahnutej v predchádzajúcom prípade. Pritom je výťažok tetracionátu vyšší. Ku koncu spotreby bisulfitu dosahuje tetracionát takmer výťažok tiosíranu. Výťažky S_5O_6'' sa v oboch prípadoch len málo líšia, čo sa dá vysvetliť tým, že rovnováha reakcie (13) nastáva desaťkrát rýchlejšie ako v reakcii (10). Obsah tritionátu klesá s klesajúcou kyslosťou.



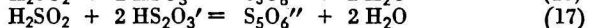
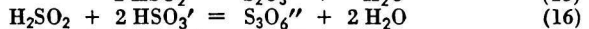
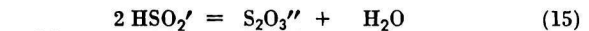
Obr. 6

Obsah tiosulfátu v reakčnom roztoku po dosiahnutí maxima sa opäť sníží. Potom znova stúpne na maximum, lebo začne rozklad polytionátov účinkom nadbytočného H_2S . Tvorba tetracionátu je v tomto štádiu veľmi intenzívna.

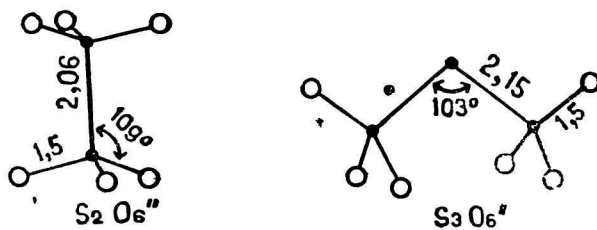
Koncentrácia H' klesá len vtedy, keď množstvo HSO_3' kleslo na nepatrný podiel. V tomto štádiu vznikajúci S_5O_6'' sa môže už len ne-

patrne odbúravať. Koncentrácia iónov H^+ rýchlo klesne pri maxime tvorby pentationátu, keď je roztok takmer neutrálny.

V kyslom prostredí sa vznikajúca kyselina sulfoxylová ihneď pri svojom vzniku rozkladá na S_2O_3'' , S_3O_6'' , S_5O_6'' a S podľa rovníc:



Hlavné množstvo tiosíranu a tritionátu, pokiaľ, pravda, neprebiehajú reakcie (13, 14), tvorí sa hneď od začiatku rozkladu. Keď sa medzitým roztok dostatočne obohatil tiosíranom a v roztoku je dostatočná koncentrácia iónov H^+ , začne prebiehať dej (16, 17). Tvorba tritionátu sa však rýchlo potlačí, a to už vtedy, keď ešte koncentrácia tiosíranu neprevýšila koncentráciu primárneho siričitanu. Dej (17) musí mať pri dostatočnej acidite väčšiu reakčnú rýchlosť ako (16).

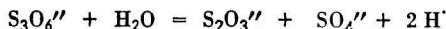


Obr. 7. Štruktúra iónov S_2O_6'' a S_3O_6'' .

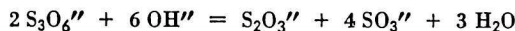
Štruktúra a stálosť polytiónových kyselín

Rozklad polytiónových kyselín.

S_3O_6'' sa v slabokyslom až v slabozásaditom roztoku rozkladá podľa rovníc:

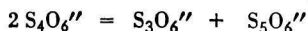


kým v silne alkalickom roztoku podľa rovníc:

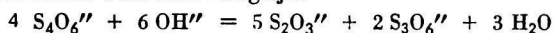


V silnekyslom roztoku nastáva komplikovaný rozklad. S_4O_6'' :

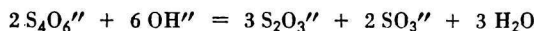
V slabokyslom roztoku sa rozkladá podľa rovnice:



V slaboalkalickom roztoku reaguje:

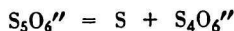


V silnealkalickom roztoku:

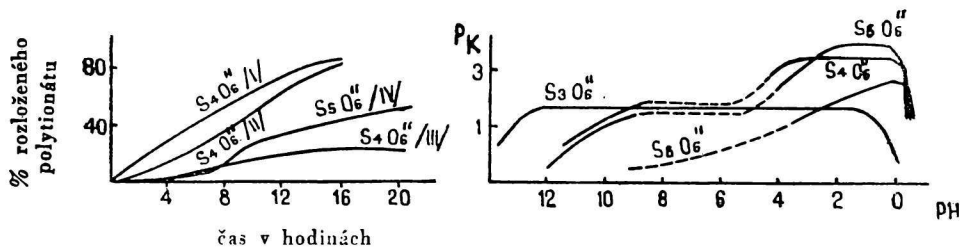
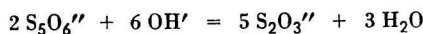


S_5O_6'' :

Slabokyslý vodný roztok sa rozkladá podľa rovnice:



Alkalický roztok:



Obr. 8. Závislosť rýchlosti rozkladu solí polytiónových kyselín od času a od pH.

Krivka (I)	... S_4O_6 ...	pH = 5,6	$pK = -\log K$
(II)	... S_4O_6 ...	4,6	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = \text{koeficient}$
(III)	... S_4O_6 ...	3,8	$t = \text{čas}$
(IV)	... S_5O_6 ...	4,6	$a = \text{koncentrácia polytiónátu na začiatku rozkladu}$
			$a-x = \text{koncentrácia polytiónátu v čase } t$

Výroba tiosíranu sodného z plynného H_2S a SO_2 v prostredí NaOH

Pri výrobe tiosíranu sodného možno využiť niektoré jeho vlastnosti. Významnou je zmena rozpustnosti pri zmenách teploty a za prítomnosti iných látok.

Tiosíran sodný, ako vyplýva z kriviek rozpustnosti, možno pomerne ľahko prekryštalovať, lebo rozpustnosť sa vplyvom teploty značne mení.

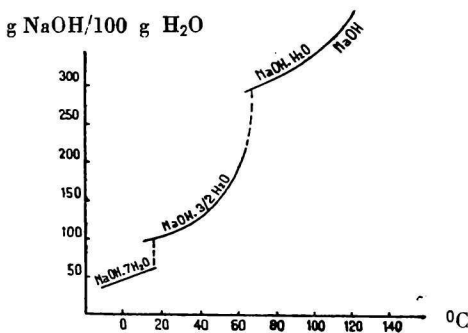
NaOH snižuje rozpustnosť tiosíranu sodného len v malej miere (15 n lúh nevylúči z roztoku tiosíranu nijaké kryštálky). Podobne sa chová aj Na_2CO_3 . Lúh je vo vode veľmi dobre rozpustný. Keď si pripravíme roztok, nasýtený súčasne NaOH a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, účinkom privádzaných plynov vzniká roztok presýtený tiosíranom a ďalšie množstvo tiosíranu sa vylúči v podobe kryštálov, ktorých zloženie závisí od teploty. Reakcia je exotermná a reakčné prostredie sa zahrieva. Tým však dostaneme roztok nasýtený pri vyššej teplote, z ktorého po ochladení vykryštaluje ďalší zodpovedajúci podiel tiosíranu (pozri tepelnú bilanciu výroby).

Keď sa reakcia blíži ku koncu, začne sa vylučovať síra, ktorá sa pri intenzívnom miešaní znova rozpúšťa. Nakoniec keď už vzniká väčšie množstvo síry, prúd H_2S sa zastaví. Kyslíčník siričitý sa privá-

dza až do odfarbenia reakčnej tekutiny. Odfarbenie indikuje ukončenie reakcie.

Návrh výrobného procesu

Plyny H_2S a SO_2 sa môžu použiť v ľubovoľnej koncentrácii, dôležité je len vhodne ustáliť ich pomer. Dobré výťažky dostaneme pri pomere $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 0,8$. Vzniknutý tiosíran je pri tomto pomere takmer 100%-ný. Pred privádzaním treba z plynov odstrániť prach a škodlivé prímesi. V plynach obsiahnutý CO_2 neškodí, lebo kyselina siričitá je oveľa silnejšia ako kyselina uhličitá a CO_2 uniká neabsorbovaný. Aby sa dal ustáliť vhodný pomer, treba zistiť koncentráciu plynov a podľa toho plynomermi regulovať prietokovú rýchlosť. Plyny sa preto musia privádzať oddelene.



Obr. 9. Rozpustnosť NaOH .

Koncentrácia lúhov

Pri dostatočne vysokej koncentrácii lúhu sodného sa vylučujú kryštálky tiosíranu už za privádzania reakčných plynov. Vhodným spôsobom (ejektorom) bolo by možné vylúčené kryštálky kontinuálne odvádzať. Nevýhodou je však okolnosť, že vylúčená siera znečisťuje produkt. Výhodnejšie je preto voľiť výrobný spôsob, pri ktorom použijeme roztok tiosíranu s takým obsahom NaOH , aby vznikol roztok tiosíranu, nasýtený pri vyššej teplote. Po dosiahnutí neutrálneho bodu roztok tiosíranu ešte za tepla prefiltrujeme napr. na kalolisovom (tlakovom) filtri a roztok po vychladnutí necháme kryštalizovať. *Kryštalizačný lúh sa znova použije na rozpúšťanie NaOH .* Pri tomto spôsobe výroby roztok netreba zahusťovať na kryštalizáciu. Teplo, ktoré sa vyvinie pri reakcii, stačí zahriať reakčné prostredie na vyššiu teplotu. Teplotný regulátor je jednako potrebný.

Ak uvažujeme, že kryštalizačný lúh je nasýtený roztok tiosíranu pri 20°C , musíme do roztoku pridať také množstvo lúhu, aby priebe-

hom reakcie vznikol roztok tiosíranu, nasýtený pri 45 °C. Toto množstvo NaOH zistíme takto:

Pri 20 °C sa rozpúšťa v 100 g vody 70,07 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pri 45 °C 123,87 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na nasýtený roztok. Chýbajúci rozdiel vznikne z 27,23 g NaOH, ktorý rozpustíme v reakčnej smesi. Z toho vyplýva, že v 100 g nasýteného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pri 20 °C musíme rozpustiť 16 g NaOH.

Výťažok tiosíranu bude oniečo vyšší, ako by vyplývalo z rozdielu rozpustnosti pri 45 °C a 20 °C. Časť vody sa totiž spotrebuje na kryštalizáciu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tým sa zmenšuje množstvo vody, v ktorej je tiosíran rozpustený, čo zapríčiňuje ďalšie vylučovanie tiosíranu. Celkový výťažok m sa dá zistiť pomocou nekonečného geometrického radu. Výsledkom riešenia je všeobecný vzorec:

$$m = (m_1 - m_2) \cdot \left[1 + \frac{18,016 \cdot m_2 \cdot n}{100 M - 18,016 \cdot m_2 \cdot n} \right]$$

kde m_1 je rozpustnosť látky v 100 g vody pri teplote t_1 , m_2 je rozpustnosť látky v 100 g vody pri teplote t_2 , M je molekulová váha bezvodkej soli a n je počet mólov vody, ktoré viaže jeden mól kryštalickej soli. V našom prípade z 223,87 g roztoku tiosíranu (100 g H_2O + 123,87 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ochladením so 45 °C na 20 °C vykryštaluje 89,54 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, čo zodpovedá v uvažovanom prípade 72,28%-nému výťažku.

Chýbajúci objem roztoku tiosíranu treba doplniť roztokom lúhu takej koncentrácie, aby vznikol nasýtený roztok pri 45 °C. Je to 62,7 g NaOH/100 g H_2O , čo zodpovedá 38,54%-nému roztoku NaOH. Vypočítané údaje možno prepočítať na ľubovoľné množstvo kvapalín.

Súhrn

Na prípravu tiosíranu sodného sa použije roztok NaOH, do ktorého sa privádzajú súčasne plyny H_2S a SO_2 . NaOH snižuje rozpustnosť tiosíranu sodného len nepatrne. Ak je v nasýtenom roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ súčasne rozpustený NaOH, vznikne premenou NaOH na $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ presýtený roztok tiosíranu sodného, ktorý sa vylúči za privádzania H_2S a SO_2 . Môže sa voliť taká koncentrácia NaOH, že vznikne roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nasýtený pri vyššej teplote. Ochladením vykryštaluje $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kryštalizačný lúh sa môže znova použiť na rozpúšťanie NaOH.

LITERATÚRA

1. Pozin M. E., *Technologija mineralnych solej*, Leningrad 1949, 369—379.
2. Klinov I. J., *Korrozija chimičeskoj apparatury i korroziionnostojkie materialy*, Moskva 1950, 104—105.
3. Partington J. R., *General and inorganic chemistry*, London 1947, 722—728.
4. Ewans R., *Crystal chemistry*, Cambridge 1946, 252—254.
- Lange, *Handbook of chemistry*, Ohio 1946.

5. Wichterle O., *Obecná a anorganická chemie*, Praha 1950, 151—159.
6. Janickis J., *Z. anorg. Chem.* 234, 193 (1937).
7. Janickis J., *Z. anorg. Chem.* 225, 177 (1935).
8. Kurtenacker A., Muschin A., Stastny F., *Z. anorg. Chem.* 224, 399 (1935).
9. Deines O., Grasmann H., *Z. anorg. Chem.* 220, 337 (1934).
10. Seidl A., *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, New York 1940.