

微波合成硫代硫酸钠实验研究^①

杨 骏, 胡小莉, 代永锐, 李原芳

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 大学本科《无机制备》实验课程中硫代硫酸钠的制备方法, 反应时间长, 灯用酒精耗量大, 产率较低, 且有时得到的是白色粉状物, 加晶种也无晶体析出. 为此, 利用微波加热均匀、快速、高效节能等特点来制备硫代硫酸钠. 研究了微波功率、反应时间、结晶的方法、硫粉是否用乙醇润湿等实验条件对硫代硫酸钠产率的影响, 为大学本科学子《无机制备》实验课程开设该实验提供了一套较为成熟的实验方案.

关键词: 硫代硫酸钠; 微波; 合成; 无机制备

中图分类号: G642.423

文献标志码: A

硫代硫酸钠的制备是大学本科《无机制备》实验课程中开设的一个综合实验项目, 该实验通常采用的方法是“将 2.0 g 硫粉(用少量乙醇润湿)和 6.0 g 亚硫酸钠及 30 mL 蒸馏水于 100 mL 烧杯中混合, 加热混合物并不断搅拌, 待溶液沸腾后改为小火加热, 继续搅拌并保持沸腾状态不少于 40 min”^[1]. 学生按此法进行实验, 反应时间长, 灯用酒精耗量较大, 产率一般在 50% 以下, 有时还可能得不到产品, 或者虽然有产品, 但不呈晶形, 而呈白色粉状物. 总之, 用该方法进行实验的成功率不高.

微波在化学合成中的作用, 愈来愈引起人们的关注^[2]. 金凤明等对微波照射下合成硫代硫酸钠进行了研究^[3], 但由于反应需使用 Teflon 罐, 在密闭状态下进行, 不便于观察反应过程中的现象, 且实验成本高. 本文利用微波加热快速、均匀的特点, 用玻璃仪器代替 Teflon 罐在家用微波炉中快速制备产率高、晶型好的硫代硫酸钠, 优化了反应条件, 为大学本科学子开设该实验提供了一套较为成熟的实验方案.

1 实验部分

1.1 实验原理

无水亚硫酸钠和硫粉在水溶剂中加热反应合成硫代硫酸钠反应式为:



1.2 仪器与试剂

仪器: 微波炉(GALANZ WP800TL23-K3), 电子天平, 抽滤瓶, 烧杯(若干), 电炉. 试剂: 无水亚硫酸钠(S, 重庆川东化工(集团)有限公司化学试剂厂); 升华硫粉(S, 重庆东方试剂厂); 无水乙醇(L, 重庆川东化工). 实验中所用试剂均为分析纯, 所用水为去离子水.

① 收稿日期: 2011-04-29

基金项目: 西南大学本科实验教学改革行动计划资助项目(西校[2010]225).

作者简介: 杨 骏(1981-), 男, 重庆人, 讲师, 主要从事无机化学的研究.

通讯作者: 李原芳, 教授, 硕士生导师.

1.3 实验方法

称取 6.0 g 无水亚硫酸钠于 100 mL 小烧杯中, 加 60 mL 水, 搅拌使之溶解. 另称取 2.0 g 硫粉于 250 mL 锥形瓶中, 将亚硫酸钠溶液转移至锥形瓶中, 搅拌后在锥形瓶上方倒扣一个小烧杯. 将锥形瓶放入微波炉, 用高火加热约 2 min 至沸腾, 然后将加热火力设置为低火, 继续反应 7 min 后取出(溶液体积约 20~25 mL), 趁热抽滤, 滤液蒸发浓缩至产生晶膜, 冷却至室温, 加一粒晶种, 冰水中冷却结晶 30 min 左右, 待晶体完全析出后, 抽滤, 所得晶体用无水乙醇洗涤, 抽干, 称量, 计算产率.

2 结果和讨论

2.1 微波功率大小的影响

按 1.3 的实验方案将锥形瓶放入微波炉中反应, 高火加热 2 min 沸腾后, 设定反应时间为 7 min, 分别采用低火、中火、高火 3 种不同的火力档位进行实验, 每个火力档位平行做 3 份实验. 反应完成后, 结晶, 称量晶体质量, 计算产率, 其结果见表 1.

表 1 微波功率对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 合成的影响

功率	晶体质量/g	产率/%
低火	7.1	60.0
中火	6.5	55.0
高火	4.4	37.3

注: 表中数据为 3 份样品的平均值.

从表 1 可以看出, 低火实验组所得产品产率较高, 从外观上看, 产品的晶形好, 而高火组产率相对较低. 这是因为, 采用高档火力反应十分激烈, 容易出现反应物从锥形瓶溢出和溶剂烧干等现象. 因此, 综合考虑安全、节能和产品外观、产率等因素, 实验选择高火档加热至溶液沸腾后改用低火档继续加热保持沸腾状态至反应完成.

2.2 反应时间的影响

将锥形瓶放入微波炉中反应, 高火加热约 2 min 沸腾后, 设定反应火力为低火. 研究反应时间对合成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 影响, 结果列于表 2.

表 2 反应时间对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 合成的影响

时间/min	晶体质量/g	产率/%
5	5.6	47.7
7	7.2	61.0
9	5.0	42.3
11	4.6	39.0

注: 表中数据为 3 份样品的平均值.

表 2 表明, 沸腾后反应时间为 7 min 的实验组, 得到了最高的产率, 且产品有较好的晶型. 5 min 的实验组, 反应不够完全, 溶液中还存在少量亚硫酸钠, 导致产品晶体颗粒较小, 且产率偏低. 反应时间过长, 产率也不高. 由于硫代硫酸钠具有较强的还原性, 在高温和长时间加热条件下易和氧气反应, 部分硫代硫酸钠被氧化, 导致产率低. 综上所述, 在低火条件下的最佳反应时间是 7 min, 此时反应基本完成.

2.3 无水乙醇润湿硫粉的影响

本实验是固-液两相反应, 由于硫粉不溶于水, 通常采用先将硫粉用无水乙醇润湿^[4], 再与亚硫酸钠溶液混合. 为此, 研究了微波加热条件下无水乙醇润湿硫粉对实验结果的影响.

实验表明, 无论是否用无水乙醇润湿硫粉, 产品的质量、外观及产率都无明显差别, 这可能是微波加热

温度高且均匀,反应物一直处于沸腾状态,能使硫粉与亚硫酸钠溶液充分接触的缘故.因此,采用微波合成硫代硫酸钠,不仅可以省去乙醇润湿硫粉这一步骤,而且能降低实验成本,还能使实验过程更加安全.

2.4 结晶方式的影响

溶液中的析晶过程可以分过饱和液的形成、晶核的生成和晶核的成长 3 个阶段.硫代硫酸钠溶液的过饱和度对产品的晶形影响较大^[5],因而蒸发浓缩硫酸钠溶液过程中终点的掌握十分关键.工业生产中采用测定溶液波美度的方法来指示蒸发浓缩的终点.学生实验因量少,很难测其波美度^[6],只可根据蒸发过程中的现象变化来判断.实验研究表明,滤液蒸发至产生晶膜^[7],并连续不断地产生大量小气泡^[8],溶液呈粘稠状,即为蒸发浓缩终点.

根据硫代硫酸钠的结晶原理和性质,采用自然冷却、冰水混合液冷却和加入水-乙醇(4:1)混合液冷却等 3 种结晶方式进行对比试验.结果表明,用水-乙醇介质进行结晶,时间短,产率高,晶体颗粒小.用冰水混合液做介质,时间稍长,产率略低于水-乙醇混合液溶液,但晶体颗粒较大.自然冷晶型虽好,但冷却时间较长,产率与用冰水混合液冷相当(表 3).综合考虑实验成本和学生实验时间安排,选择冰水混合液冷却较为合理.

表 3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在不同介质中的结晶情况

结晶方式	结晶时间/min	晶体质量/g	产率/%
水-乙醇混合液中冷却结晶	10	8.0	67.8
冰水混合液中冷却结晶	35	7.1	60.2
室温自然条件下冷却结晶	80	7.0	59.3

注:表中数据为 3 份样品的平均值.

2.5 微波加热和传统加热方式的比较

在相同条件下,对微波加热与传统加热两种合成硫代硫酸钠方法进行比较,结果见表 4.

表 4 微波加热与传统加热方式合成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的比较

加热方式	沸腾时间/min	晶体质量/g	产率/%
微波加热	7	7.2	61.0
传统加热	60	7.0	59.3

注:表中数据为 10 份样品的平均值.

由此可见,两种加热方式产率相当,但传统加热方式所需时间是微波加热时间的约 8 倍,表明采用微波加热方法合成硫代硫酸钠有利于节约能源和减少实验时间.

3 结 论

本文采用家用微波炉合成了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,改变了传统的加热方式,该方法可以推广到其他需要长时间加热的反应中,不仅可以节约能源,也为无机制备实验中的加热方式提供了新的思路.

参考文献:

- [1] 钱可萍,韩志坚,陈佩琴,等.无机及分析化学实验[M].2版.北京:高等教育出版社,1987:82-83.
- [2] 黄卡玛,卢波.微波加热化学反应中热失控条件的定量研究[J].中国科学(E辑),2009,39(2):266-271.
- [3] 金凤明,孙晓娟,郭登峰,等.微波照射下合成硫代硫酸钠[J].江苏石油化工学院学报,2000,12(4):5-7.
- [4] 南京大学《无机及分析化学实验》编写组.无机及分析化学实验[M].北京:高等教育出版社,2009:61-63.
- [5] DILIP H D, RAJENDRA R K, SANDIP R S, et al. Phase Diagram of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Plus Ethanol Plus Water at Ambient Pressure and Temperature [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 255(2): 110-114.

- [6] 胡满成, 张 昕. 化学基础实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 224—226.
- [7] 李 芳, 郑典慧, 陈 红, 等. 硫代硫酸钠制备方法的优化 [J]. 实验技术与管理, 2005, 22(10): 57—58.
- [8] 胡小莉, 萧德超. 用硫粉和亚硫酸钠制备硫代硫酸钠的反应条件探讨 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 1997, 22(1): 103—104.

Experiment Study of the Synthesis of Sodium Thiosulfate under Microwave Irradiation

YANG Jun, HU Xiao-li, DAI Yong-rui, LI Yuan-fang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The original method of synthesizing sodium thiosulfate described in “Inorganic Synthesis” course has the drawbacks of long reaction time, lots of burner alcohol and low yield. Sometimes, white powders are obtained and no crystal separates out even with the addition of crystal seeds. Herein, we have developed a method for sodium thiosulfate preparation with the help of microwave heating for its features of fast heating, high efficiency and energy conservation. The effects of experimental conditions such as microwave power, reaction time, methods of crystallization and wetting of sulfur powder with ethanol on yield of sodium thiosulfate have been investigated. Therefore, a relatively simple experimental scheme for the “inorganic synthesis” course is recommended for the synthesis of sodium thiosulfate.

Key words: sodium thiosulfate; microwave; synthesis; inorganic synthesis

责任编辑 潘春燕