

2014 年高考的“超级新星”——硫代硫酸钠

山东省滕州市第一中学西校 277500 刘继金

本文将 2014 年高考中有关硫代硫酸钠制备的试题总结如下。

例 1 (海南卷第 17 题) 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 可用做分析试剂及鞣革的还原剂,它受热、遇酸易分解。工业上可用反应: $2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{SO}_2 \rightleftharpoons 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ 制得,实验室模拟工业过程的装置如图 1 所示,回答下列问题:

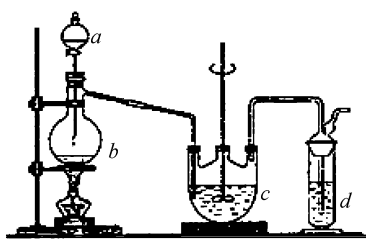


图 1

(1) b 中反应的离子方程式为____, c 中试剂为____。

(2) 反应开始后, c 中先有浑浊产生,后又变为澄清,此浑浊物是____。

(3) d 中的试剂为____。

(4) 实验中要控制 SO_2 生成速率,可采取的措施有____(写出两条)。

(5) 为了保证硫代硫酸钠的产量,实验中通入 SO_2 不能过量,原因是____。

解析 根据装置图可知,左侧装置是制备 SO_2 、中间装置用来制备 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、右侧装置是尾气处理装置(吸收 SO_2)。(1) 实验室常用 Na_2SO_3 或 NaHSO_3 和 H_2SO_4 反应制备 SO_2 ,离子方程式为:



根据制取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的方程式 $2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{SO}_2 \rightleftharpoons 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$,可知 c 中试剂为 Na_2S 和 Na_2CO_3 混合溶液。(2) SO_2 与溶液中 S^{2-} 发生氧化还原反应生成单质 S 。(3) d 是尾气处理装置(吸收 SO_2),盛放的试剂是 NaOH 溶液。(4) 控制 SO_2 生成速率,可以采取控制反应温度、

调节酸的滴加速度(或调节酸的浓度)的方法。(5) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 遇酸容易分解($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$) 如若 SO_2 过量,则溶液显酸性,导致 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 产品质量减少。

答案: (1) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 硫化钠和碳酸钠混合溶液 (2) 硫 (3) NaOH 溶液 (4) 控制反应温度、调节酸的滴加速度(或调节酸的浓度) (5) 若 SO_2 过量,溶液显酸性,产物分解

例 2 (山东卷第 31 题) 工业上常利用含硫废水生产 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,实验室可用如图 2 装置(略去部分夹持仪器)模拟生成过程。

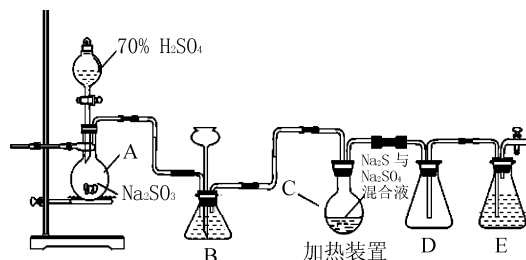
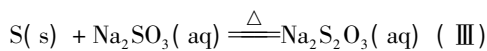
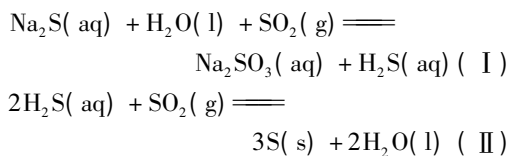


图 2

烧瓶 C 中发生反应如下:



(1) 仪器组装完成后,关闭两端活塞,向装置 B 中的长颈漏斗内注入液体至形成一段液柱,若____,则整个装置气密性良好。装置 D 的作用是____。装置 E 中为____溶液。

(2) 为提高产品纯度,应使烧瓶 C 中 Na_2S 和 Na_2SO_3 恰好完全反应,则烧瓶 C 中 Na_2S 和 Na_2SO_3 物质的量之比为____。

(3) 装置 B 的作用之一是观察 SO_2 的生成速率,其中的液体最好选择____。

- a. 蒸馏水
- b. 饱和 Na_2SO_3 溶液
- c. 饱和 NaHSO_3 溶液
- d. 饱和 NaHCO_3 溶液

实验中,为使 SO_2 缓慢进入烧瓶 C,采用的操作是 ____。已知反应(III)相对较慢,则烧瓶 C 中反应达到终点的现象是 ____。反应后期可用酒精灯适当加热烧瓶 A,实验室用酒精灯加热时必须使用石棉网的仪器含有 ____。

a. 烧杯 b. 蒸发皿 c. 试管 d. 锥形瓶

(4) 反应终止后,烧瓶 C 中的溶液经蒸发浓缩即可析出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,其中可能含有 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 等杂质。利用所给试剂设计实验检测产品中是否存在 Na_2SO_4 ,简要说明实验操作现象和结论: ____。已知 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 遇酸易分解: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

供选择的试剂: 稀盐酸、稀硫酸、稀硝酸、 BaCl_2 溶液、 AgNO_3 溶液

解析 (1) 装置 B 中的长颈漏斗内注入液体至形成一段液柱,若液柱高度保持不变,则说明装置气密性良好;D 瓶的作用相当于安全瓶,防止 E 瓶中的溶液倒吸;装置 E 放在最后应该起到尾气处理的作用,因为尾气中含有 SO_2 、 H_2S 等酸性有害气体,所以用碱性溶液(比如 NaOH 溶液、 KOH 溶液等)来吸收。(2) 根据烧瓶内发生的三个反应: I、II、III 可以得出如下关系式: $2\text{Na}_2\text{S} \sim 2\text{H}_2\text{S} \sim 3\text{S} \sim 3\text{Na}_2\text{SO}_3$, $2\text{mol Na}_2\text{S}$ 完全反应生成 $2\text{mol Na}_2\text{SO}_3$,所以还需要另外加入 $1\text{mol Na}_2\text{SO}_3$,则烧瓶 C 中 Na_2S 和 Na_2SO_3 物质的量之比为 2:1。(3) 要观察 SO_2 的生成速率,第一不能吸收或溶解 SO_2 ,第二不能和 SO_2 发生反应,a、b、d 能吸收或生成 SO_2 ,答案选 C; SO_2 是由 70% H_2SO_4 和 Na_2SO_3 反应制取,为了使 SO_2 缓慢进入烧瓶 C,采取的操作是控制滴加硫酸的速度;可以直接加热的仪器有:蒸发皿和试管,垫石棉网加热的仪器有烧杯和锥形瓶。(4) 样品中加入盐酸, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与稀盐酸反应($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$),静置,取上层清液(或过滤,取滤液)滴加 BaCl_2 溶液,若出现沉淀则说明含有 Na_2SO_4 杂质。

答案: (1) 液柱高度保持不变 防止倒吸 NaOH (2) 2:1 (3) c 控制滴加硫酸的速度 溶液变澄清(或混浊消失) a、d (4) 取少量产品溶于足量稀盐酸,静置,取上层清液(或过滤,取滤液)滴加 BaCl_2 溶液,若出现沉淀则说

明含有 Na_2SO_4 杂质。

例 3 (四川卷第 9 题) 硫代硫酸钠是一种重要的化工产品。某兴趣小组拟制备硫代硫酸钠晶体($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

I. 【查阅资料】(1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是无色透明晶体,易溶于水,其稀溶液与 BaCl_2 溶液混合无沉淀生成。(2) 向 Na_2CO_3 和 Na_2S 混合溶液中通入 SO_2 可制得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 所得产品常含有少量 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 。(3) Na_2SO_3 易被氧化; BaSO_3 难溶于水,可溶于稀 HCl 。

II. 【制备产品】实验装置如图 3 所示(省略夹持装置):

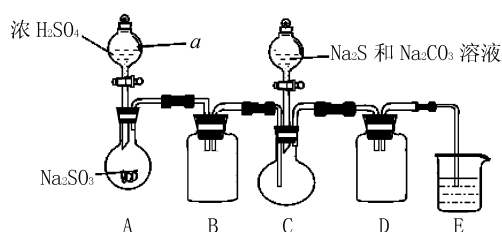


图 3

实验步骤: (1) 检查装置气密性,按图示加入试剂。

仪器 a 的名称是①; E 中的试剂是②(选填下列字母编号)。

- A. 稀 H_2SO_4 B. NaOH 溶液
C. 饱和 NaHSO_3 溶液

(2) 先向 C 中烧瓶加入 Na_2S 和 Na_2CO_3 混合溶液,再向 A 中烧瓶滴加 H_2SO_4 。

(3) 等 Na_2S 和 Na_2CO_3 完全消耗后,结束反应。过滤 C 中混合物,滤液 ____ (填写操作名称)、结晶、过滤、洗涤、干燥,得到产品。

III. 【探究与反思】(1) 为验证产品中含有 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 ,该小组设计了以下实验方案,请将方案补充完整。(所需试剂从稀 HNO_3 、稀 H_2SO_4 、稀 HCl 、蒸馏水中选择)。取适量产品配成稀溶液,滴加足量 BaCl_2 溶液,有白色沉淀生成, ____ 若沉淀未完全溶解,并有刺激性气味的气体产生,则可确定产品中含有 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 。

(2) 为减少装置 C 中生成 Na_2SO_4 的量,在不改变原有装置的基础上对实验步骤(2)进行了改进,改进后的操作是 ____。

(3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度随温度升高显

著增大, 所得产品通过_____方法提纯。

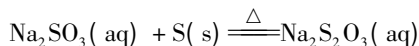
解析 II (1) 仪器 a 的名称是分液漏斗, E 作用是吸收 SO₂, 故选用 NaOH。III. (1) 有白色沉淀生成, 过滤后, 用蒸馏水洗涤沉淀, 向沉淀中加入足量稀 HCl 若沉淀未完全溶解, 并有刺激性气味的气体产生, 则可确定产品中含有 Na₂SO₃ 和 Na₂SO₄。(2) 改进后的操作是先向 A 中烧瓶滴加浓 H₂SO₄, 产生的气体将装置中空气排尽后, 再向 C 中烧瓶加入 Na₂S 和 Na₂CO₃ 混合溶液。(3) Na₂S₂O₃ · 5H₂O 的溶解度随温度升高显著增大, 所得产品通过重结晶的方法提纯。

答案: II (1) ①分液漏斗 ②B ③蒸发

III (1) 过滤, 用蒸馏水洗涤沉淀, 向沉淀中加入足量稀 HCl (2) 先向 A 中烧瓶滴加浓 H₂SO₄, 产生的气体将装置中空气排尽后, 再向 C 中烧瓶加入 Na₂S 和 Na₂CO₃ 混合溶液 (3) 重结晶

例 4 (天津卷第 9 题) Na₂S₂O₃ 是重要的化工原料, 易溶于水, 在中性或碱性环境中稳定。

I. 制备 Na₂S₂O₃ · 5H₂O 的反应原理:



实验步骤: ①称取 15 g Na₂SO₃ 加入圆底烧瓶中, 再加入 80 mL 蒸馏水。另取 5 g 研细的硫粉, 用 3 mL 乙醇润湿, 加入上述溶液中。

②安装实验装置(如图 4 所示, 部分夹持装置略去), 水浴加热, 微沸 60 min。③趁热过滤, 将滤液水浴加热浓缩, 冷却析出 Na₂S₂O₃ · 5H₂O, 经过滤、洗涤、干燥, 得到产品。回答问题:

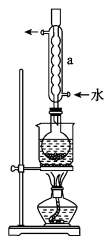


图 4

- (1) 硫粉在反应前用乙醇润湿的目的是_____。
- (2) 仪器 a 的名称是_____ 其作用是_____。
- (3) 产品中除了有未反应的 Na₂SO₃ 外, 最可能存在的无机杂质是_____。检验是否存在该杂质的方法是_____。

(4) 该实验一般控制在碱性环境下进行, 否则产品发黄, 用离子反应方程式表示其原因: _____。

II. 测定产品纯度: 准确称取 W g 产品, 用适量蒸馏水溶解, 以淀粉作指示剂, 用 0.100 0 mol · L⁻¹ 碘的标准溶液滴定。反应原理为 2S₂O₃²⁻ + I₂ = S₄O₆²⁻ + 2I⁻

(5) 滴定至终点时, 溶液颜色的变化: _____。

(6) 滴定起始和终点的液面位置如图 5, 则消耗碘的标准溶液体积为_____ mL。产品的纯度为(设 Na₂S₂O₃ · 5H₂O 相对分子质量为 M) _____。

III. Na₂S₂O₃ 的应用: (7) Na₂S₂O₃ 还原性较强, 在溶液中易被 Cl₂ 氧化成 SO₄²⁻, 常用作脱氯剂, 该反应的离子方程式为_____。

解析 (1) 硫粉难溶于水, 微溶于乙醇, 故硫粉用乙醇润湿后易扩散到溶液中。(2) 装置中仪器 a 是冷凝管, 起冷凝回流汽化的反应物的作用。(3) 因反应物 Na₂SO₃ 易被空气中的氧气氧化成 Na₂SO₄, 故可能存在的无机杂质是 Na₂SO₄; 检验产品中是否含有 Na₂SO₄, 即检验 SO₄²⁻ 是否存在, 需要防止 SO₃²⁻ 的干扰, 方法是用盐酸酸化, 过滤除去不溶物, 再向滤液中滴加氯化钡溶液。(4) 产品发黄, 说明产品中含有硫杂质, 这是由于在酸性环境中 Na₂S₂O₃ 不稳定, 发生歧化反应: 2H⁺ + S₂O₃²⁻ = S ↓ + SO₂ ↑ + H₂O 所致。(5) 滴定终点时, 过量的单质碘使无色的淀粉溶液变蓝, 可指示滴定终点。(6) 消耗碘的标准溶液的体积为 18.10 mL - 0.00 mL = 18.10 mL; 根据 2Na₂S₂O₃ · 5H₂O ~ 2S₂O₃²⁻ ~ I₂, 得 n(Na₂S₂O₃ · 5H₂O) = 2n(I₂) = 2 × 0.100 0 mol · L⁻¹ × 18.10 × 10⁻³ L = 3.620 × 10⁻³ mol, 则产品的纯度 $\frac{3.620 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M \text{ g/mol}}{W \text{ g}} \times 100\% = \frac{3.620 \times 10^{-3} M}{W} \times 100\%$ 。(7) 首先根据化合价升降总数相等写出 S₂O₃²⁻ + 4Cl₂ → 2SO₄²⁻ + 8Cl⁻, 然后根据原子守恒和电荷守恒写出 S₂O₃²⁻ + 4Cl₂ + 5H₂O = 2SO₄²⁻ + 8Cl⁻ + 10H⁺。

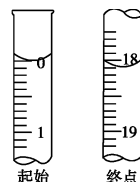


图 5

答案: (1) 使硫粉易于分散到溶液中 (2) 冷凝管 冷凝回流 (3) Na₂SO₄ 取少量产品溶于过量盐酸, 过滤, 向滤液中加 BaCl₂ 溶液, 若有白色沉淀, 则产品中含有 Na₂SO₄ (4) S₂O₃²⁻ + 2H⁺ = S ↓ + SO₂ ↑ + H₂O (5) 由无色变蓝色 (6) 18.10 $\frac{3.620 \times 10^{-3} M}{W} \times 100\%$ (7) S₂O₃²⁻ + 4Cl₂ + 5H₂O = 2SO₄²⁻ + 8Cl⁻ + 10H⁺

答案: (1) 使硫粉易于分散到溶液中 (2) 冷凝管 冷凝回流 (3) Na₂SO₄ 取少量产品溶于过量盐酸, 过滤, 向滤液中加 BaCl₂ 溶液, 若有白色沉淀, 则产品中含有 Na₂SO₄ (4) S₂O₃²⁻ + 2H⁺ = S ↓ + SO₂ ↑ + H₂O (5) 由无色变蓝色 (6) 18.10 $\frac{3.620 \times 10^{-3} M}{W} \times 100\%$

(7) S₂O₃²⁻ + 4Cl₂ + 5H₂O = 2SO₄²⁻ + 8Cl⁻ + 10H⁺

(收稿日期: 2014 - 07 - 03)