

解密大苏打硫代硫酸钠

浙江省湖州中学 313000 于海强

2014 年高考化学试题中,山东省、四川省、海南省、天津市四省市的实验大题都不约而同的是以硫代硫酸钠晶体制备为背景来命制的。硫代硫酸钠晶体带有五个结晶水($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),故也叫做五水硫代硫酸钠,俗名大苏打,又叫海波(Hypo 的音译)。大苏打是无色透明的晶体。

一、硫代硫酸钠的结构特点

硫代硫酸钠中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可看成是 SO_4^{2-} 中的一个非羟基氧原子被 S 原子取代而成的,所以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 SO_4^{2-} 相似,具有四面体结构。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的 S 原子的平均化合价为 +2 价,但事实上两个 S 并不等价,中心的 S 为 +6 价,另一个为 -2 价。有实验事实为证,且看:

例 1 将放射性的同位素 ^{35}S 与非放射性的 Na_2SO_3 溶液一起加热煮沸可得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。若将所制得的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 酸化,又可得到含放射性硫的沉淀,而逸出的气体 SO_2 无放射性。这表明()。

- A. 两种硫之间没有发生交换作用
- B. 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 内部两个硫原子等价
- C. 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 内部两个硫原子不等价
- D. 在合成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时,放射性硫做还原剂

解析 从反应可知 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow$,两种硫之间没有发生交换作用。制备 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时,放射性 ^{35}S 氧化了 Na_2SO_3 中的 S,降低到 -2 价,做氧化剂。答案为 AC。

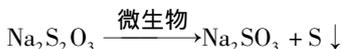
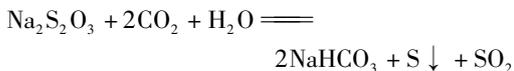
二、硫代硫酸钠的化学性质

(1) 不稳定性

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在中性、碱性溶液中较稳定,在酸性溶液中会迅速分解。



暴露在空气中可发生如下反应:



例 2 在 $\text{pH} = 1$ 的溶液中,可以大量共存的是()。

- A. Na^+ 、 K^+ 、 S^{2-} 、 Cl^-
- B. Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-
- C. Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 AlO_2^-
- D. Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

解析 强酸环境下, S^{2-} 将生成 H_2S 气体, AlO_2^- 将转化为 Al^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 遇酸分解: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow$,所以答案为 B。

(2) 还原性

由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中有 -2 价的 S,所以有很强的还原性。它可以作为绵织物漂白后的脱氯剂,将氯气等物质还原。反应原理为: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 6\text{HCl}$ 。

例 3 硫代硫酸钠可作为脱氯剂,已知 25.0 mL 0.100 mol · L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液恰好把 224 mL(标准状况下) Cl_2 完全转化为 Cl^- ,则 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 将转化成()。

- A. S^{2-}
- B. S
- C. SO_3^{2-}
- D. SO_4^{2-}

解析 此题可利用氧化还原反应得失电子守恒原理,平均每摩尔硫失去 4 mol 电子,故升高 4 价,为 SO_4^{2-} 。

(3) 络合性

大苏打具有很强的络合能力,能跟溴化银形成络合物。反应式: $\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaBr} + \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 根据这一性质,它可以作定影剂。洗相片时,过量的大苏打跟底片上未感光部分的溴化银反应,转化为可溶的 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$,把 AgBr 除掉,使显影部分固定下来。因而显影废液可回收银,在过量铝(或锌等)的存在下,经过充分反应, Ag^+ 几乎可全部被置换出来。反应终点可用 Na_2S 溶液来检验,取上层清液加 Na_2S 溶液,如果反应尚未完全,即生成黑色 Ag_2S 沉淀, $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ 。若无黑色沉淀生成,则可认为

Ag⁺ 反应完全。

例 4 大苏打溶液能把已显影的照相底片中未感光的溴化银溶解为无色络合物而除去,所以它是常用的定影剂。若要从用过多次的定影液中回收银,可向其中加入过量铝(或锌等)搅拌,便可产生黑色沉淀,将沉淀洗涤后处理可得银。试分析下列叙述不正确的是()。

- A. 无色络合物的溶解度比溴化银小
- B. Na₃[Ag(S₂O₃)₂] 溶液可用于水的脱氯剂
- C. [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ 在溶液中存在络合平衡
- D. 可用 Na₂S 溶液来检验是否反应完全

解析 由题目信息可知:大苏打可与银离子结合生成可溶络合物,A 叙述不正确。又知 Na₃[Ag(S₂O₃)₂] 中有相当于大苏打的组成,可发生脱氯反应,B 正确。要发生置换反应,得先游离出 Ag⁺,所以 C 正确。取定影液上层清液加 Na₂S 溶液,如果反应尚未完全,即生成黑色 Ag₂S 沉淀即 2Ag⁺ + S²⁻ = Ag₂S ↓。若无黑色沉淀生成,则可认为 Ag⁺ 反应完全。D 正确。

三、硫代硫酸钠常用制备方法

硫代硫酸钠常采用下法制备:将亚硫酸钠溶液与硫粉混合共热,生成硫代硫酸钠 Na₂SO₃ + S = Na₂S₂O₃ 滤去硫粉,再将滤液浓缩、冷却,即有 Na₂S₂O₃ · 5H₂O 晶体析出。

例 5 已知硫粉跟亚硫酸钠溶液共热,可制得硫代硫酸钠。现以硫化亚铁为主要原料,按图 1 制取硫代硫酸钠。图 1 中 A、B、C、D 是硫单质或硫的化合物,其它不含硫的反应物已被略去,各步反应可以添加必要的试剂。

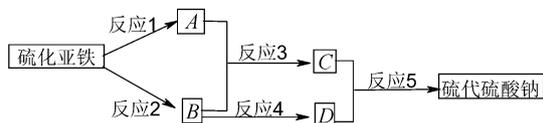


图 1

请写出:(1) 反应 1 的化学方程式为_____。

(2) 物质 B 的分子式是_____。

(3) 物质 D 的分子式是_____。

解析 由图示可知,C、D 必为 S 和 Na₂SO₃,而 C 由 A 和 B 制备,且都含硫,可知为归中反应,有硫化亚铁原料,可得 2H₂S + SO₂ = 3S ↓ + 2H₂O。B 的分子式 SO₂ D 的分子式 Na₂SO₃,反应

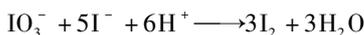
1 为 FeS + 2HCl = FeCl₂ + H₂S ↑。

四、硫代硫酸钠的主要用途

硫代硫酸钠用作照相定影剂、去氯剂和分析试剂,并用于革鞣皮革,由矿石中提取银等。尚有抗过敏作用。临床用于皮肤搔痒症、慢性荨麻疹、药疹、氰化物剂、砷剂中毒等。例如经典的化学分析方法碘量法就是用硫代硫酸钠为标准溶液滴定溶液中的 I₂ 来测定待测液中一些物质或某种元素含量的方法,其主要反应原理为: I₂ + 2S₂O₃²⁻ = 2I⁻ + S₄O₆²⁻。该方法简单易行,准确可靠,测量范围很广。

例 6 为了预防碘缺乏病,国家规定每千克食盐中应含有 40 mg ~ 50 mg 的碘酸钾。为检验某种食盐是否为加碘的合格食盐,某同学取食盐样品 428 g,设法溶解出其中全部的碘酸钾。将溶液酸化并加入足量的碘化钾淀粉溶液,溶液呈蓝色,再用 0.030 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定,用去 18.00 mL 时蓝色刚好褪去。试通过计算说明该加碘食盐是否为合格产品。

有关反应如下:



解析 本题以食盐中碘含量测定为背景计算题。首先根据滴定反应关系:



$$\text{可得: } n(I_2) = 0.03 \times 18 / 1000 \times 1/2 = 0.27 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

再根据碘酸钾生成碘的反应关系:



$$n(KIO_3) = 0.27 \times 10^{-3} \times 1/3$$

$$= 0.09 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

所以每千克食盐中含 KIO₃ 为:

$$(214 \times 0.09 \times 10^{-3} / 428) \times 1000$$

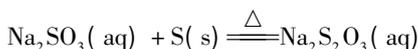
$$= 45 \times 10^{-3} (\text{g}) = 45 (\text{mg})$$

结论为该加碘食盐是合格的。

五、硫代硫酸钠综合知识考查典例分析

例 7 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 反应原理:



实验步骤:

①称取 15 g Na_2SO_3 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 2 所示部分夹持装置略去)水浴加热,微沸 60 分钟。

③趁热过滤,将滤液水浴加热浓缩,冷却析出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

经过滤、洗涤、干燥,得到产品。

回答问题:

(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 Na_2SO_3 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 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 标准溶液滴定。

反应原理为:

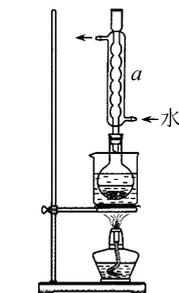
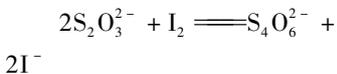


图 2

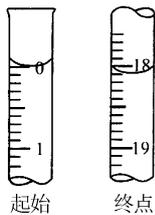


图 3

(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 3,则消耗 I_2 标准溶液体积为_____ mL。产品的纯度为(设 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相对分子质最为 M)_____。

III. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的应用

(7) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原性较强,在溶液中易被 Cl_2 氧化成 Na_2SO_4 ,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分散到溶液中。

(2) 装置中仪器 a 是冷凝管,起冷凝回流的作用。

(3) 因反应物 Na_2SO_3 易被空气中的氧气氧化成 Na_2SO_4 ,故可能存在的无机杂质是 Na_2SO_4 ;检验产品中是否含有 Na_2SO_4 ,即检验 SO_4^{2-} 是否存在,需要防止 SO_3^{2-} 的干扰,故不能用具有强氧化性的硝酸酸化,而应用盐酸酸化,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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不稳定,发生歧化反应: $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 所致。

(5) 滴定终点时,过量的 I_2 使淀粉溶液变蓝,可指示滴定终点。

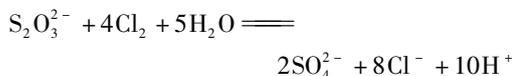
(6) 滴定管起始读数为 0.00 mL,终点读数为 18.10 mL,所以消耗 I_2 标准溶液: $18.10 \text{ mL} - 0.00 \text{ mL} = 18.10 \text{ mL}$;根据 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{I}_2$,得: $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2n(\text{I}_2) = 2 \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18.10 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.620 \times 10^{-3} \text{ mol}$,则产品的纯度

$$w = \frac{3.620 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M \text{ g/mol}}{W \text{ g}} \times 100\% = \frac{3.620 \times 10^{-3} M}{W} \times 100\%$$

(7) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被氧化成 SO_4^{2-} , Cl_2 被还原为 Cl^- ,首先根据化合价升降总数相等写出:



然后根据原子守恒和电荷守恒写出



参考答案: (1) 使硫粉易于分散到溶液中

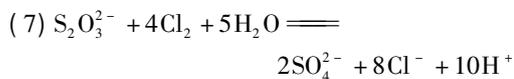
(2) 冷凝管 冷凝回流

(3) Na_2SO_4 取少量产品溶于过量盐酸,过滤,向滤液中加 BaCl_2 溶液,若有白色沉淀,则产品中含有 Na_2SO_4



(5) 由无色变蓝色

$$(6) 18.10 \quad \frac{3.620 \times 10^{-3} M}{W} \times 100\%$$



(收稿日期: 2014-07-15)