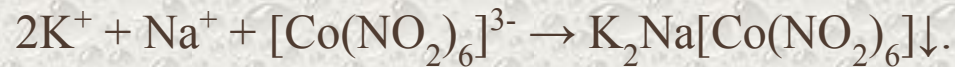
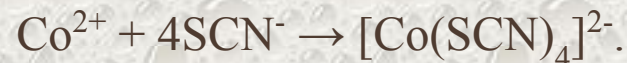


ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА ИОНОВ

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



гексанитрокобальтат (III) дикалия-натрия – желтый



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	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	-----
2	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{pH} = 9.2)$
3	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{pH} = 7 \div 9)$
4	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{H}_2\text{S} (\text{pH} = 0.5),$ HCl
	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn(IV)}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb(V)}, \text{As(III)}, \text{As(V)}$	
5	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	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 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ag_3PO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$,
 $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$

$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 , MnNH_4PO_4 , FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$,
 CrPO_4 , AlPO_4 , BiPO_4 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{SbO})_3\text{PO}_4$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 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	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	-----	H_2O
2	$\text{Li}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4,$ NH_4OH	CH_3COOH
	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$		
3	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4,$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn(IV)}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb(V)},$ $\text{As(III)}, \text{As(V)}$	HNO_3	
5	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	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 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
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+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH
5	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
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-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , NO_2^-	I_2
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-	KMnO_4
индифферентные анионы	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	-----

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, $c(\text{HNO}_3) = 2$ моль/дм³. 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^- .