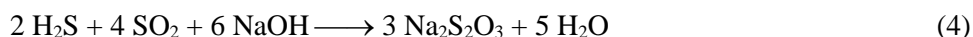
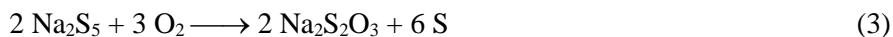
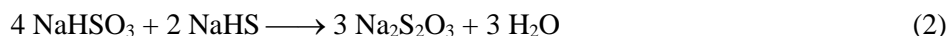
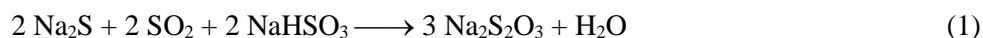


Príprava pentahydrátu tiosíranu sodného – Teória

Tiosíran sodný tvorí niekoľko tuhých hydrátov, väčšina z nich je však málo stála a ich príprava nie je dostatočne opísaná. Za normálnych podmienok kryštalizuje z jeho vodných roztokov pentahydrát zloženia $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa aj v laboratóriu najčastejšie pripravuje. Vodné roztoky tiosíranu sodného možno pripraviť viacerými postupmi vyjadrenými nasledovnými reakciami:



Okrem pentahydrátu je pre niektoré reakcie potrebné pripraviť aj bezvodý tiosíran sodný. Možno ho získať dehydratáciou pentahydrátu tiosíranu sodného, ale aj takými špecifickými reakciami ako je redukcia ditioničitanu sodného so sodíkovým amalgámom alebo reakciou chloridu sírneho s peroxidom sodným.

Na prípravu vodného roztoku tiosíranu sodného v laboratóriu sa odporúčajú dva základné postupy:

❶ Prvý z nich sa zakladá na redoxnej reakcii prebiehajúcej pri súčasnom zavádzaní dvoch rôznych plynných reaktantov (sulfánu a oxidu siričitého) vo vhodných mólových pomeroch do roztoku hydroxidu sodného (rovn. 4). Správny priebeh tejto reakcie sa ťažko kontroluje a je experimentálne značne náročný. Produktami vedľajších reakcií môžu byť, okrem iných, elementárna siera a rôzne polysulfidy, ktorých tvorba sa musí operatívne eliminovať úpravou objemových pomerov zavádzaných plynov. Uvedený postup však možno výrazne zjednodušiť, ak sa najprv oddelene pripraví čerstvé roztoky hydrogensulfidu sodného a hydrogensiričitanu sodného a to zavádzaním sulfánu, resp. oxidu siričitého do vodných roztokov hydroxidu sodného práve potrebného zloženia a množstva. Následným postupným prikvapávaním roztoku hydrogensulfidu sodného do chladeného roztoku hydrogensiričitanu sodného pripravíme číry roztok tiosíranu sodného (rovn. 2) a z neho po zahutnení a ochladení izolujeme kryštalický pentahydrát tiosíranu sodného.

❷ Druhý laboratórny postup prípravy vodných roztokov tiosíranu sodného, použitý aj v ďalšej práci, sa zakladá na schopnosti siričitanového aniónu adíciou elementárnej síry utvárať tiosíranový anión (rovn. 5). Reakcia je tým rýchlejšia a prebieha kvantitatívnejšie, čím je použitá siera jemnejšie rozotrená a rozptýlená v reakčnej sústave. Na syntézu je potrebné použiť tzv. kolíkovú síru, ktorá sa získa pomalým chladením roztopenej síry a je zložená z ortorombickej, čiastočne aj z monoklinickej modifikácie síry (obe obsahujú len cyklické molekuly *cyklo-S₈*). Vznik tiosíranu sodného uvedenou reakciou je termodynamicky výhodný ($\Delta_r H^\ominus < 0$, $\Delta_r G^\ominus < 0$), prebieha však pomaly a preto je potrebné reakčnú zmes zohrievať za mierneho varu a pracovať s nadbytkom síry. V priemysle sa táto reakcia dokonca uskutočňuje za zvýšeného tlaku. Súvisí to predovšetkým s energetickou náročnosťou pri potrebe štiepenia cyklických molekúl *S₈* na reťazcové fragmenty. Okrem toho minimálny prídavok sulfidu sodného do reakčnej sústavy tiež urýchľuje začiatkový priebeh reakcie.

Pentahydrát tiosíranu sodného získame z jeho nasýtených vodných roztokov kryštalizáciou. Charakteristickou vlastnosťou nasýtených roztokov tiosíranu sodného je však tvorenie presýtených roztokov. Preto je potrebné ich roztoky pred kryštalizáciou ochladením značne zahustiť alebo aspoň k ich nasýtenému roztoku pridať malé množstvo kryštálikov $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a tým tzv. naočkovať kryštalizáciu produktu.