

# 碱性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 浊液检验 $-\text{CHO}$ 的作用机理探究

朱华英, 刘怀乐

(重庆巴蜀中学, 重庆 400013)

**摘要:** 设计了实验探究碱性  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  浊液检验  $-\text{CHO}$  的作用机理。从实验结果及逻辑推理得出: 从氧化醛基试剂的配制方法, 以及氧化醛基的反应过程和本质来看, 都应该是  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  氧化醛基而不是  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  氧化醛基; 并提出了表述该反应的可能机理。

**关键词:**  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ ; 醛基的检验; 实验探究

**文章编号:** 1005-6629(2015)2-0051-03

**中图分类号:** G633.8

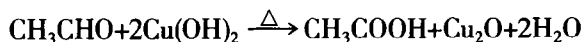
**文献标识码:** B

## 1 问题的提出

高中化学历来用碱性  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  浊液检验  $-\text{CHO}$ , 碱 ( $\text{NaOH}$ ) 的作用是什么? 现行高中化学选修 5 《有机化学基础》教材第 57 页上有实验 3-6:

在试管里加入 10% 的  $\text{NaOH}$  溶液 2mL, 滴入 2% 的  $\text{CuSO}_4$  溶液 4~6 滴, 得到新制的氢氧化铜, 振荡后加入乙醛溶液 0.5mL, 加热, 观察记录现象。

新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  是一种弱氧化剂, 能使乙醛氧化:



经查阅文献, 包括一般大学教材, 确实很少提及该反应机理, 如检验醛和糖的 Fehling 反应、Benedict 反应也是用  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  来表示氧化剂的。可长期以来一直有一个疑问在困扰我们: 真是  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  氧化醛基的吗? 教材中强调的新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的含义究竟是什么? 顾颉刚先生曾经这样告诫做学问的人们<sup>[1]</sup>: “对待书籍亦要留心, 千万不要上古人的当, 被作者瞒过; 需要自己放出眼光来, 敢想, 敢疑。” 笔者认为,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  氧化乙醛的

传统认识, 正是具有这种思考价值, 并且值得提供给大家讨论的问题。

## 2 实验探究

为了对上述问题有一个直觉的认识, 我们设计了如下的实验: 在 7 个试管中分别都注入不同体积的 1 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液, 按表 1 所示的顺序和操作方法进行实验和记录现象。

表 1 不同浓度  $\text{NaOH}$  溶液与  $\text{CuSO}_4$  溶液的混合溶液与乙醛等反应的现象

试管序号	1	2	3	4	5	6	7
实验操作序号							
1. 注入 1 mol/L $\text{CuSO}_4$ 溶液的量(滴)	1	1	1	1	1	1	1
2. 加入 1 mol/L $\text{NaOH}$ 溶液的体积(mL)	1	2	3	4	5	6	7
3. 加入试剂乙醛(或试剂甲醛, 或葡萄糖溶液)(滴)	3	3	3	3	3	3	3
4. 加热煮沸观察	无明显变化			红色 $\text{Cu}_2\text{O}$ 沉淀			

从实验中我们发现, 如果在  $\text{NaOH}$  溶液中加入  $\text{CuSO}_4$  溶液, 若只停留在生成绿色  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$

## 参考文献:

- [1] 朱华美, 刘怀乐. 空气里氧气含量的测定实验值得改进 [J]. 教学仪器与实验, 2005, (7): 25.
- [2] 李德前, 陈立铭. 对近年来中考化学命题中一些科学性问题的商榷 [J]. 基础教育课程, 2014, (4 下): 57~61.
- [3] 农恒东. 测定空气中氧气含量的两个常规实验和几个改进实验 [J]. 中学教学参考(中旬), 2010, (2): 119~120.
- [4] 苏阳. 测氧气体积分数实验的疑问 [J]. 农村青少年科学探究, 2008, (9): 18.
- [5] 孟献华, 李广洲. 基于析因实验方法的探究活动设计

与实践 [J]. 化学教学, 2004, (11): 23~25.

[6] 郑端文, 刘振东. 消防安全技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 22.

[7] 许小忠, 陈和祥. 测定空气中氧气含量的实验探究与反思 [J]. 化学教育, 2008, (4): 12~14.

[8] 章永军. 利用传感器分析空气中氧气含量测定的误差 [J]. 化学教与学, 2011, (7): 91, 93.

[9] 李德前. “测定空气中氧气体积分数”实验新装置 [J]. 化学教学, 2011, (7): 49~50.

## 实验研究

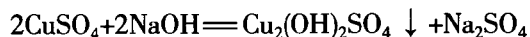
或蓝色  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀的阶段,即使加热煮沸也难以使乙醛氧化。只有当  $\text{NaOH}$  的量足够多,溶液呈强碱性,颜色呈深蓝色了,加热煮沸,才会有红色  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉淀(即使不加热,保持在室温,溶液也会缓慢变色,生成黄绿色 $\rightarrow$ 黄色 $\rightarrow$ 砖红色沉淀)。

## 3 教学反思

3.1 是  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  氧化了  $-\text{CHO}$  吗

实验中氧化剂的配备有两种方法,一种犹如教材实验 3-6 所述,在过量的  $\text{NaOH}$  溶液中只加几滴  $\text{CuSO}_4$  溶液;另一种则在少量  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液。两者所得的结果都是相同的。现在在  $\text{CuSO}_4$  溶液中逐渐加入  $\text{NaOH}$  溶液直至过量来分析反应的过程。

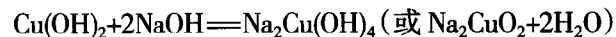
开初,在  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入少量的  $\text{NaOH}$  溶液,反应是生成具有较高热稳定性的天蓝绿色的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  沉淀:



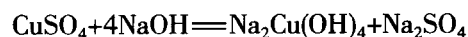
稍后,加入适量的  $\text{NaOH}$  溶液,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  转化成淡蓝色的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀:



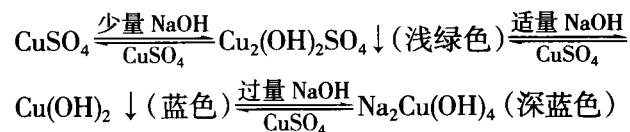
最后,当加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀溶解,生成了深蓝色的四羟基合铜(II)酸钠  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  (或  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$ ) 溶液:



因此,在  $\text{CuSO}_4$  溶液中逐滴加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液,①总反应可表示为:



②反应过程<sup>[2]</sup>可表示为:



可见,我们实际制备用于氧化  $-\text{CHO}$  的氧化剂,不是淡蓝色的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,而是深蓝色的  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  (或  $\text{CuO}_2^{2-}$ ) 溶液。

我们还可以提供一个可以氧化  $-\text{CHO}$ ,但与  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  完全无关的实验事实供读者参考:鉴于  $\text{CuO}$  具有微弱的两性可溶于强碱的性质[氧化铜能与强碱在加热下形成配合物  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ ],在试管里装进少量  $\text{CuO}$  粉末,注入 5~6mL  $\text{NaOH}$  浓溶液,加热煮沸不到 1min,溶液因生成  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  呈深蓝色。静置、冷却,用滴管吸取上层蓝色清液,加入 1~3 滴乙醛溶液,加热,立即可以观察到

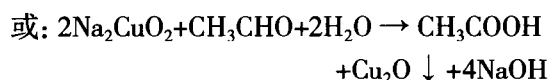
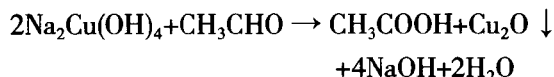
蓝色溶液逐渐生成砖红色  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉淀。

3.2  $-\text{CHO}$  被氧化的前提和条件

表 2 不同浓度  $\text{NaOH}$  溶液与  $\text{CuSO}_4$  溶液(少量)的混合溶液与乙醛等反应的现象

试管序号 实验操作序号	1	2	3	4	5	6	7
1. 注入饱和 $\text{NaOH}$ 溶液的体积 (mL)	1	1	1	1	1	1	1
2. 用水稀释,水的体积 (mL)	0	1	2	3	4	5	6
3. 稀释后 $\text{NaOH}$ 溶液的质量分数 (%)	50	27.3	20.0	15.9	13.0	11.1	10
4. 加入饱和 $\text{CuSO}_4$ 溶液的量 (滴)	2	2	2	2	2	2	2
5. 加入试剂乙醛(或试剂甲醛,或葡萄糖溶液)(滴)	2	2	2	2	2	2	2
6. 室温下观察	5~10min 之内全部生成红色 $\text{Cu}_2\text{O}$ 沉淀						

从上述实验探究我们可以看出,加热、煮沸并不是实验成功的必须条件。氧化铜溶于氢氧化钠所得的深蓝色溶液分别注入 3 个试管中,再分别加入 1~3 滴甲醛、乙醛、葡萄糖溶液,在不加热的室温条件下,几分钟之内就可以观察到蓝色溶液逐渐生成砖红色  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉淀(变色的顺序是:葡萄糖 $>$ 甲醛 $>$ 乙醛)。所以新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  也不是成功的必要条件。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  无论是否新制,都是沉淀,很难与样品作用。过量强碱的作用,是用以生成足够量的可溶性氧化剂  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  (或  $\text{CuO}_2^{2-}$ ),并使氧化剂与还原剂之间的反应在一个均相条件下进行,从而提高了反应的正能量,使反应可以在室温条件下进行。过去那种传统认识,必须是“新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ”,反应必须“加热”,甚至是“煮沸”等,看来都不是反应必须附加的条件,更不能把它增设为学生学习、练习的知识点和考试的得分点。本实验中起氧化作用是  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  或  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,这就是所谓的“新制氢氧化铜”,因此在反应方程式中把“新制氢氧化铜”{即  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ }写成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  是不太合适的。建议应改成:



鉴于反应溶液自始至终都是处于强碱性环境,建议化学表达式把过去的生成物“ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ”,以

# 碘化钾淀粉溶液遇氧气是否变色的原因探析

吴朝辉

(浙江省东阳中学, 浙江东阳 322100)

**摘要:** 从两篇文章的疑问出发, 借助实验探究和理论计算, 发现碘化钾淀粉溶液遇氧气不变色是因为氧化生成的  $I_2$  在碱性溶液中歧化生成  $IO_3^-$ 。定性分析了碘化钾的氧化反应速率与歧化反应速率的大小和影响因素, 发现碘化钾淀粉溶液遇氧气是否变色取决于上述两个反应速率的相对大小。

**关键词:** 碘化钾; 淀粉溶液; 氧气; 实验探究; 化学教学

**文章编号:** 1005-6629(2015)2-0053-03

**中图分类号:** G633.8

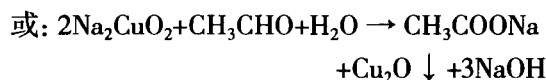
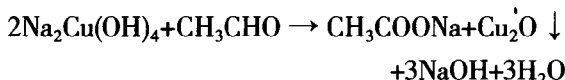
**文献标识码:** B

KI 能够被  $O_2$  氧化, 这是被化学教师熟知并普遍接受的事实。但是, 熟悉并不意味着没有研究价值。笔者近期就发现两篇关于这个主题的文章:

“KI 溶液遇空气氧化变质原因的探究”(简称“文章 1”)<sup>[1]</sup> 和“新制氧气通入淀粉碘化钾溶液异常

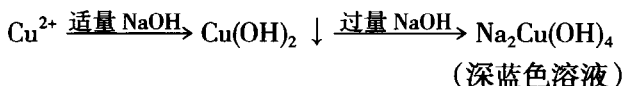
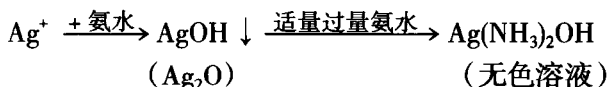
现象的探究”(简称“文章 2”)<sup>[2]</sup>。“文章 1”通过实验探究、电极电位计算, 探讨了 KI 被  $O_2$  氧化生成  $I_2$  以及  $I_2$  发生歧化反应所需的酸碱性条件: 在  $c(I^-)$  为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $P(O_2)=1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  条件下,  $\text{pH} < 11.71$  时  $I^-$  才能被  $O_2$  氧化; 在  $c(I^-)$ 、 $c(IO_3^-)$  均

写成  $\text{CH}_3\text{COONa}$  为好, 因此, 我们也有理由认为以下表达式是合理的:

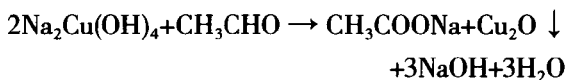
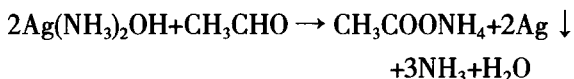


## 4 用 $\text{AgNO}_3$ 与 $\text{CuSO}_4$ 溶液分别配制检验 -CHO 试剂的比较

### 4.1 配制方法比较

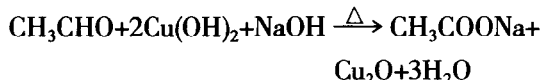


### 4.2 化学方程式比较



可见, 从氧化剂试剂的配制方法和氧化剂氧化 -CHO 的反应原理来看, 两者都有惊人的相似之处。可惜在我们长期的教学实践中都误把作为氧化 -CHO 的  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  (或  $\text{CuO}_2^{2-}$ ), 歪打正着误判成了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。尽管从 2012 年人教版的高中化学

选修 5 教材第 58 页已将  $\text{NaOH}$  写在反应方程式内:



但是, 氧化 -CHO 的似乎仍然认为是  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 而不是  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ , 难道不是一种遗憾么? 这个中缘由, 笔者想到了一个哲学概念——异化: 主体在变化过程中分裂出一种异己的力量, 变为跟主体对立, 甚至到了起支配主体作用的东西。问题就是如此地巧合: 在我们制备氧化 -CHO 的  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  过程中, 最为显见的是生成了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 于是  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  反倒成为支配我们认识的“异物”, 从而把氧化 -CHO 的  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$  (或  $\text{CuO}_2^{2-}$ ) 异化成了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。从科学思想和科学方法的角度来看, 这应当是一个值得吸取的教训: 有时大家认为已经完全解决了的问题, 实际并未完全解决<sup>[3]</sup>。

## 参考文献:

[1] 王修荣著. 民国风流 [M]. 南昌: 21 世纪出版社, 2010: 158.

[2][3] 傅鹰著. 大学普通化学 (下册) [M]. 北京: 人民教育出版社, 1982: 562, 277.