

# 探究有机化学中常见的褪色问题

安徽省临泉第二中学 236400 蒋继宇

## 一、常见的使溴水褪色有物理方法和化学方法

1. 物理方法的实质就是把溴水中的溴单质萃取到有机层,从而使水层褪色。

(1) 空气吹出法是用于工业规模海水提溴的常用方法,其中一种工艺是在预先经过酸化的浓缩海水中,用氯气置换溴离子使之成为单质溴,继而通入空气和水蒸气,将溴吹入吸收塔,使溴蒸气和吸收剂二氧化硫发生作用转化成氢溴酸以达到富集的目的。然后,再用氯气将其氧化得到产品溴。

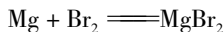
(2) 就是加入萃取剂如四氯化碳、苯、己烷等有机溶剂萃取溴水中的溴。这种方法的关键是要掌握萃取剂的选择(选用的萃取剂的原则:①和原溶液中的溶剂互不相溶;②对溶质的溶解度要远大于原溶剂;③要易于挥发)。还要记住烃的密度小于水的密度在水的上层,而二硫化碳、四氯化碳的密度大于水的密度在下层。

(3) 用活性炭吸附。

2. 化学方法更为普遍涉及到有机化学许多类物质的性质,还有一些无机物的性质。实质就是把有色的  $\text{Br}_2$  转变成无色的  $\text{Br}^-$  从而达到褪色的目的。

(1) 利用其氧化性。

与一些活泼金属  $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  等的反应而使其褪色。



还有与常见的还原性强的化合物如  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NaHS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{HI}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaHSO}_3$  等水溶液。还有含有醛基的物质也可以被溴氧化而使其褪色。



$\text{SO}_3^{2-} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+$  (与  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NaHSO}_3$  类似的反应)

特别提示:二氧化硫与溴的四氯化碳不反应。

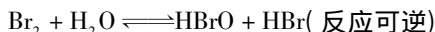


(2) 因发生加成反应使其褪色。一些含有碳碳双键和碳碳三键的有机物都能与溴单质发生加成反应而使其褪色,另外芳香烃也能使溴水褪色

是萃取的结果属于物理变化。

(3) 因发生取代反应而使其褪色。只要含有酚羟基且邻对位上有氢原子就可以发生取代反应从而使溴水褪色。而苯及同系物与液溴只有在催化剂作用下才能反应,说明羟基活化了苯环。

(4) 平衡移动而使溴水褪色。

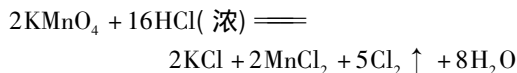
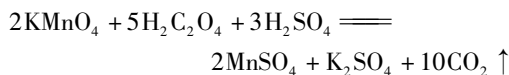


氢氧根、碳酸根等都能消耗上述平衡中的氢离子使平衡正向移动从而溴单质消耗。银离子也可以使其正向移动。

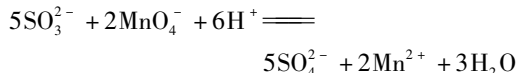
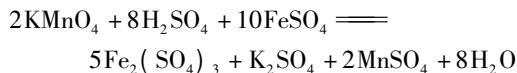
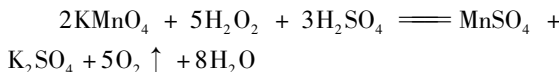
## 二、使酸性高锰酸钾褪色的问题

在高中化学选修和必修部分多次提到酸性高锰酸钾,很多学生对此感到既分散又难懂。对此问题笔者进行了整理。

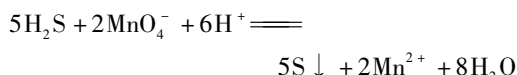
在必修一中主要是利用酸性高锰酸钾的氧化性,比如与  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NaHS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  等发生反应而褪色。



(类似的还有  $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$  的反应)

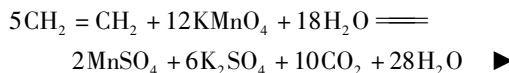


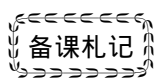
(类似的还有  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HSO}_3^-$  的反应)



(类似还有  $\text{NaHS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  的反应)

在选修五有机化学基础部分考的也比较多,主要是利用其氧化性:





# pH 对金属难溶物沉淀生成的影响

黑龙江省大庆实验中学 163316 王峰 高晶

## 一、问题的提出

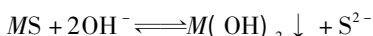
在学到沉淀溶解平衡一节时,对于金属硫化物、金属碳酸盐沉淀的生成,学生总是有这样的疑问: pH 增大会不会使金属离子生成氢氧化物沉淀? 达到什么条件会使金属硫化物转化成氢氧化物沉淀?

向  $M^{2+}$  中通入  $H_2S$ , 溶液中的  $H^+$  浓度较大, 游离的  $S^{2-}$  浓度较低, 所以只能沉淀出  $K_{sp}$  较小的金属硫化物; 向  $M^{2+}$  中通入  $CO_2$  ( $H_2CO_3$ ), 溶液中游离的  $CO_3^{2-}$  浓度虽然较  $S^{2-}$  浓度大, 但金属碳酸盐的  $K_{sp}$  普遍较大, 所以不能使金属离子生成碳酸盐沉淀。

欲使  $S^{2-}$  和  $CO_3^{2-}$  浓度增大, 需要提高溶液的 pH, 此时可能伴随有氢氧化物沉淀生成。那么, pH 对金属难溶物沉淀的生成到底有多大影响呢? 下面以 pH 对  $M^{2+}$  生成硫化物和碳酸盐沉淀的影响为例来说明。

## 二、问题的理论解释

### 1. 金属硫化物能否转化为氢氧化物沉淀



$$K = \frac{c(S^{2-})}{c^2(OH^-)} = \frac{K_{sp}(MS)}{K_{sp}[M(OH)_2]}$$

根据平衡常数的意义:  $K > 10^5$ , 该金属硫化物能完全转化为氢氧化物沉淀;  $K < 10^{-5}$ , 该金属硫化物不能转化为氢氧化物沉淀;  $K$  在二者之间, 可以转化, 但不能完全。

工业上经常用  $Na_2S$  作沉淀剂,  $0.1 \text{ mol/L}$   $Na_2S$  溶液的 pH 约为 13, 以 pH = 13 和 pH = 14 两种条件为例, 计算溶液 pH 增大对金属硫化物的生成有什么影响。

根据  $K = \frac{c(S^{2-})}{c^2(OH^-)} = \frac{K_{sp}(MS)}{K_{sp}[M(OH)_2]}$ , 推导出

$$c(S^{2-}) = \frac{K_{sp}(MS) \cdot c^2(OH^-)}{K_{sp}[M(OH)_2]} = K \cdot c^2(OH^-);$$

根据  $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ ,  $K_1 = 1.3 \times 10^{-7}$ , 推导出

$$c(H_2S) = \frac{c(H^+) \cdot c(HS^-)}{K_1};$$

根据  $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ ,  $K_2 = 7.1 \times 10^{-15}$ , 推导出  $c(HS^-) =$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(HS^-)}{K_2}.$$

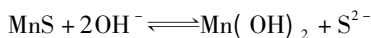
计算出溶液中硫元素的总浓度, 判断金属硫化物转化为氢氧化物沉淀的程度。

以  $K_{sp}$  较大的  $MnS$  和  $K_{sp}$  较小的  $HgS$  为例进行计算(数据见表 1)。

表 1

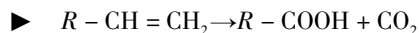
难溶物	MnS	Mn(OH) <sub>2</sub>	HgS	Hg(OH) <sub>2</sub>
$K_{sp}$	$2.0 \times 10^{-15}$	$4.0 \times 10^{-14}$	$4.0 \times 10^{-53}$	$4.2 \times 10^{-22}$

### 反应

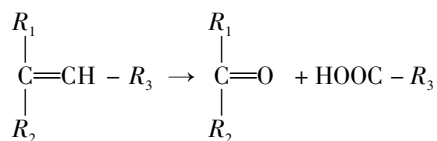


$$K = \frac{K_{sp}(MnS)}{K_{sp}[Mn(OH)_2]} = \frac{2.0 \times 10^{-15}}{4.0 \times 10^{-14}} = 0.05$$

$K$  值在  $10^{-5}$  和  $10^5$  之间, 说明  $MnS$  可以转化为  $Mn(OH)_2$ 。



(条件:  $KMnO_4/H^+$ )



(条件:  $KMnO_4/H^+$ )

链烃中, 只要含有双键或者三键, 就可以使溴水和酸性高锰酸钾溶液褪色。芳香烃中, 如果侧

链上有含有  $\alpha-C$  (也就是和苯基相连的 C 有 H) 的烃基, 那么可以被酸性高锰酸钾氧化为羧基。醇类或醛类也能使酸性高锰酸钾褪色。

如果侧链上有含有双键和三键的烃基, 那么可以使酸性高锰酸钾溶液和溴水褪色。醇类也是要有双键和三键。注意: 一般的烯醇(双键旁边加个羟基)是不稳定的, 容易变成酮类。

(收稿日期: 2015-12-25)