

对硫代硫酸分解产物单质硫沉淀过程的探究——意外的“失败”？

胡浩哲, 张浩宇, 芦昌盛*

南京大学化学化工学院, 南京 210023

摘要: 在“硫代硫酸钠标准液的配制和标定”实验的操作过程中, 大一新生因使用了未经稀释的硫代硫酸钠溶液意外在滴定环节产生大量淡黄色沉淀; 学生们经过自主探究, 重现了实验现象, 调控体系pH \approx 5时制备出较为稳定的硫胶体体系。通过课外文献调研、估算和分析, 学生们推断沉淀成分并推测了硫单质的均相成核沉淀过程, 提出可以使用硫胶体替代传统 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体用于实验教学与课堂演示。

关键词: 硫代硫酸钠; 单质硫沉淀; 硫胶体

中图分类号: G64; O6

Study on the Precipitation Process of Elemental Sulfur from the Decomposition Products of Thiosulfuric Acid: Is It an Unexpected Failed Experiment?

Haozhe Hu, Haoyu Zhang, Changsheng Lu *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: During the experiment “Preparation and Calibration of Sodium Thiosulfate Standard Solution”, a significant amount of yellowish precipitation was unintentionally formed during the titration process by a freshman, due to the use of undiluted sodium thiosulfate solution. After conducting independent investigations, the students successfully reproduced the observed phenomenon and controlled the system's pH to approximately 5, thereby preparing a relatively stable sulfur colloid system. Through additional literature research, estimation, and analysis, the students inferred the composition of the precipitate and hypothesized a homogeneous nucleation process for the precipitation of sulfur. Finally, based on their comparison, they recommended using sulfur colloid as a substitute for the traditional $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid in experimental teaching and classroom demonstrations.

Key Words: Sodium Thiosulfate; Sulfur precipitation; Sulfur colloid

化学实验课程是培养学生操作技能与习惯、增强学习自信和专业判断力的主阵地, 是获取化学认知直接经验的重要途径, 适用于从本科新生到研究生、直到实验指导教师等各个层次的教学活动参与者。对于本科一年级新生来说, 大学的第一门化学实验课程充满各种挑战和意外, 也会产生各种“教、学无定法”与“教学相长”的复杂却生动局面; 如何充分利用学生的实验“意外”进行因材施教, 是在正常实验教学内容和秩序之外、富有启发性的教学课题和实践领域。

收稿: 2024-12-02; 录用: 2025-02-10; 网络发表: 2025-02-17

*通讯作者, Email: luchsh@nju.edu.cn

基金资助: 教育部化学“101计划”——基础化学实验课程建设项目; 教育部第三批虚拟教研室建设点——“101计划”基础化学实验课程虚拟教研室; 教育部实验教学和教学实验室建设研究项目(SYJX2024-076)

本文从大学化学实验“硫代硫酸钠标准液的配制和标定”课堂上学生操作失误出发,展示了学生对该实验意外现象结合所调研文献进行自主实验探究与推演和适当计算的创新探索。学生们自行组建实验小组,进行了实验结果分析、过程复现与进一步实验条件探究,重现了实验现象,调控体系 $\text{pH} \approx 5$,制备出较为稳定的硫胶体体系。通过课外文献调研,实验小组推断此实验的意外沉淀成分为多种含硫分子,并利用Von Weimarn经验公式进行估算,推测了硫单质的均相成核沉淀过程。该硫胶体体系具有相对稳定性、制备简便、效果明显、原料经济易得、可通过调整体系 pH 动态控制体系中分散质的粒径,因而适合作为中学教科书中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的替代品用于实验教学与课堂演示。该结论具有理论与实际过程的相符合性,说明深挖化学事件价值并自主探究可以增强学生对相关化学事件的理解,并提升学生的自主学习能力和自信心。

1 实验过程记录及现象描述

1.1 实验过程

本次实验中,首先准确称取0.10–0.13 g重铬酸钾并配制成溶液;加入8 mL、 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液和1.0 g碘化钾,并稀释至100 mL;使用硫代硫酸钠溶液进行碘量法测定,临近终点时加入2 mL淀粉溶液指示剂,并滴定至终点;借此标定硫代硫酸钠标准溶液的浓度。

原实验设计中^[1],计划用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠溶液进行标定;由于实验经验不足,实验小组成员没有注意到实验室提供的硫代硫酸钠溶液为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,故未进行稀释,并使用此浓度硫代硫酸钠溶液进行滴定操作,产生了实验失误。表1汇总了实验室失误时的投料数据。

表1 实验失误时的投料数据

试剂	用量	试剂	用量
重铬酸钾	0.10–0.13 g	淀粉指示剂	2 mL
盐酸	8 mL、 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	水	100 mL
碘化钾	1.0 g	硫代硫酸钠	25 mL、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

1.2 实验现象

开始滴加硫代硫酸钠溶液时,反应溶液显示正常的棕黄色;滴加至2 mL左右,溶液棕黄色消失;继续滴加,溶液中产生浑浊,颜色变为乳白色至淡黄色;滴加至大约25 mL时,实验错误被察觉,滴定中止,此体系被静置。6 h后实验课程结束,在清洗实验器皿时发现此体系在杯底形成了淡黄色至黄色、细沙状的沉淀。

2 实验复现及过程探究

2.1 实验现象重现

为了排除实验中偶然因素干扰,学生自行组成实验小组利用课外时间按原实验操作过程中的物料比投料,重复上述实验,观察到相同现象:滴加硫代硫酸钠溶液前,反应溶液维持澄清;滴加至1 mL时,开始生成淡黄色沉淀;随后,沉淀随溶液的滴入而快速生成;滴加至25.00 mL时,生成大量淡黄色沉淀(图1)。此时,使用 pH 计测量反应体系酸度,测得 $\text{pH} = 0.64$ 。

2.2 实验探究

经过讨论,实验小组成员认为实验中沉淀物来源于硫代硫酸的分解(此时硫代硫酸钠大大过量,并且体系当中存在强酸);因此,实验小组成员决定接下来进一步探究溶液酸度对沉淀生成的影响。小组成员通过加入不同用量的盐酸,以设置四组酸度不同的实验组别(见表2);同时维持其余试剂量相同且操作顺序和所用时间与此前一致;在加入硫代硫酸钠溶液后,用 pH 计测量酸度,并观察胶体或沉淀生成情况。



图1 滴定过程中产生淡黄色的细沙状沉淀

表2 各实验组别酸度测定

实验组别	酸度/pH	实验组别	酸度/pH
1	2.93	3	4.73
2	3.98	4	5.26

依靠大学化学教学实验室已有条件, 实验小组成员进一步展开实验探索, 决定使用简易的激光笔照射方法进行体系性质的初步判断。可以看到, 加入硫代硫酸钠溶液后, 各实验组别的胶体或沉淀生成情况有显著区别(图2和图3), 不同酸度条件下的比色管中Tyndall效应明显不同。如图2所示, 酸度越高, 比色管中反应体系对激光束散射越强, 体现悬浊液的特征; 酸度最弱的第4组能显示激光束光路, 呈现标准的Tyndall效应。

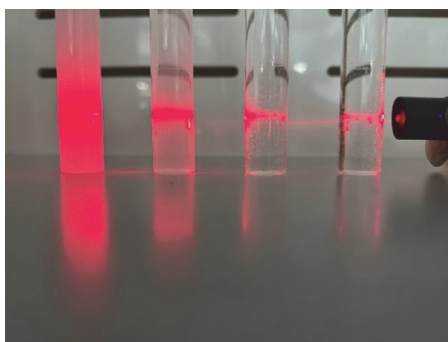


图2 加入硫代硫酸钠10 min时各实验组产生的散射现象(从左至右, 比色管对应组别为1、2、3、4(表2)。可以看出4号显示出强Tyndall效应; 1号散射明显, 显示出悬浊液的性质。管中少量气泡为硫代硫酸分解产生的 SO_2 。)

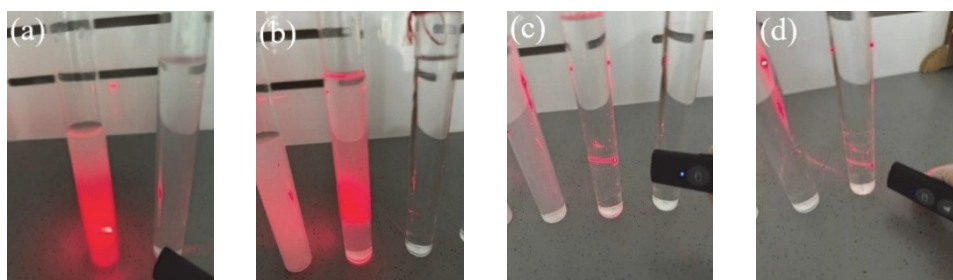


图3 10 min时用激光束单独照射比色管(a)第1组(b)第2组(c)第3组(d)第4组
(以避免图2中光束顺序通过各组比色管时的相互干扰)

为了比较准确地描述各实验组中沉淀或胶体形成的相对快慢, 实验小组成员经过文献调研、讨论和分析, 决定采用大学化学实验室已有的简单仪器进行尝试。设计实验方案如下: 以纯水为参比, 使用UNICOSH®V1800型分光光度计, 根据文献在工作波长560 nm处^[2]测量四组实验体系的吸光度, 并观察记录沉淀进程; 全部数据总结于表3。

表3 各实验组别的吸光度数据

	1	2	3	4
0 min	1.375	0.141	0.009	0.002
10 min	1.261	0.164	0.012	0.003
20 min	1.118	0.173	0.013	0.004
30 min	1.001	0.175	0.013	0.004
40 min	0.894	0.175	0.014	0.005
50 min	0.894	0.173	0.014	0.005

从表3中可以看出, 酸度越高的实验组, 其初始吸光度数值越高, 可以近似看作生成沉淀越多。随反应时间延长, 2、3、4三组的吸光度数值上升, 且幅度与酸度有关; 酸度越低, 数值上升速率越慢(图4b-d)。第1组的变化趋势与众不同, 吸光度数值随时间延长而下降(图4a)。经过讨论, 实验小组成员认为可能原因是: 第1组酸度最大, 故生成沉淀速率快且较为完全; 在随后的时间内不再生成新的沉淀, 但“旧”沉淀逐渐沉降到比色管底部, 使得比色管上部逐渐澄清, 吸光度数值减小。

接下来, 实验小组成员又对各实验组随时间变化的稳定性进行了简单测试(图5), 并进行了讨论和分析。

从记录的现象(图4)和分光光度数据(表3)都能观察到: 控制酸度为 $\text{pH} \approx 5$ 时(实验3、4组), 硫代硫酸分解形成的体系可维持较长时间稳定。

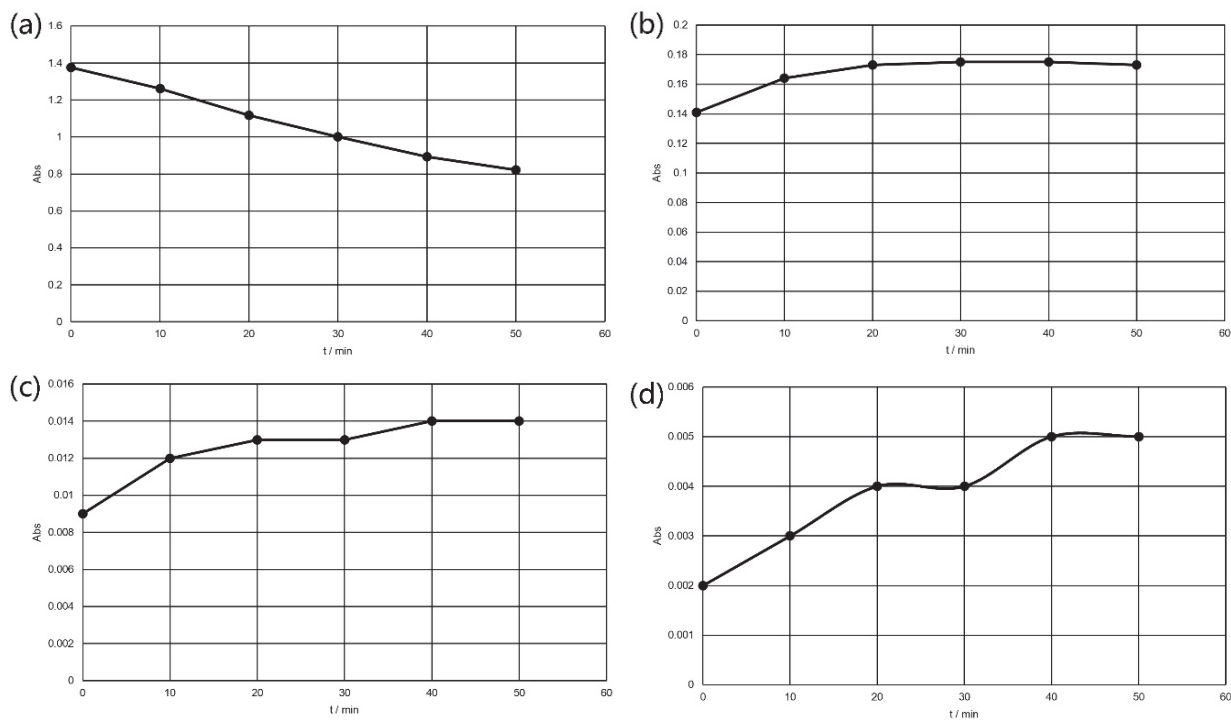


图4 吸光度随时间变化曲线: (a) 第1组, (b) 第2组, (c) 第3组, (d) 第4组

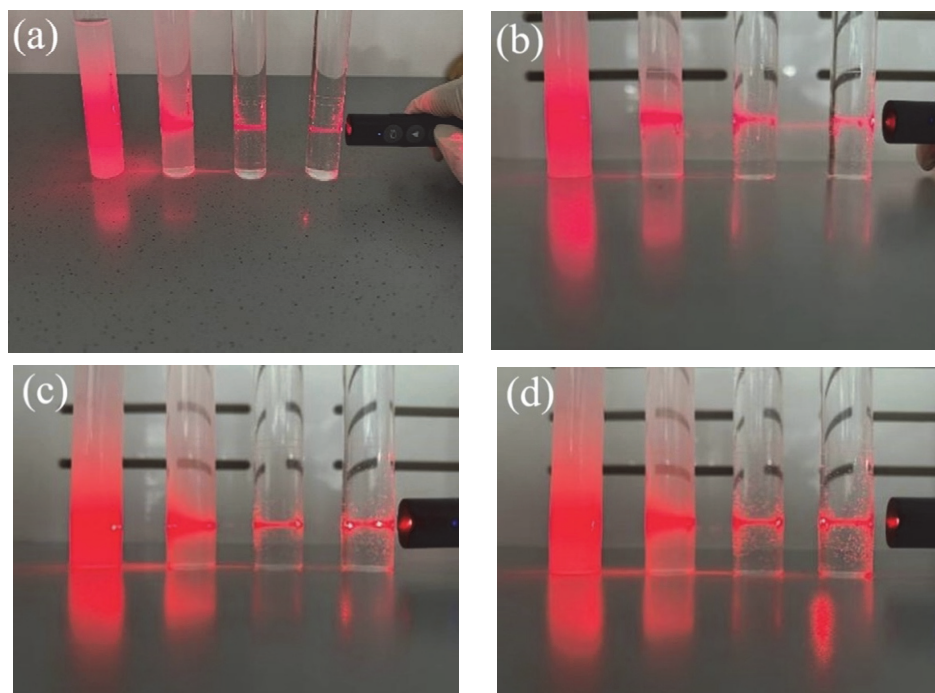
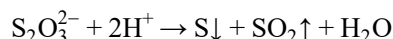


图5 用激光束照射比色管(a) 0 min (b) 10 min (c) 30 min (d) 50 min
(每幅图中从左至右依次为第1、2、3、4实验组)

3 沉淀产物的探究

根据实验记录, 计算得知: 重铬酸钾与碘离子氧化过程中, 生成碘单质约1.2 mmol; 而加入硫代硫酸钠约25 mmol, 远远超过碘单质物质的量。滴定中止前, 如果未发生其他反应, 体系内硫代硫酸钠浓度约为 $0.192 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、碘离子约 $6.1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氢离子约 $0.38 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 因此, 这是硫代硫酸钠浓度较大的强酸性体系。

在此条件下, 硫代硫酸钠结合氢离子生成硫代硫酸; 该物质在水中不稳定, 会快速分解。硫代硫酸的分解机制时至今日尚不明晰, 且分解产物较为复杂, 但分解过程可近似由下式表达:



经过文献调研, 实验小组成员发现曾有报道Ralf Steudel等^[3]利用硫代硫酸钠的酸性分解, 制备亲水性硫胶体; 而已报道的实验条件, 与实验小组成员导致实验错误的各物料之比具有平行性。当用激光束照射实验组时, 体系能产生强烈的Tyndall效应, 说明实验小组成员在探索实验条件下的酸性分解时产生的是胶体体系。

Ralf Steudel等^[3]利用高效液相色谱(HPLC)、振动光谱、紫外光谱等手段对该体系产物进行表征。结果表明, 除了生成的硫化氢和二氧化硫逸散到大气中, 留在体系内的物质主要是各种硫单质和多硫酸钠: 硫单质占总硫的17%, 包括 S_n ($n = 6-17$)等; 其中, S_8 为主要产物, 占硫单质高达90%; 多硫酸钠占总硫的83%, 链长度由4-40个硫原子不等。该论文作者们认为, 多硫酸钠长链形成胶束, 将单质硫(S_6 - S_{17} 等)包裹在其内, 形成胶粒; 此结构可用“硫球”模型表示。

此外, 文献中还有报道Kerker等^[4]利用等体积的 $0.004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液和 $0.004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液混合的方法制备硫胶体, 并测定了该体系胶粒的粒径分布。Kerker等所测得硫胶粒的粒径分布相当窄, 95%的颗粒半径处在 $0.46-0.51 \mu\text{m}$ 之间, 平均为 $0.48 \mu\text{m}$ 。

硫胶体不太稳定, 在 20°C 时发生陈化, 胶粒外侧的多硫酸长链会释放胶粒内的单质硫分子, 形

成主要物种为 S_8 的淡黄色沉淀。该过程的速率较慢，通常需要几天才能完全沉淀，但在有 I_3^- 离子共存时陈化过程会大大加快^[3]。巧合的是，本次实验中学生们正是在应用碘量法时犯错；因此推测在滴定前期，由于部分碘单质被硫代硫酸根离子还原，体系中存在一定浓度的 I_3^- ，所以在滴定过程中迅速产生大量淡黄色沉淀。

4 沉淀形态

德国化学家Von Weimarn曾经提出一个定性判断沉淀结晶颗粒大小的经验公式：

$$\text{分散度} = K \cdot (C_Q - s) / s$$

式中， C_Q 为加入沉淀剂瞬间沉淀物质的浓度， s 为开始沉淀时沉淀物质的溶解度； $C_Q - s$ 为沉淀开始瞬间的过饱和度，它是引起沉淀作用的动力； $(C_Q - s) / s$ 为沉淀开始瞬间的相对过饱和度； K 为正常数，它与沉淀的性质、介质及温度等因素有关。

根据此公式，实验小组成员经过讨论后，尝试对本实验体系进行分散度计算。

假设按上文提及的硫单质占总硫的17%，每个胶粒所包含的硫单质全部为 S_8 ，且每个胶粒只包含一个 S_8 分子；根据实验当中的实际浓度，取 S_8 的溶解度为 $1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ ^[5]， $K = 1$ ；可以算得，体系中所有硫原子浓度为 $0.384 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，对应 S_8 分子浓度为 $8.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，取该溶液的密度近似为纯水的密度，变换单位后 S_8 分子浓度为 $8.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ ，则该沉淀的分散度为 4.3×10^{-5} 。作为对比，大学化学实验课中出现的另一个沉淀—大颗粒结晶草酸钙沉淀的分散度在类似计算下数值为268。可见，体系中硫沉淀的分散度相当大；可以推测，在实验体系沉淀的初期，硫沉淀颗粒将会非常小。这个推断，与学生们观察到的体系Tyndall效应强烈和硫沉淀极为细腻等实验现象相符。

5 沉淀成核过程

虽然对该次错误实验的结果已经有了以上的初步认知、推演、结论与再实验，实验小组成员仍然对该体系产生胶体和沉淀现象的原因感到好奇，试图再次通过自主学习来解决硫沉淀与硫胶体的成因问题。

由于沉淀的形成是一个非常复杂的过程，目前仍没有成熟的理论。通过文献调研，实验小组成员了解到沉淀形成的动力学与热力学原理。一般认为，在晶核形成过程中，有异相成核与均相成核两种途径。在学生们实验条件下，溶液中存在难以避免的微粒，所以均相和异相成核作用同时存在。当沉淀剂浓度较低时，溶液中晶核数目初期变化不大，以异相成核作用为主；沉淀剂浓度增加后，原有晶核数目已经达到峰值，且持续形成新的晶核，则以均相成核作用为主^[6]。

因此，存在转折浓度：低于此浓度时晶核数目基本恒定，以异相成核作用为主；高于此浓度后，沉淀离子自行形成晶核，两种作用都较为强烈。临界值可用以下式表示：

$$\text{临界值} = C_Q / s$$

对于本次实验产生的体系，前人研究表明，硫胶体陈化为固体沉淀的动力学和热力学因素极为复杂，通常情况下晶型沉淀与不定形沉淀都会存在，且具体的比例极大地受实验条件影响。

从形成晶型沉淀的角度考虑，学生们在实验操作条件下所形成体系中硫的分散度极大，颗粒小。根据实验小组成员的计算、以及2001年Mersmann等^[7]总结的“过饱和度—溶解度关系”曲线，硫单质在水中溶解度仅有 $4.9 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，其过饱和度为 $2.09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，相对过饱和度为 4.3×10^5 ，处在均相沉淀区间。

前人研究指出，这样的均相成核条件下，沉淀物先形成晶核，然后晶核聚集成为“二级粒子”，当它们的粒径增长达到胶体级别，即产生胶体的动力学和热力学特征^[7]。因此，学生们的“错误”实验所产生的硫胶体现象，可以从文献工作当中得到佐证，也与上文提及的硫代硫酸分解产物“硫球”胶体模型相应。“二级粒子”因为胶体的特性会进一步聚集、陈化，并最终产生肉眼可见的细

小硫沉淀颗粒，这也解释了学生实验当中观察到的硫沉淀现象。

由此观之，本次实验失误导致单质硫的意外形成，涉及了沉淀形成的众多动力学和热力学认知。对于该实验失误产物的真实结构，还需后续更多表征技术和仪器的确定。

6 教学建议

根据本次“意外”实验的探究结果，在化学实验中可尝试以硫代硫酸分解方法取代 FeCl_3 溶液煮沸方法制备胶体，用于中学或本科低年级对胶体性质的教学演示或实验教学。相较于 FeCl_3 溶液煮沸的方法，硫代硫酸分解制备胶体有如下优势：

1. 操作简单，不需要加热，并且现象明显，使用常见的激光笔就可以观察到强烈的Tyndall效应，便于演示。

2. 相较于氢氧化铁胶体，硫胶体本身透明无色，可以更明显地看到有色的光路。

3. 相较于其他胶体体系，硫胶体可以通过调整溶液pH值动态地调整体系分散质粒径，以便在教学中展示胶体生成与沉降的全过程。

4. 硫胶体较为稳定，可较长时间使用。

5. 原料经济易得。

6. 不使用含铁盐，便于实验后清洗玻璃仪器。

致谢：感谢南京大学大学化学实验教学组王凯、王凤彬老师为我们的实验探究提供所需药品，并提出了有建设性的意见。

参 考 文 献

- [1] 南京大学大学化学实验教学组. 大学化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 150.
- [2] LaMer, V. K.; Kenyon, A. S. *J. Colloid Sci.* **1947**, 2 (2), 257.
- [3] Steudel, R.; Göbel, T.; Holdt, G. *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43 (2), 203.
- [4] Kerker, M.; Daby, E.; Cohen, G. L.; Kratochvil, J. P.; Matijevic, E. *J. Phy. Chem.* **1963**, 67 (10), 2105.
- [5] Boulegue, J. *Phosphorus Sulfur* **1978**, 5 (1), 127.
- [6] Wu, K. J.; Edmund, C. M.; Shang, C. X.; Guo, Z. X. *Prog. Mater. Sci.* **2022**, 123, 100821.
- [7] Kind, M. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57 (20), 4287.