

聚焦离子的性质及检验

山东省滕州市第一中学西校 277500 柴 勇

离子的性质及检验是中学化学实验的重要内容,也是历年高考命制实验题的重要知识点,下面将其主要的考点总结如下。

考点一:常见阳离子的检验(见表 1)

表 1

H ⁺	滴入紫色的石蕊试液变红色
Na ⁺	焰色反应呈黄色
K ⁺	透过蓝色钴玻璃,焰色反应呈紫色
Al ³⁺	滴加过量 NaOH 溶液后先出现白色沉淀后沉淀消失,离子方程式为 $Al^{3+} + 3OH^{-} = Al(OH)_3 \downarrow$, $Al(OH)_3 + OH^{-} = AlO_2^{-} + 2H_2O$
Cu ²⁺	加入 NaOH 溶液后出现蓝色沉淀,离子方程式为 $Cu^{2+} + 2OH^{-} = Cu(OH)_2 \downarrow$
Fe ²⁺	(1) 滴加 KSCN 溶液后无现象,加入氯水后出现红色,离子方程式为 $2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^{-}$ 、 $Fe^{3+} + 3SCN^{-} = Fe(SCN)_3$ (2) 滴加 NaOH 溶液后出现白色沉淀,放置后变成灰绿色,最后为红褐色,离子方程式为 $Fe^{2+} + 2OH^{-} = Fe(OH)_2 \downarrow$, $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$
Fe ³⁺	(1) 滴加 KSCN 溶液后溶液变为红色 (2) 滴加 NaOH 溶液后出现红褐色沉淀,离子方程式为 $Fe^{3+} + 3OH^{-} = Fe(OH)_3 \downarrow$
NH ₄ ⁺	和碱液共热生成能使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体,离子方程式为 $NH_4^{+} + OH^{-} \xrightarrow{\Delta} NH_3 \uparrow + H_2O$

例 1 鉴别下列各物质,只能采用焰色反应的是()。

- A. K₂CO₃ 和 NaCl B. KCl 和 Na₂CO₃
C. NaCl 和 MgCl₂ D. NaCl 和 KCl

解析 A、B 选项中可依据 $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow$ 来鉴别,C 项中可选用 NaOH 来鉴别,而 D 项中皆含 Cl⁻,只能采用焰色反应来鉴别。

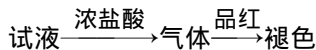
答案: D。

例 2 用下面的方案进行某些离子的检验,其中方案设计严密的是()。

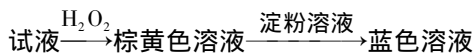
- A. 检验试液中的 SO₄²⁻:



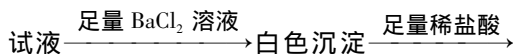
- B. 检验试液中的 SO₃²⁻:



- C. 检验试液中的 I⁻:



- D. 检验试液中的 CO₃²⁻:



沉淀溶解

解析 选项 A 中的方案设计不合理,原因是若原溶液中有 SO₃²⁻ 而无 SO₄²⁻ 时,会产生相同的现象;选项 B 中的方案设计不合理,原因是 Cl₂ 也能使品红溶液褪色,而原溶液中可以是 KMnO₄、ClO⁻ 等而不是 SO₃²⁻;选项 D 中的方案设计不合理,原因是 SO₃²⁻ 对 CO₃²⁻ 的检验形成了干扰。

答案: C。

考点二:常见阴离子的检验

表 2

OH ⁻	(1) 滴入紫色的石蕊试液,溶液变蓝色; (2) 滴入酚酞试液,溶液变红色
Cl ⁻	加入硝酸酸化的硝酸银溶液出现白色沉淀,离子方程式为 $Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl \downarrow$
Br ⁻	(1) 加入硝酸酸化的硝酸银溶液出现淡黄色沉淀,离子方程式为 $Ag^{+} + Br^{-} = AgBr \downarrow$ (2) 加入少量新制氯水,用力振荡后,加入少量四氯化碳,振荡静置,出现液体分层,上层几乎无色,下层橙红色,离子方程式为 $2Br^{-} + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^{-}$
I ⁻	(1) 加入硝酸酸化的硝酸银溶液出现黄色沉淀,离子方程式为 $Ag^{+} + I^{-} = AgI \downarrow$ (2) 加入少量新制氯水,用力振荡后,加入少量四氯化碳,振荡静置,出现液体分层,上层几乎无色,下层紫红色,离子方程式为 $2I^{-} + Cl_2 = I_2 + 2Cl^{-}$ (3) 加入少量新制氯水,用力振荡后,加入少量淀粉溶液,溶液变为蓝色
CO ₃ ²⁻	滴加盐酸后生成使澄清石灰水变浑浊的无色无味气体,离子方程式为 $CO_3^{2-} + 2H^{+} = H_2O + CO_2 \uparrow$ 、 $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$

续表 2

SO_3^{2-}	滴加盐酸后生成使品红溶液褪色的气体,离子方程式为 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$
SO_4^{2-}	先加稀盐酸,没有明显现象,后滴加氯化钡溶液,出现白色沉淀,离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$

例 3 甲、乙、丙三种溶液中各有一种 X^- (X^- 为 Cl^- 、 Br^- 或 I^-) ,向甲中加入淀粉溶液和氯水,溶液变为橙色,再加丙溶液,颜色无明显变化,则甲、乙、丙依次含有()。

- A. Cl^- 、 I^- 、 Br^- B. Br^- 、 Cl^- 、 I^-
 C. I^- 、 Br^- 、 Cl^- D. Br^- 、 I^- 、 Cl^-

解析 向甲中加入淀粉溶液和氯水,溶液变为橙色,说明甲中含 Br^- ,再加丙溶液,颜色无明显变化,说明丙中不含 I^- ,否则就会变成蓝色。

答案: D。

例 4 某溶液可能含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 。取该溶液 100 mL 加入过量 NaOH 溶液,加热,得到 0.02 mol 气体,同时产生红褐色沉淀;过滤,洗涤,灼烧,得到 1.6 g 固体;向上述滤液中加足量 BaCl_2 溶液,得到 4.66 g 不溶于盐酸的沉淀。由此可知原溶液中()。

- A. 至少存在 5 种离子
 B. Cl^- 一定存在,且 $c(\text{Cl}^-) \geq 0.4 \text{ mol/L}$
 C. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 一定存在, Cl^- 可能不存在
 D. CO_3^{2-} 、 Al^{3+} 一定不存在, K^+ 可能存在

解析 根据加入过量 NaOH 溶液,加热,得到 0.02 mol 气体,说明有 NH_4^+ ,而且为 0.02 mol,同时产生红褐色沉淀,说明有 Fe^{3+} ,而且为 0.02 mol,则没有 CO_3^{2-} ,根据不溶于盐酸的 4.66 g 沉淀,说明有 SO_4^{2-} ,且为 0.02 mol,则根据电荷守恒可知一定有 Cl^- ,至少有 0.04 mol, B 正确。

答案: B。

考点三: 物质检验和推断的 6 个唯一现象

1. 溶于水显碱性的气体是 NH_3 。
2. 在空气中由无色变为红棕色的气体是 NO 。
3. 遇 SCN^- 显红色、遇 OH^- 生成红褐色沉淀是 Fe^{3+} 。
4. 遇 Ag^+ 产生沉淀且不溶于稀硝酸时,若沉淀为白色,则溶液中含有 Cl^- ;若沉淀为浅黄色,则溶

液中含有 Br^- ;若沉淀为黄色,则溶液中含有 I^- 。

5. 可溶于 NaOH 溶液的白色沉淀为 $\text{Al}(\text{OH})_3$,加入 NaOH 溶液产生白色沉淀,然后迅速变为灰绿色,最终变为红褐色的是 Fe^{2+} 。

6. 能与盐酸反应产生刺激性气味气体且通入品红溶液后溶液褪色,加热又复原的离子是 SO_3^{2-} 或 HSO_3^- 。

例 5 向某无色溶液中分别进行下列操作,所得现象和结论正确的是()。

- A. 加入氨水,产生白色沉淀,证明原溶液中存在 Al^{3+}
 B. 加入 AgNO_3 溶液,产生白色沉淀,证明原溶液中存在 Cl^-
 C. 加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液,生成白色沉淀,证明原溶液中存在 SO_4^{2-}

D. 加入 NaOH 溶液并加热,产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体,证明原溶液中存在 NH_4^+

解析 能和氨水反应产生白色沉淀的不一定是铝离子,也可能是镁离子等, A 不正确;加入 AgNO_3 溶液,产生白色沉淀,该白色沉淀不一定是氯化银,也可能是碳酸银等,因此不能证明原溶液中存在 Cl^- , B 不正确;加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液,生成白色沉淀,该白色沉淀不一定是硫酸钡,也可能是氯化银,因此不能证明原溶液中存在 SO_4^{2-} , C 不正确;加入 NaOH 溶液并加热,产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体,该气体一定是氨气,所以可以证明原溶液中存在 NH_4^+ , D 正确。

答案: D。

考点四: 离子检验的四种方法

1. 特征现象法

先借用待鉴别物质中的特殊颜色、特殊气味、挥发出雾状气体等特征现象鉴别出个别物质,再借用这种物质去鉴别其他各物质。如不用其他试剂鉴别 NaOH 、 Na_2SO_4 、 FeCl_3 、 MgCl_2 四种溶液。首先利用 FeCl_3 溶液呈棕黄色的特征鉴别它,其次利用 FeCl_3 与 NaOH 能生成红褐色沉淀的特征鉴别出 NaOH 溶液,最后用 NaOH 溶液去鉴别出 MgCl_2 溶液,这样剩下的就是 Na_2SO_4 溶液。

例 6 在允许加热的条件下,只用一种试剂就可以鉴别氯化钾、碳酸钾、偏铝酸钾、氢氧化钾、氢氧化钡、氯化钡 6 种溶液,这种试剂是()。

- A. H_2SO_4 B. $(NH_4)_2SO_4$
 C. 氨水 D. NH_4HSO_4

解析 A 项无法将 KCl 、 KOH 区别开; B 项无法将 KCl 和 K_2CO_3 鉴别开; C 项均无法区别; D 项加入 NH_4HSO_4 溶液后有气体生成的是 K_2CO_3 , 有白色沉淀的是 $KAlO_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 $BaCl_2$ 三种, 加热后有 NH_3 放出的是 $Ba(OH)_2$, 另两种继续加 NH_4HSO_4 溶解的是 $Al(OH)_3$ 沉淀, 对应 $KAlO_2$, 不溶解的对应 $BaCl_2$, 另两种加入少量 NH_4HSO_4 , 加热有 NH_3 生成的是 KOH , 另一种为 KCl 。

答案: D。

2. 互滴溶液法

两种物质相互反应, 滴加顺序不同, 实验现象不同。利用互滴法鉴别的溶液主要有以下五组:

(1) 可溶性铝盐(如 $AlCl_3$) 和强碱溶液(如 $NaOH$)。

(2) 偏铝酸盐(如 $NaAlO_2$) 和强酸(如盐酸)。

(3) 可溶性碳酸盐(如 Na_2CO_3) 和强酸(如稀 H_2SO_4)。

(4) $Ba(OH)_2$ [或 $Ca(OH)_2$] 与 H_3PO_4 。

(5) $AgNO_3$ 溶液和 $NH_3 \cdot H_2O$ 。

例 7 下列各组物质的无色溶液, 不用其他试剂即可鉴别的是()。

- ① KOH Na_2SO_4 $AlCl_3$
 ② $NaHCO_3$ $Ba(OH)_2$ H_2SO_4
 ③ HCl $NaAlO_2$ $NaHSO_4$
 ④ $Ca(OH)_2$ Na_2CO_3 $BaCl_2$

- A. ①② B. ②③ C. ①③④ D. ①②④

解析 ①中 KOH 和 $AlCl_3$ 互滴现象不同, 剩余的那种是 Na_2SO_4 , 可以鉴别; ②中 H_2SO_4 和 $NaHCO_3$ 反应生成气体, 和 $Ba(OH)_2$ 反应生成白色沉淀, 可以鉴别; ③中 HCl 、 $NaHSO_4$ 与 $NaAlO_2$ 反应的现象相同, 不能鉴别; ④中 $Ca(OH)_2$ 、 $BaCl_2$ 与 Na_2CO_3 反应的现象相同, 不能鉴别。

答案: A。

3. 先后顺序法

一种氧化剂同时和几种还原剂相遇时, 还原性最强的优先发生反应(先强后弱)。比如: 溶液中含有 I^- 、 Fe^{2+} 、和 Br^- , 当 Cl_2 通入时, 因为还原性强弱顺序是: $I^- > Fe^{2+} > Br^-$, 则 Cl_2 先和 I^- 反应。氧化性: $Ag^+ > Fe^{3+} > Cu^{2+} > H^+ > Fe^{2+} >$

Zn^{2+} 等, 先根据强弱规律, 判断反应顺序, 后根据参与反应的还原剂或氧化剂的物质的量确定剩余离子。

例 8 已知: $SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$, 某溶液中可能含有 I^- 、 NH_4^+ 、 Cu^{2+} 、 SO_3^{2-} , 向该无色溶液中加入少量溴水, 溶液仍呈无色, 则下列判断正确的是()。

- A. 肯定不含 I^- B. 肯定不含 NH_4^+
 C. 可能含有 SO_3^{2-} D. 可能含有 I^-

解析 溴首先氧化亚硫酸根离子而后氧化碘离子, 溶液仍呈无色说明一定含有亚硫酸根离子, 可能含有碘离子, 一定不含铜离子, 根据电荷守恒可知一定含铵根离子。

答案: D。

4. 离子干扰法

有时溶液中混有干扰离子, 这时也能呈现和被检离子相同的现象, 从而造成错误判断。如:

①检验 CO_3^{2-} 时, 若有 SO_3^{2-} , 加盐酸时也有使澄清石灰水变浑浊的气体生成;

②检验 Cl^- 时, 若有 CO_3^{2-} , 加入 $AgNO_3$ 溶液, 也生成白色沉淀;

③检验 SO_4^{2-} 时, 若有 Ag^+ , 加入 HCl 酸化的 $BaCl_2$ 溶液也会有白色沉淀生成。

例 9 下列关于离子检验的说法中, 正确的是()。

A. 向某溶液中加入澄清石灰水, 溶液变浑浊, 则该溶液一定含有 CO_3^{2-}

B. 向某溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液, 生成白色沉淀, 该溶液中一定含有 Cl^-

C. 向某溶液中加入盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液, 有白色沉淀生成, 该溶液中一定含有 SO_4^{2-}

D. 向某溶液中加入 2 滴 $KSCN$ 溶液, 溶液不显红色, 再向溶液中加入几滴新制的氯水, 溶液变为红色, 该溶液中一定含有 Fe^{2+}

解析 HCO_3^- 与澄清石灰水反应也产生沉淀, A 项错误; B 项可能存在 CO_3^{2-} 等离子干扰; C 项原溶液中可能不含 SO_4^{2-} 而含有 Ag^+ ; 能被氧化成 Fe^{3+} 的一定是 Fe^{2+} , D 项正确。

答案: D。

(收稿日期: 2014-06-16)