ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА ИОНОВ

- **Дробный метод анализа** – обнаружение ионов в отдельных порциях сложной смеси при условии устранения влияния посторонних мешающих ионов.

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow.$$

гексанитрокобальтат (III) дикалия-натрия – желтый

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}.$$

тетратиоцианатокобальтат (II)-анион – синий

- **Систематический ход анализа** – определенная последовательность реакций обнаружения и отделения аналитических групп ионов. Группы ионов подразделяют на подгруппы, а затем в пределах подгруппы разделяют индивидуальные ионы и обнаруживают их при помощи характерных реакций.

КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ

* Аналитическая классификация катионов базируется на химических свойствах катионов и связана с их электронным строением и положением элементов в периодической системе Д.И.Менделеева

* В основу распределения катионов по группам положены *отношение катионов к действию аналитических реагентов* и *свойства продуктов реакций*.

Типы классификации катионов по группам:

- сероводородный (сульфидный)
-аммиачно-фосфатный
-кислотно-основной
-карбонатный
-бифталатный
-тиоацетамидный

СЕРОВОДОРОДНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ

Метод анализа, в котором в качестве группового реагента применяют раствор H_2S, называют *сероводородным методом обнаружения катионов и анализа их смесей*.

Основан на образовании малорастворимых сульфидов, карбонатов и хлоридов

№ группы	катионы	групповой реагент
1	Li^+,Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}	-------
2	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ ($NH_3 \cdot H_2O$,NH_4Cl, pH = 9.2)
3	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	$(NH_4)_2S$ ($NH_3 \cdot H_2O$,NH_4Cl, pH = 7 ÷ 9)
4	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}	H_2S (pH = 0.5), HCl
	Sn^{2+}, Sn(IV), Sb^{3+}, Sb(V), As(III), As(V)	
5	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl

СЕРОВОДОРОДНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ

Преимущества и недостатки метода

- применяется более 100 лет
- теоретические основы метода хорошо разработаны

-нельзя разделить катионы Ca^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}

-сульфиды окисляются до сульфатов (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})

-токсичность растворов сероводорода

АММИАЧНО-ФОСФАТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ

Метод основан на использовании различной растворимости фосфатов в воде, сильных и слабых кислотах, щелочах и водном растворе аммиака.

Растворяются в H_2O : Na_3PO_4, K_3PO_4, $(NH_4)_3PO_4$

в $NH_3 \cdot H_2O$: Ag_3PO_4, $Ni_3(PO_4)_2$, $Co_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Cd_3(PO_4)_2$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Hg_3(PO_4)_2$

$Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$, $MnNH_4PO_4$, $FePO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $AlPO_4$, $BiPO_4$, $Sn_3(PO_4)_2$, $(SbO)_3PO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$, Hg_3PO_4

в CH_3COOH: $AlPO_4$, $FePO_4$, $BiPO_4$, $CrPO_4$

Преимущества и недостатки метода

- нетоксичен
-высокая точность и экспрессность проведения анализа
-присутствие фосфат-ионов в анализируемом растворе не мешает проведению анализа

АММИАЧНО-ФОСФАТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ

№ группы	катионы	групповой реагент	растворитель
1	Na^+, K^+, NH_4^+	-------	H_2O
2	Li^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}	$(NH_4)_2HPO_4$, NH_4OH	CH_3COOH
	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}		
3	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$,	$NH_3 \cdot H_2O$
4	Sn^{2+}, Sn(IV), Sb^{3+}, Sb(V), As(III), As(V)	HNO_3	
5	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl	

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ МЕТОД КЛАССИФИКАЦИИ КАТИОНОВ

Кислотно-основной метод анализа основан на делении катионов на шесть аналитических групп в зависимости от их отношения к кислотам и растворам оснований.

№ группы	катионы	групповой реагент
1	Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl
2	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	H_2SO_4 (C_2H_5OH)
3	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V)	NaOH, H_2O_2
4	Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Sb^{3+}, Sb(V), Fe^{3+}, Bi^{3+}	$NH_3 \cdot H_2O$, NaOH
5	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	$NH_3 \cdot H_2O$
6	Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}	-------

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ МЕТОД КЛАССИФИКАЦИИ КАТИОНОВ

Преимущества и недостатки метода

- нетоксичен, прост и не требует дорогостоящих реактивов
-неприменим, если в анализируемом растворе содержатся фосфат-ионы
-трудоемок перевод сульфатов кальция, стронция и бария в соответствующие карбонаты
-нечеткость разделения катионов по группам (растворимость $PbCl_2$ и $CaSO_4$ [H_2O], $Cu(OH)_2$ [NaOH], $Mg(OH)_2$ [$NH_3 \cdot H_2O$, NH_4Cl])

КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

1 Классификация, основанная на окислительно-восстановительных свойствах анионов

	анионы	групповой реагент
анионы-окислители	BrO_3^-, AsO_4^{3-}, NO_3^-, NO_2^-, MnO_4^-	KI
анионы-восстановители	S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, NO_2^-	I_2
	$C_2O_4^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-	$KMnO_4$
индифферентные анионы	SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, $B_4O_7^{2-}$	-------

КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

2 Классификация анионов по групповым реагентам, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Первая аналитическая группа

Их групповым реагентом является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе. Эти анионы образуют с катионами Ba^{2+} малорастворимые в воде соли, которые (за исключением $BaSO_4$) растворимы в разбавленных растворах минеральных кислот. Поэтому анионы первой аналитической группы (кроме SO_4^{2-}) не осаждаются ионами Ba^{2+} из кислых растворов.

Йодат- и бромат-ионы образуют с катионами бария малорастворимые соединения, поэтому выпадают в осадок вместе с анионами первой аналитической группы.

Анионы:	сульфат	– SO_4^{2-},	арсенат (III)	– AsO_3^{3-},
	сульфит	– SO_3^{2-},	арсенат (V)	– AsO_4^{3-}, –
	тиосульфат	– $S_2O_3^{2-}$,	оксалат	$C_2O_4^{2-}$,
	карбонат	– CO_3^{2-},	силикат	– SiO_3^{2-},
	фосфат	– PO_4^{3-},	метаборат	– BO_2^{-},
	хромат	– CrO_4^{2-},	фторид	– F^{-}.

КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Вторая аналитическая группа

Их групповым реагентом является нитрат серебра в присутствии азотной кислоты, $c(HNO_3) = 2$ моль/дм^3. Галогениды и сульфид серебра ($AgCl$, $AgBr$, AgI, Ag_2S) нерастворимы в разбавленных растворах кислот.

Соли серебра, образуемые анионами первой аналитической группы (арсенат (III), арсенат (V), метаборат, карбонат, оксалат, хлорат, хромат, фосфат, сульфит, сульфат серебра), растворимы в растворах кислот.

Анионы:	хлорид	– Cl^-,	бромат	– BrO_3^-,
	бромид	– Br^-,	сульфид	– S^{2-},
	йодид	– I^-,	тиоцианат	– SCN^-.
	йодат	– IO_3^-,		

КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Третья аналитическая группа

Для анионов этой группы группового реагента нет

Привести схему систематического хода + разобрать другие классификации рассмотреть открытие анионов дробным и систематическим методом открытие катионов дробным методом

Анионы: ацетат – CH_3COO^-, перманганат – MnO_4^-,
нитрат – NO_3^-, хлорат – ClO_3^-.
нитрит – NO_2^-.