

元素及其化合物 · 八 · 「硫 (S) 及其化合物」

1. 游离态：硫单质俗称硫黄，主要存在于火山口附近或地壳的岩层中
2. 化合态：主要以 硫化物 和 硫酸盐 的形式存在

黄铁矿	黄铜矿	石膏	芒硝
FeS_2	CuFeS_2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Table 0-1

S 的常见化合价：-2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +6, +7, +8 (无 +5 价)

1. 硫单质

1.1 物理性质

1. 色态：黄色晶体，质脆，易研成粉末
2. 溶解性：难溶于水，微溶于酒精，易溶于二硫化碳 CS_2

因此二硫化碳可用于洗涤内壁附着硫单质的试管

1.2 化学性质

硫单质既表现 氧化性，又表现 还原性

1. 与 H_2 反应： $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{S}$

硫化氢， H_2S ，臭鸡蛋味，有毒

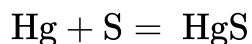
2. 与 O_2 反应： $\text{O}_2 + \text{S} \xrightarrow{\text{点燃}} \text{SO}_2$

无论氧气是否过量，产物均为二氧化硫（三氧化硫只在特殊的催化条件下生成）。发出明亮的蓝紫色火焰

3. 与金属反应



S 的氧化性比 F、Cl 弱，只能生成金属的低价态；



用于覆盖实验室撒落的汞以处理汞

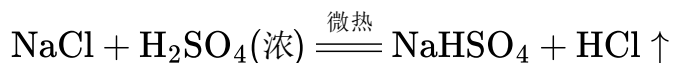
2. 硫酸

2.1 物理性质

纯硫酸是无色、黏稠的油状液体，沸点高、**难挥发**。常用的浓硫酸的质量分数是 98%（物质的量浓度为 18.4mol/L ），密度 1.84g/cm^3

2.2 化学性质

1. 难挥发性：用于制备挥发性酸（如 HCl、HNO₃）



2. 强酸性



一般使用 70% 的浓硫酸，因为 98% 的浓硫酸氢离子浓度过小

3. 吸水性

浓硫酸具有 **强烈的吸水能力**，能 **吸收空气中的水分**，甚至能 **吸收结晶水合物的水**，故浓硫酸常用作 **干燥剂**，干燥一些 **不与浓硫酸反应的气体**。

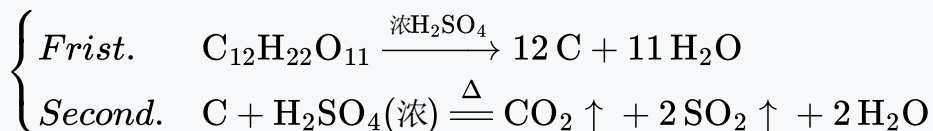
用浓 H_2SO_4 可干燥 O_2 、 H_2 、 N_2 、 CO_2 、 Cl_2 、 HCl 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 等气体，但不能干燥 NH_3 、 H_2S 、 HI 、 HBr 等气体

运用：在乙酸乙酯的制备实验中，用浓硫酸吸水，促进反应正向移动，提高乙酸乙酯的产率

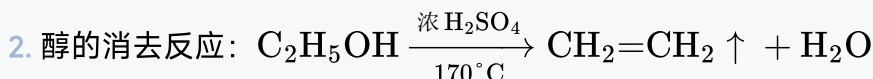
4. 脱水性

浓硫酸具有很强的腐蚀性，能按氢、氧原子 2 : 1 的比例脱去纸、棉布、木条等有机物中的氢、氧元素；浓硫酸具有强腐蚀性与其脱水性有很大关系，如浓硫酸会使蓝色石蕊试纸先变红，后变黑（碳化）

1. 蔗糖的脱水实验：

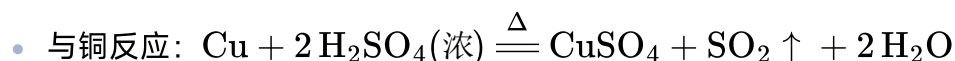


既体现浓硫酸的 **脱水性** 又体现 **强氧化性**

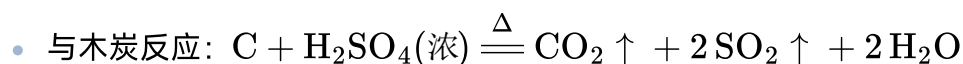


5. 强氧化性

硫酸中的硫元素处于最高价态。**浓硫酸** 能与许多物质发生氧化还原反应，是常见的氧化剂



不浓不热不反应



6. 其他

- 在常温下，浓 H_2SO_4 与 Fe、Al 反应，生成了致密、坚固的氧化膜阻止金属与浓 H_2SO_4 接触，从而保护了金属。因此常温下可用 Fe、Al 制容器盛放浓 H_2SO_4 ；浓 H_2SO_4 与 Fe、Al 可以反应，浓 H_2SO_4 与 Cu 常温下不反应
- 金属单质或低价金属的盐与浓 H_2SO_4 反应时，浓 H_2SO_4 既显氧化性又显酸性（与铜反应）

3. 二氧化硫

3.1 物理性质

无色、有刺激性气味的有毒气体，密度比空气大，易溶于水（1 体积的水能溶解约 40 体积的二氧化硫），可用于杀菌消毒（向葡萄酒中加入适量二氧化硫）

3.2 化学性质

3.2.1 I SO₂ 是酸性氧化物，具有酸性氧化物的通性

1. 与水反应: $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$

H₂SO₃ 为二元酸; $\text{SO}_2 \sim \text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{\text{完全}} 2\text{OH}^-$

H₂SO₃ 为中强酸, HSO₃⁻ 电离大于水解, 因此 NaHSO₃ 显酸性 (H₃PO₄ 同理)

2. 与碱反应:

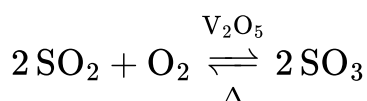
1. 少量 SO₂ 通入 NaOH 溶液: $\text{SO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

2. 过量 SO₂ 通入 NaOH 溶液: $\text{SO}_2 + \text{OH}^- = \text{HSO}_3^-$

3.2.2 II SO₂ 既有氧化性，又有还原性，以还原性为主

1. 还原性

1. 二氧化硫在适当的温度并有催化剂存在的条件下，可以被氧气氧化，生成三氧化硫



三氧化硫也是一种酸性氧化物，溶于水时与水发生剧烈反应，生成硫酸



应用：工业制备硫酸

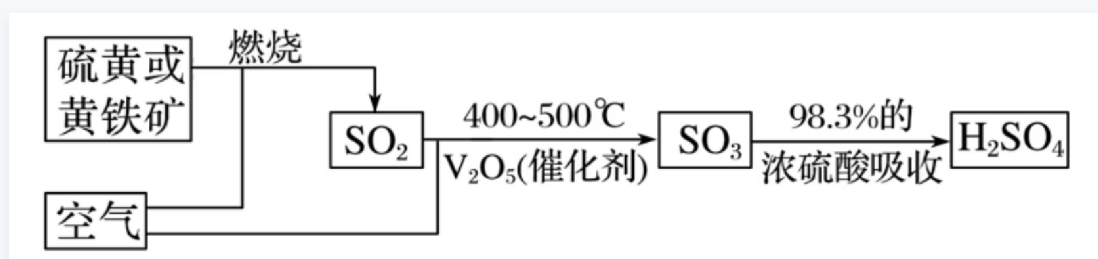
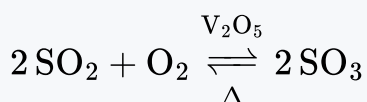
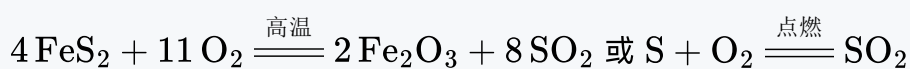


Figure 3-1

工业上一般以硫磺 (S) 或其它含硫物 (如黄铁矿 FeS₂) 为原料来制备硫酸。金属冶炼时产生的含二氧化硫废气经回收后也可用于制备硫酸





(一般工业上不用水吸收三氧化硫，而是使用二氧化硫，因为三氧化硫溶于水大量放热，水沸腾形成酸雾，酸雾随着气流离开，减少对三氧化硫的吸收效果)

2. 能被 H_2O_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 Fe^{3+} 、 KMnO_4 、 HNO_3 、 ClO^- 等强氧化剂氧化生成 SO_4^{2-}

- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2(\text{Br}_2/\text{I}_2) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}(\text{HBr}/\text{HI})$
- $\text{SO}_2 + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+$
- $5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

二氧化硫不与浓硫酸反应，因为两者如果反应，会归中反应至+5价，而+5价的硫化物不稳定

因此，二氧化硫可以用浓硫酸干燥

2. 氧化性

SO_2 与 H_2S 反应: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

H_2S 已是最低价态，只能表现还原性，二氧化硫表现氧化性

3. 漂白性

SO_2 具有漂白作用，能使 **品红溶液** 等有色物质褪色

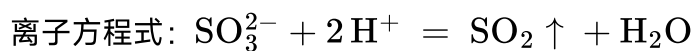
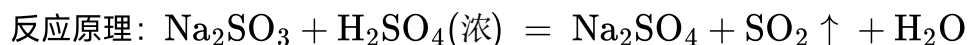
漂白的原理是 **SO_2 与有色物质结合生成了不稳定的无色物质**，与其氧化性无关。**加热后又显红色**，是由于不稳定的无色物质又分解为原来的物质

SO_2 能漂白品红、鲜花等有机色素，**不能漂白酸碱指示剂，如酚酞、石蕊等**。工业上常用 SO_2 来漂白纸浆、毛、丝、草帽辫等，还用于消毒、杀菌等

- 将 SO_2 通入含酚酞的 NaOH 溶液中，溶液褪色，与其漂白性无关， SO_2 溶于水形成 SO_3^- ，与 NaOH 中和，使得溶液由碱性变酸性，因此酚酞变色
- SO_2 使溴水、高锰酸钾褪色，与其漂白性无关，是由于其 **还原性**
- **氯水的漂白原理与 SO_2 不同**，氯水的漂白原理是 Cl_2 与 H_2O 反应后生成了 HClO 具有强氧化性，将有色的物质氧化为无色的物质，**褪色后不能恢复原来的颜色**
- 将氯水与 SO_2 混合，会使得漂白性消失 ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$)

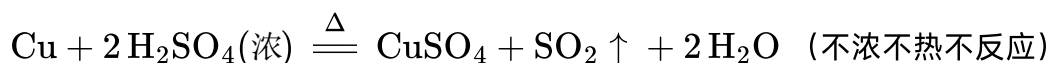
3.2.3 SO₂ 的实验室制备

1. 不加热型制备



一般使用 75% 的浓硫酸，98% 的浓硫酸氢离子浓度过小；但也不能过小，因为会导致反应速率慢、SO₂ 过多溶解在水中

2. 加热型制备



常考有关阿伏伽德罗常数问题，无法根据 Cu 的量判断实际生成的 SO₂，**因为浓硫酸浓度随反应降低而停止反应**

3. 干燥：使用浓 H₂SO₄ 干燥（两者不反应）

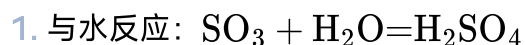
4. 收集：密度比空气大，向上排空气法

5. 尾气处理：NaOH 溶液

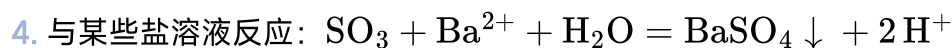
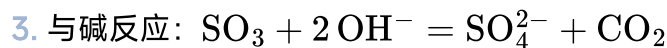
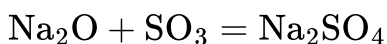
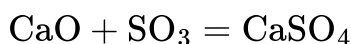
3.3 SO₃

1. 物理性质：标况下为无色固体，常温下为无色液体，熔点为 16.8°C，易升华，极易溶于水并放出大量热

2. 化学性质：



2. 与碱性氧化物反应



用于鉴别 SO₂ 与 SO₃：SO₂ 加入 BaCl₂ 溶液中无沉淀

4. 硫酸根离子的检验

1. 原理：在溶液中， SO_4^{2-} 可与 Ba^{2+} 反应，生成 **不溶于稀盐酸** 的白色 BaSO_4 沉淀

强酸根形成的沉淀往往难溶于强酸，例如 BaSO_4 、 AgCl 不溶于盐酸、硝酸

2. 操作方法

1. 取少许待测液于洁净试管中，先加入足量稀盐酸酸化

Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 形成沉淀， Ag^+ 与 Cl^- 形成沉淀；稀盐酸可排除 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Cl^- 的干扰

2. 上一步后无明显现象（若有沉淀，则静置后取上层清液），滴加 BaCl_2 溶液

3. 若有白色沉淀产生，则说明待测液中含有 SO_4^{2-}

若无白色沉淀产生，则说明待测液中不含 SO_4^{2-}

3. 注意事项

- 不能只加入 BaCl_2 ，且盐酸和 BaCl_2 的顺序不可以颠倒

例如：待测液先加入 BaCl_2 ，发现白色沉淀，再加入稀盐酸，观察到沉淀不消失，不可判断是 SO_4^{2-}

因为虽然排除了 BaCO_3 和 BaSO_3 的干扰，但也有可能是 AgCl （ HCl 不会使 AgCl 沉淀消失）

- 不可以引入硝酸根，例如不可以加 HNO_3 酸化或是加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

例题：那么无色溶液的阴离子可能是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 中的一种或几种，取少量该溶液与试管中，滴加少量氯水，溶液仍为无色，将试管中的溶液分成两份，分别加入 AgNO_3 和 BaCl_2 溶液，均有白色沉淀产生。则原溶液中一定存在的阴离子与可能存在的阴离子有哪些？

解答：

- 由于溶液是无色的，因此滴加的少量氯水与还原性物质进行了反应，可被氧化的还原性物质有 Br^- 、 I^- 、 SO_3^{2-}
- 由于 Br^- 、 I^- 被氧化后的溶液有颜色（ Br ：橙黄； I_2 ：黄），而且 S^{+4} 的还原性较大，因此氯水使得 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ，因此溶液中一定存在 SO_3^{2-}
- 但如果氯水较少，仅氧化 SO_3^{2-} ，而如果有 Br^- 、 I^- ，则不会被氧化，因此溶液中可能存在 Br^- 、 I^-

4. 滴加少量氯水时为溶液引入 Cl^- ，因此无法通过与 AgNO_3 反应生成 AgCl 沉淀判断原溶液是否存在 Cl^-
5. 由于无论原溶液是否存在 SO_4^{2-} ， SO_3^{2-} 都会被氧化为 SO_4^{2-} ，因此无法通过与 BaCl_2 反应生成 BaSO_4 沉淀判断原溶液是否存在 Cl^-

5. 硫及其化合物的转化

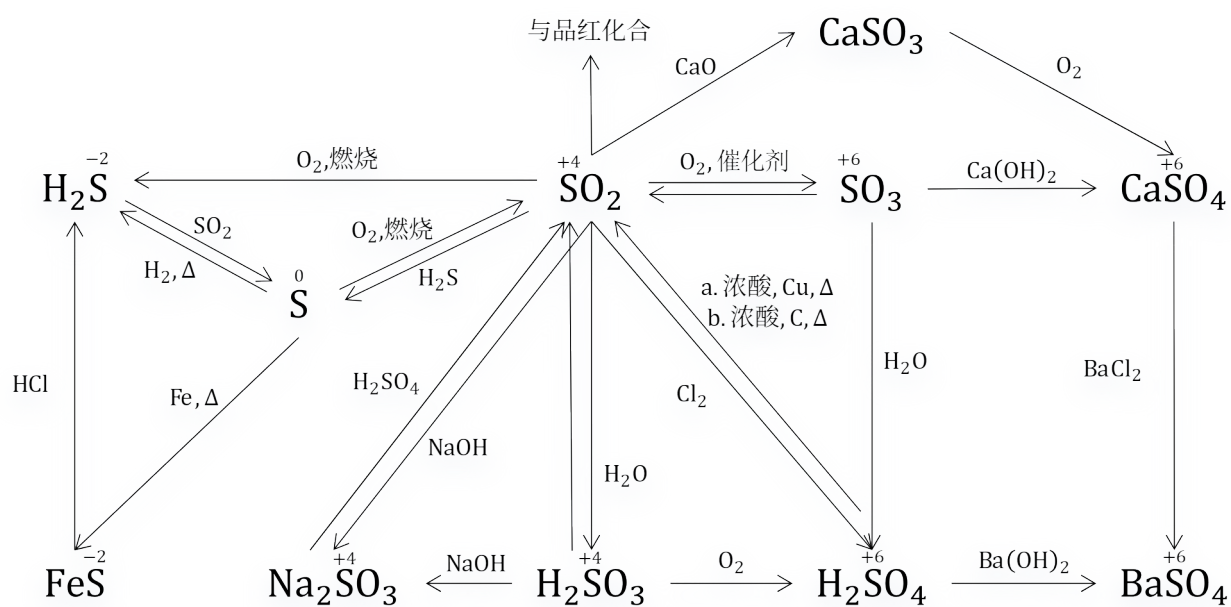


Figure 5-1