

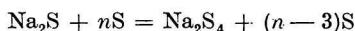
P Ů V O D N Ě O Z N Á M E N I A

K P R Í P R A V E T E T R A S U L F I D U S O D N Ě H O

LADISLAV ULICKÝ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pri štúdiu tvrdnutia tiokolu A [1] sa ukázalo, že kvalita vzoriek značne závisí od spôsobu ich výroby, najmä od čistoty a chemického zloženia východiskových surovín. Na prípravu definovanej modelovej látky tiokolu A bolo teda treba vyrobiť relatívne čistý tetrasulfid sodný, vznikajúci z monosulfidu adíciou síry:



Z doteraz známych spôsobov prípravy sa vyskúšali:

1. rozpúšťanie ekvivalentného množstva síry v alkoholickom roztoku NaOH v atmosfére CO_2 za tepla. Po rozpustení síry a ochladení roztoku kryštaluje $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ v oranžových ihličkách [2];

2. zahrievanie Na_2S s asi 1 % nadbytkom síry. Vzniká pri tom tmavočervený roztok sirupovitej konzistencie [3] obsahujúci $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ktorý sa na vzduchu rýchlo rozkladá a pokrýva sa vrstvou síry a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

3. zahrievanie Na_2S s nadbytočným množstvom síry vo vodíkovej atmosfére. Po ochladení sa tvorí červená, priehľadná, silne hygroscopická krehká masa [4]. Obsahuje Na_2S_4 a na vzduchu sa intenzívne rozkladá.

Na základe uvedených metód bol vypracovaný modifikovaný postup, ktorý umožňuje prípravu dostatočne čistého $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, vo vodnom roztoku pomerne dlhú dobu stáleho.

Čistota a reprodukovateľnosť prípravy tetrasulfidu sodného sa sledovala jednak stanovením teploty tavenia, jednak metódou merania redoxného potenciálu v roztoku za použitia platinovej elektródy [5]. Aby sa po každej várke nemusela stanovovať koncentrácia, čo je pri polysulfidoch veľmi obťažné, pripravilo sa zo základného roztoku (1,5 N) niekoľko roztokov o rôznej koncentrácii a zistila sa hodnota ich redoxného potenciálu platinovou elektródou vzhľadom na 0,1 N kalomelovú elektródu a hodnota extinkcie fotokolorimetricky. Grafická závislosť je uvedená v práci [1].

Krátkym zahrievaním (60—70 °C) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ch. č. v destilačnej aparatúre s presne vypočítaným množstvom práškovitej síry za stáleho prebublávania suchým vodíkom sa získa jasnožltý roztok. Jeho zahustením pri ďalšom udržiavaní teploty medzi 60—70 °C za zníženého tlaku (odsávanie vodnou vývevou) a za stáleho prebublávania suchým vodíkom vznikne tmavočervený sirupovitý roztok. Z tohto roztoku uzavretého pod vodíkovou atmosférou vykryštaluje pri teplote —5 °C až —10 °C $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vo forme jasnožltých bradavičiek. Kryštáliky sa odfiltrujú pri teplote okolo 0 °C vo vodíkovej atmosfére a premyjú sa absolútnym alkoholom. Keďže $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ je v absolútnom alkohole minimálne rozpustný, zbavíme sa takto prípadných ostatných polysulfidov.

Kryštáliky tetrasulfidu sodného možno uschovať v zaparafinovanej nádobe pri teplote 0 °C dostatočne dlhú dobu. Najvýhodnejšie je však uložiť vodný roztok tetrasulfidu (250 g Na_2S_4 /l), pripravený rozpustením v destilovanej vode prebublanej vodíkom, v zaparafinovanej nádobe pri 0 °C.

Tetrasulfid sodný, kryštalujúci so šiestimi molekulami vody, rozplýva sa pri 25 °C na tmavočervený priezračný sirup. Pri 100–120 °C stráca štyri molekuly vody. Pri vyšších teplotách sa topí za unikania vody a sírovodíka.

Súhrn

Na prípravu tiokolu A je potrebný čistý tetrasulfid sodný. Na základe známych metód bol vypracovaný modifikovaný postup jeho prípravy. Získaný tetrasulfid sa vyznačoval dobrou čistotou a dlhou stálosťou vo vodnom roztoku v zaparafínovanej nádobe. Čistota sa sledovala potenciometricky a kolorimetricky.

К ПОЛУЧЕНИЮ ТЕТРАСУЛЬФИДА НАТРИЯ

ЛАДИСЛАВ УЛИЦКИЙ

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института в Братиславе

Выводы

Для получения тиокола А нужен чистый тетрасульфид натрия. На основании известных методов разработан модифицированный способ его получения. Полученный тетрасульфид отличался высокой чистотой и длительной устойчивостью при хранении в сосуде закупоренном парафинированной пробкой. Чистота определялась потенциометрическим и колориметрическим путем.

Поступило в редакцию 22. 1. 1959 г.

ZUR HERSTELLUNG VON NATRIUMTETRASULFID

LADISLAV ULICKÝ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Für die Herstellung von Thiokol A ist reines Natriumtetrasulfid erforderlich. Auf der Grundlage bekannter Methoden wurde ein modifiziertes Herstellungsverfahren für diese Verbindung ausgearbeitet. Das erhaltene Natriumtetrasulfid zeichnete sich durch gute Reinheit und lange Beständigkeit der wässrigen Lösung in einem mit Paraffin abgedichteten Gefäß aus. Die Reinheit wurde potentiometrisch und kolorimetrisch untersucht.

In die Redaktion eingelangt den 22. 1. 1959

LITERATÚRA

1. Tkáč A., Kellö V., Ulický L., Chem. zvesti 12, 391 (1958). — 2. Böttger H., Lieb. Ann. 223, 340 (1884). — 3. Schöne E., Pogg. Ann. 131, 404 (1867). — 4. Sabatier P., Ann. chim. phys. 22, 66 (1881). — 5. Küster F. W. Z. anorg. Chem. 44, 431 (1905).

Došlo do redakcie 22. 1. 1959

Adresa autora:

Inž. Ladislav Ulický, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.