

文章编号: 1005-8893(2000)04-0005-03

微波照射下合成硫代硫酸钠^{*}

金凤明¹, 孙晓娟¹, 郭登峰¹, 王刚²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

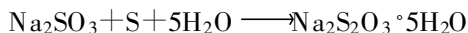
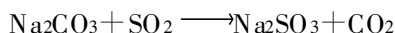
摘要: 在密闭容器和微波照射下, 以亚硫酸钠和硫黄为原料合成了硫代硫酸钠, 对影响反应的因素如原料摩尔比、反应温度和时间等进行了试验和优化, 研究了在亚硫酸钠共存下用碘量法测定硫代硫酸钠的方法, 结果表明, 在最佳条件下, 硫代硫酸钠的产率可达 82.4%, 与传统密闭加热法相比, 反应速率提高了 15 倍, 证实了在微波化学中非热效应的存在。

关键词: 硫代硫酸钠; 合成; 微波

中图分类号: O 614.112; O 613.51

文献标识码: A

硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 又称大苏打或海波, 在感光、造纸、印染和食品等工业中分别用作照相定影剂、脱氯剂和抗氧化剂等, 在分析化学中作色谱分析和容量分析用试剂^[1], 具有重要的用途。目前, 工业制备硫代硫酸钠的方法主要有亚硫酸钠法、硫化碱法和砷碱法净化气体副产法三种^[2]。亚硫酸钠法是将硫黄燃烧生成的二氧化硫与纯碱溶液作用生成亚硫酸钠, 再与过量的硫黄反应, 经过滤、浓缩、结晶而得, 其反应式为:



由于第二步反应是固液反应, 硫黄难溶于水而浮于液面上, 为使硫黄与溶液充分接触, 提高反应速率, 必须使反应液温度维持在 112.8℃ 以上 (此时, 硫黄处于硫化态) 2 小时^[3], 可见该工艺耗能较大。自 1986 年微波化学兴起以来, 微波技术的应用研究尤其是在有机合成和无机材料的制备方面十分活跃^[4-5]。本文以微波照射代替传统加热, 在密闭 Teflon 容器中, 以亚硫酸钠和硫黄粉为原料合成了硫代硫酸钠, 并对反应条件如原料摩尔比、反应温度和时间等进行了试验和优化, 与传统密闭

加热法相比, 反应速率提高了 15 倍, 因而大大降低了能耗, 显示了该技术良好的应用前景。由于合成产物中会有少量亚硫酸钠共存而干扰硫代硫酸钠的测定, 为此, 本文还研究了在亚硫酸钠共存下用碘量法^[6]测定硫代硫酸钠的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WR-1 型微波消解系统, 北京美诚科贸集团公司产品, 微波频率 (2 450 ± 13) MHz, 最大输出功率 850 W, 具有压力和温度控制; 内衬 Teflon PFA 全聚四氟乙烯双层密闭消解罐, 容积 100 mL, 最高耐压 1 000 kPa, 最高使用温度 200℃; 101A-2 型电热鼓风干燥箱 (上海市实验仪器厂); 重铬酸钾 (优级纯), 除无水亚硫酸钠和硫黄为化学纯外其余试剂均为分析纯。

硫代硫酸钠和碘标准溶液按文献 [6] 方法配制和标定。

1.2 实验方法

* 收稿日期: 2000-10-12

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 ([1999] 005)

作者简介: 金凤明 (1962-), 男, 江苏昆山人, 硕士, 主要从事分析化学教学和研究工作; 2- 本院化学工程系 96 届毕业生。

1. 2. 1 硫代硫酸钠含量分析

取适量样品溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加入过量 $\omega=40\%$ 中性甲醛, 摇匀并放置适当时间, 使亚硫酸钠与甲醛反应生成 $\text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH}^{[7]}$ 而后消除干扰, 然后加入 pH 6.0 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 以淀粉为指示剂, 立即用 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘标准溶液滴定至溶液呈蓝色在 1 min 内不褪色为终点。

1. 2. 2 微波照射合成硫代硫酸钠

取 4.06 g 无水亚硫酸钠和过量的硫黄粉于 100 mL Teflon 内罐中, 加入 30 mL 蒸馏水, 套上外罐, 放上聚四氟乙烯保护膜, 拧紧罐盖, 置于微波炉中, 在 750 W 功率下, 微波照射一定时间并维持适当温度, 稍冷后, 打开罐盖, 趁热过滤, 蒸馏水洗涤, 承接滤液于 250 mL 容量瓶中, 用新煮沸且冷却的蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 得样品溶液。取 10.00 mL 样品溶液, 按 1.2.1 法测定硫代硫酸钠的含量并计算产率。

1. 2. 3 传统加热合成硫代硫酸钠

按与 1.2.2 法相同的投料量, 将原料置于 Teflon 内罐中, 套上外罐, 放上保护膜, 拧紧罐盖, 置于预先恒温的电热鼓风干燥箱中, 加热一定时间, 冷却后, 打开罐盖, 按 1.2.2 法处理制成样品溶液并测定硫代硫酸钠的含量及计算产率。

2 结果与讨论

2. 1 硫代硫酸钠分析方法的研究

2. 1. 1 酸度条件的选择

取 25.00 mL $0.049\ 76\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液数份于各锥形瓶中, 分别加入 2.0 mL $0.60\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硫酸钠溶液及过量的中性甲醛 ($\omega=40\%$), 摇匀, 放置 5 min 后, 加入 10 mL 不同 pH 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 立即用碘标准溶液滴定, 结果见表 1。由表 1 可知, 在 $\text{pH}<6.0$ 时, 测定值明显低于硫代硫酸钠溶液的浓度, 这是因为酸度高时, 部分 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解的缘故, 因此, 当用碘标准溶液滴定硫代硫酸钠溶液时, 应控制待测液的酸度在 pH 6.0 为宜。

2. 1. 2 加入掩蔽剂后的放置时间

取 25.00 mL $0.049\ 01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液数份于各锥形瓶中, 分别加入 2.0 mL $0.60\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硫酸钠溶液及过量的中性甲醛 (ω

$=40\%$), 摇匀, 在室温 ($20\text{ }^\circ\text{C}$) 下分别放置 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min 及 20 min, 然后加入 10 mL pH 6.0 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 立即用碘标准溶液滴定, 结果表明, 加入掩蔽剂后, 当放置 5 min 以上时测得的硫代硫酸钠溶液浓度与标准溶液的值一致。

2. 1. 3 掩蔽剂的用量

取 25.00 mL $0.049\ 01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液数份于各锥形瓶中, 分别加入 2.0 mL $0.60\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硫酸钠溶液及 2 mL, 5 mL, 8 mL, 10 mL, 20 mL 中性甲醛 ($\omega=40\%$), 摇匀, 放置 5 min 后, 加入 10 mL pH 6.0 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 立即用碘标准溶液滴定, 结果见表 2。试验结果表明 为了有效消除亚硫酸根离子的干扰, 每毫摩尔亚硫酸钠需加 $\omega=40\%$ 中性甲醛 (8~10) mL 较为适宜。

表 1 酸度对硫代硫酸钠与碘定量反应的影响

pH	$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	均值/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
4.0	0.049 08, 0.049 06, 0.049 10	0.049 08
4.5	0.049 16, 0.049 18, 0.049 14	0.049 16
5.0	0.049 41, 0.049 51, 0.049 33	0.049 42
5.5	0.049 49, 0.049 47, 0.049 53	0.049 50
6.0	0.049 80, 0.049 76, 0.049 78	0.049 78

表 2 掩蔽剂用量试验结果

$v(\text{甲醛})/\text{mL}$	$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	均值/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1	0.049 35, 0.049 39, 0.049 35	0.049 36
5	0.049 23, 0.049 25, 0.049 29	0.049 26
8	0.049 11, 0.049 06, 0.049 13	0.049 10
10	0.048 98, 0.049 04, 0.048 98	0.049 00
20	0.049 00, 0.049 02, 0.048 98	0.049 00

2. 2 微波照射合成硫代硫酸钠反应条件的选择和优化

为考查反应温度、反应时间、亚硫酸钠与硫黄配比 (原料物质的量比) 对硫代硫酸钠产率的影响, 在 750 W 的微波照射功率下, 进行上述三因素的正交试验, 试验结果如表 3 所示。通过对三种因素在各水平上的产率评分及极差计算分析知, 反应温度 B 是影响合成硫代硫酸钠的主要因素, 其次分别是原料物质的量比 A 和反应时间 C , 因此, 在 750 W 微波照射功率下合成硫代硫酸钠的最佳条件是: $A_3B_2C_1$, 即亚硫酸钠与硫黄的物质的量比为 1:2.6, 反应温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 9 min, 在此条件下, 硫代硫酸钠的产率可达 82.4 %。

表 3 微波照射合成硫代硫酸钠正交试验结果

试验号	因素			产率, %
	A	B/℃	C/min	
1	1:2.2	125	11	78.2
2	1:2.4	125	9	76.3
3	1:2.6	125	10	77.6
4	1:2.2	130	10	80.1
5	1:2.4	130	11	81.2
6	1:2.6	130	9	82.4
7	1:2.2	135	9	79.8
8	1:2.4	135	10	80.1
9	1:2.6	135	11	81.2

2.3 微波照射与传统加热法的比较

表 4 所示为在相同原料摩尔比和反应温度条件下微波照射与传统加热两种合成硫代硫酸钠方法的比较结果。由此可见, 在相同原料摩尔比及反应温度下, 两种合成方法的产率均能达到 82%, 但微波照射时的反应速率比传统加热快 15 倍, 这充分说明了在微波化学反应中, 除热效应外, 应该还有非热效应在起作用, 使反应速度显著地加快。

表 4 微波照射与传统加热法的比较

合成方法	A	B/℃	C/min	产率, %
微波照射	1:2.5	130	10	82.2
传统加热	1:2.5	130	150	81.9

3 结 论

综上所述, 在用碘标准溶液滴定硫代硫酸钠溶液时, 必须控制待测液的酸度在 pH 6.0 左右, 若溶液中有亚硫酸钠共存, 则按每毫摩尔亚硫酸钠加

中性甲醛 ($\omega=40\%$) (8~10) mL, 并且室温放置 5 min 以上才能完全消除其干扰。在密闭容器和 750 W 微波照射功率下, 以亚硫酸钠和硫黄为原料合成硫代硫酸钠的最佳条件是: 亚硫酸钠与硫黄的物质的量比为 1:2.6, 反应温度 130℃, 反应时间 9 min, 在此条件下, 硫代硫酸钠的产率可达 82.4%, 与传统密闭加热法相比, 反应速率提高了 15 倍, 因而大大降低了能耗, 同时也证实了在微波化学中非热效应的存在。

参考文献:

[1] 司徒杰生. 化工产品手册 (第三版): 无机化工产品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 621.

[2] 《化工百科全书》编辑委员会, 化学工业出版社《化工百科全书》编辑部. 化工百科全书 (第十卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 750—751.

[3] 日本化学会. 无机化合物合成手册 (第二卷) [M]. 安家驹, 陈之川, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 21.

[4] Gedye R N, Smith F E, Westaway K C. The Rapid Synthesis of Organic Compounds in Microwave Ovens [J]. Can J Chem, 1988, 66 (17): 17—26.

[5] 贾殿赠, 杨立新, 夏熙, 等. 微波技术在固相配位化学反应中的应用研究 (I): Co (II)、Ni (II)、Cu (II) 配合物在微波条件下的固相合成 [J]. 高等学校化学学报, 1997, 18 (9): 1432—1435.

[6] 成都科学技术大学分析化学教研组, 浙江大学分析化学教研组. 分析化学实验 (第二版) [M]. 北京: 高等学校出版社, 1989. 117—121.

[7] 徐寿昌. 有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1982. 247.

The Synthesis of Sodium Thiosulfate under Radiation of Microwave

JIN Feng—ming¹, SUN Xiao—juan¹, GUO Deng—feng¹, WANG Gang²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The sodium thiosulfate was synthesized under radiation of microwave in a closed vessel using sodium sulfite and sulfur as reactants. The effects of such factors as reactant ratio, temperature and time etc. on the reaction were examined and optimized. The method for determination of sodium thiosulfate in the existence of sulfite by iodometry was studied. The results showed that the yield of sodium thiosulfate could reach 82.4% under a optimum condition and the reaction rate by this synthetic method was fifteen times faster than that by conventional heating method. The experiment also provided the proof of the existence of non—thermal effect in microwave chemistry.

Key words: sodium thiosulfate; synthesis; microwave