

# Физико-химический анализ

## **2 аналитическая группа катионов**

## Кислотно-основная классификация катионов по группам

	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Отсутствует
II	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$ , $\text{Pb}^{2+}$	Раствор $\text{HCl}$ (2 М)
III	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 М)
IV	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$	Раствор $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$ (2М), иногда в присутствии $\text{H}_2\text{O}_2$
V	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Bi}^{3+}$	Раствор $\text{NaOH}$ (2М) или раствор $\text{NH}_3$ (25%-й)
VI	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}(\text{II})$ , $\text{Ni}^{2+}$	Раствор $\text{NH}_3$ (25%-й)

## Аналитические реакции катионов второй группы по кислотно-основной классификации: $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$

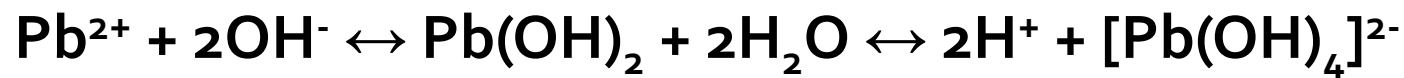
### Общая характеристика группы.

Ко второй группе относятся катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ . Эти элемента находятся в разных группах периодической системы Д. И. Менделеева.

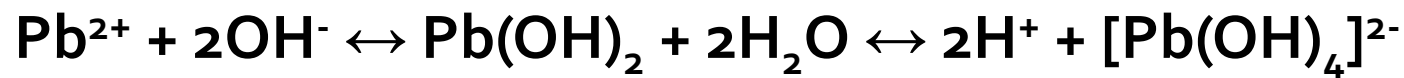
Они имеют либо законченные 18-электронные внешние слои, либо оболочки, содержащие  $18+2$  электронов в двух наружных слоях, что обуславливает одинаковое отношение их к галогенид-ионам.

Соли этих катионов почти все плохо растворяются в воде. Хорошо растворимы только нитраты катионов этой группы, а также ацетата серебра и свинца. Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  бесцветны.

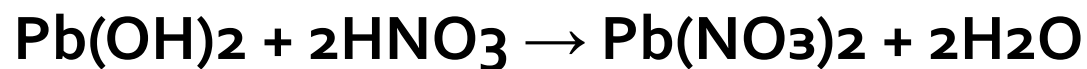
Гидроксиды серебра и ртути (I) являются неустойчивые соединениями и в момент образования распадаются на соответствующий оксид и воду. Гидроксид свинца **Pb(OH)<sub>2</sub>** является трудно растворимым слабым электролитом и обладает амфотерными свойствами, т. е. при диссоциации образуют одновременно и ионы водорода H<sup>+</sup>, и гидроксид-ионы OH<sup>-</sup>



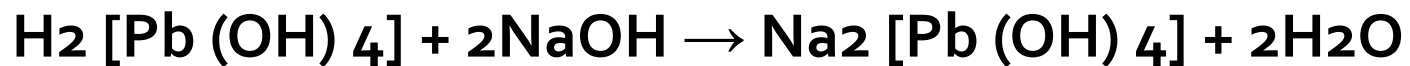
Гидроксиды серебра и ртути (I) являются неустойчивые соединениями и в момент образования распадаются на соответствующий оксид и воду. Гидроксид свинца **Pb(OH)<sub>2</sub>** является трудно растворимым слабым электролитом и обладает амфотерными свойствами, т. е. при диссоциации образуют одновременно и ионы водорода H<sup>+</sup>, и гидроксид-ионы OH<sup>-</sup>



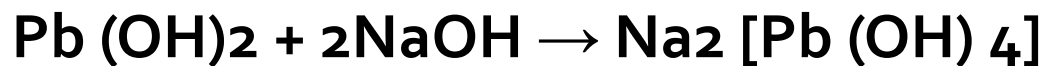
При диссоциации гидроксида свинца (II) по типу кислоты образуется комплексный ион  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Этим и объясняется взаимодействие амфотерных гидроксидов с кислотами и щелочами. При добавлении к гидроксиду свинца (II) кислоты возрастает концентрация ионов водорода. Согласно правилу Ле-Шателье, диссоциация  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  по типу кислоты подавляется, а по типу основания усиливается. В итоге осадок  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  растворяется и образуется соль, в которой свинец является катионом:



При добавлении к гидроксиду свинца (II) щелочи возрастает концентрация ионов  $\text{OH}^-$ . Равновесие в системе опять нарушается, но теперь преобладает диссоциация  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  по типу кислоты. Тогда реакция взаимодействия со щелочью проходит с образованием комплексной соли:



или



Соли катионов второй группы подвергаются гидролизу и их растворы имеют кислую реакцию.

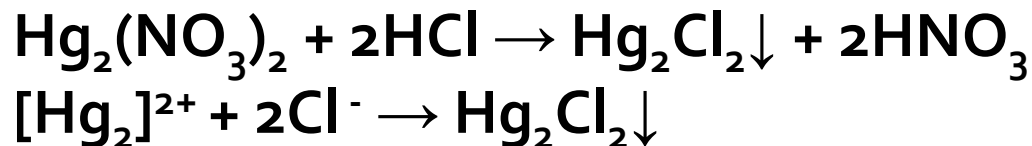
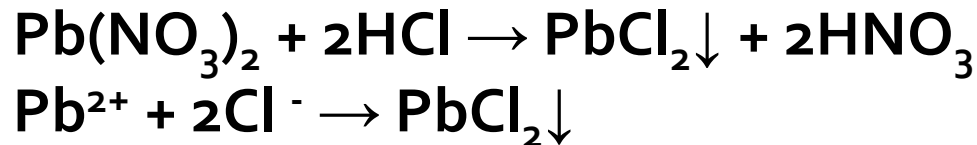
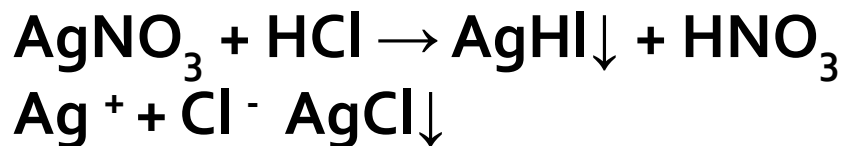
Ионы  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$  и  $Hg^{2+}$  способны образовывать комплексные соединения. Катион  $Ag^+$  образует комплексные ионы с аммиаком,  $CN^-$ ,  $SO_3^{2-}$  и др.

Благодаря этой способности можно переводить в раствор соли серебра ( $AgCl$ ,  $AgBr$  и др.) в виде растворимых комплексных солей, что широко применяется в качественном анализе.

Все растворимые соединения свинца и ртути ядовиты.

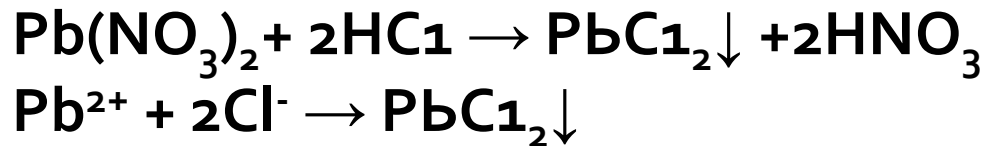


Групповым реагентом для второй аналитической группы являются разбавленная хлороводородная кислота или ее растворимые в воде соли. При действии группового реагента образуются белые творожистые осадки  $PbCl$ ,  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ , причем ионы  $Pb^{2+}$  полностью не осаждаются.

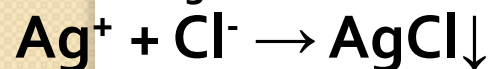
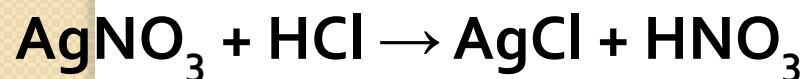


## Реакции катиона свинца $\text{Ag}^+$

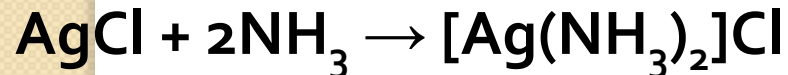
**1. Хлороводородная кислота** и растворимые хлориды осаждают из умеренно концентрированных растворов солей свинца (II) со слабокислой реакцией белый хлопьевидный осадок хлорида свинца (II), легко растворимый в горячей воде:



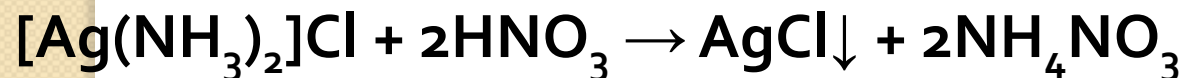
1. Хлороводородная кислота HCl и растворимые хлориды осаждают из нейтральных и кислых растворов солей серебра в виде белого творожистого осадка хлорид серебра:



Осадок легко растворяется в избытке аммиака с образованием комплексной соли:

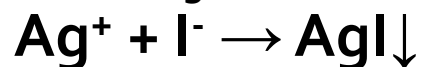
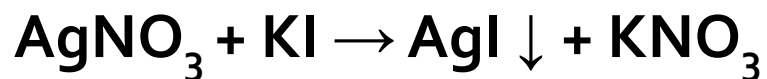


При подкислении аммиачного раствора концентрированной азотной кислотой эта соль разрушается и вновь выпадает осадок хлорида серебра:



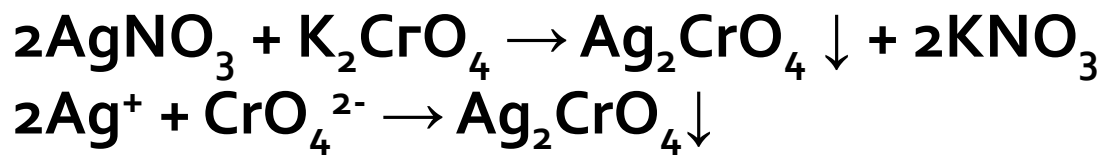
Эту реакцию обычно используют для открытия иона  $\text{Ag}^+$ . Она является **фармакопейной**.

2. **Иодид калия KI** образует с ионом  $\text{Ag}^+$  светло-желтый осадок  $\text{AgI}$ :

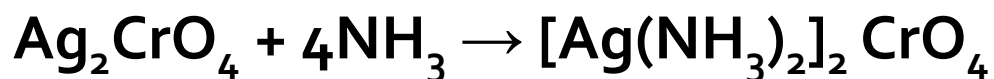


Иодид серебра не растворяется в растворе аммиака в отличие от хлорида серебра.

3. Хромат калия  $K_2CrO_4$  из растворов солей серебра осаждает кирпично-красный хромат серебра:



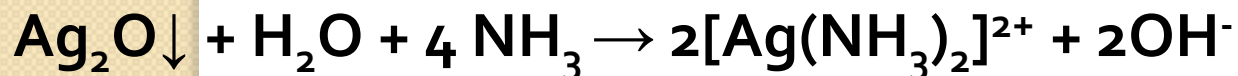
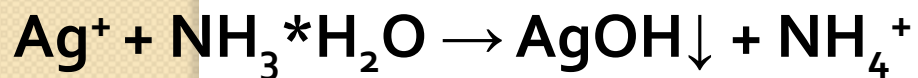
Осадок растворяется в кислотах. В концентрированном растворе аммиака растворяется с образованием комплекса:



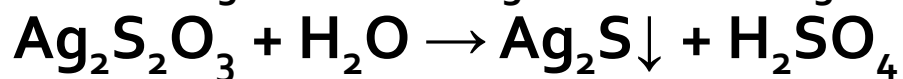
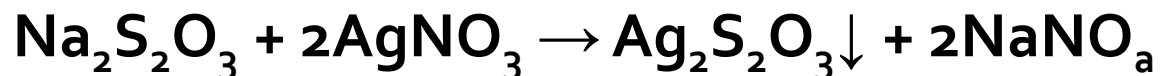
Если реакцию проводить в щелочной среде, то вместо хромата серебра выпадает осадок оксида серебра  $Ag_2O$ . В уксуснокислой среде образуется дихромат серебра  $Ag_2Cr_2O_7$  – красно-бурого цвета.

#### 4. Реакция с формальдегидом – реакция «серебряного зеркала» (реакция *фармакопейная*).

В чистую тщательно промытую пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрата серебра, несколько капель раствора аммиака до растворения выпавшего осадка, несколько капель разбавленного раствора формальдегида и слегка нагревают пробирку (избегать сильного нагревания!)



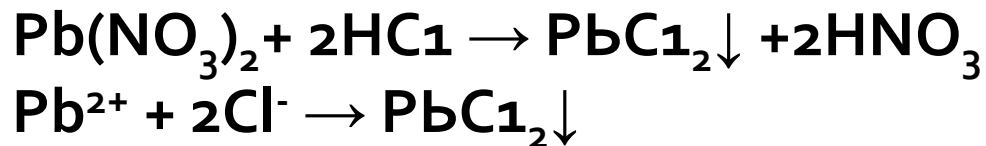
**5. С тиосульфатом натрия** образует белый осадок, который быстро становится желтым, затем бурым и, наконец, черным вследствие перехода в сульфид серебра:



Осадок тиосульфата серебра  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  растворим в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексных ионов  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ . Поэтому при проведении этой реакции необходимо добавлять избыток  $\text{AgNO}_3$ .

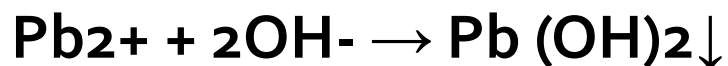
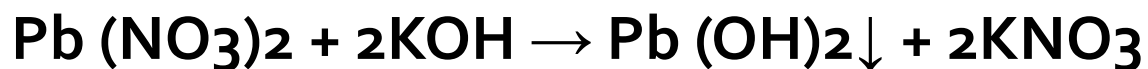
## Реакции катиона свинца Pb<sup>2+</sup>

**1. Хлороводородная кислота** и растворимые хлориды осаждают из умеренно концентрированных растворов солей свинца (II) со слабокислой реакцией белый хлопьевидный осадок хлорида свинца (II), легко растворимый в горячей воде:

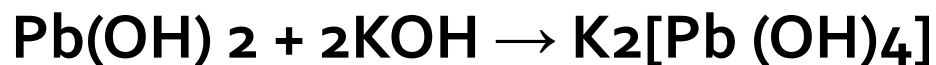




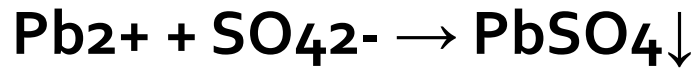
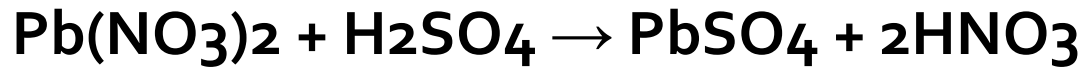
**2. Гидроксиды щелочных металлов KOH и NaOH из растворов солей свинца (II) осаждают гидроксид свинца (II) — осадок белого цвета:**



Гидроксид свинца (II) обладает амфотерными свойствами, поэтому он растворяется в разбавленной азотной или уксусной кислотах и в избытке щелочи:



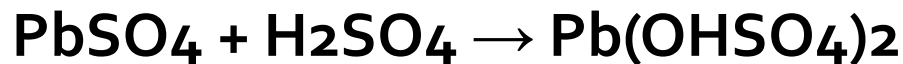
**3. Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и растворимые сульфаты выделяют из растворов свинцовых солей труднорастворимый сульфат свинца (II) — осадок белого цвета:**



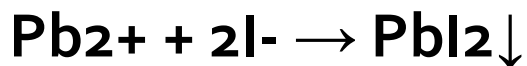
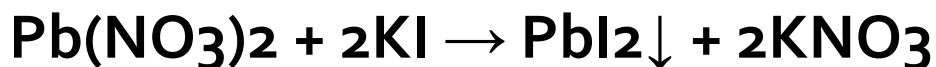
Осадок растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от осадков сульфатов кальция, стронция и бария):



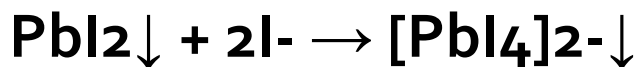
Растворяется также в концентрированной серной кислоте:



4. Иодид калия KI, взаимодействуя с растворами свинцовых солей, дает желтый осадок иодида свинца (II):



Осадок растворим в избытке реагента :



Осадок растворимый в горячей воде, но при медленном охлаждении выпадают красивые золотистые чешуйчатые кристаллы («реакция золотого дождя»).

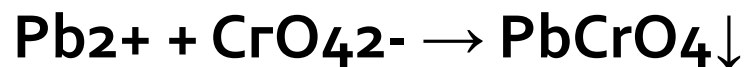
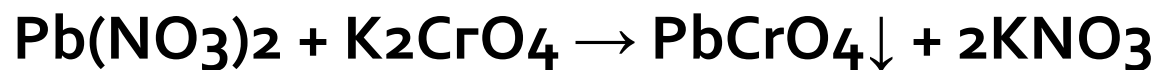
### ***Выполнение реакции.***

К **2** каплям раствора нитрата свинца (II) добавляют **2** капли раствора иодида калия.

В полученный раствор с осадком добавляют **1** мл воды и **3 — 4** капли разбавленной уксусной кислоты; нагревают смесь на кипящей водяной бане в течение **2** мин, затем охлаждают содержимое пробирки под струей воды.

Растворившийся при нагревании осадок иодида свинца (II) вновь выпадает в виде красивых золотистых чешуек. Реакция часто применяется для открытия ионов  $Pb^{2+}$ . Реакция ***фармакопейная***.

**5. Хромат калия  $K_2CrO_4$  или хромат натрия выделяет из слабокислых растворов солей свинца (II) желтый осадок хромата свинца (II):**

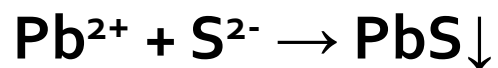


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в азотной кислоте, в водном растворе аммиака, но растворяется в гидроксидах щелочных металлов с образованием комплексов:



Реакция чувствительна и является характерной для ионов  $Pb^{2+}$ .

6. С сульфид - ионами катионы свинца дают осадок черного цвета:

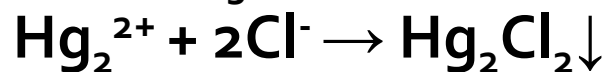
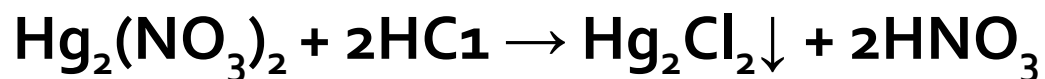


Осадок растворим в азотной кислоте.

Реакция *фармакопейная*.

## Реакции катиона ртути (I) $\text{Hg}_2^{2+}$

1. Хлороводородная кислота  $\text{HCl}$  и растворимые хлориды из растворов солей ртути (I) осаждают хлорид ртути (I) — осадок белого цвета (каломель):



На свету осадок постепенно чернеет с выделением тонкодисперсной металлической ртути:

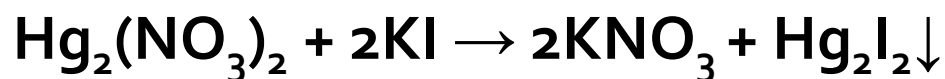


Водный раствор аммиака окрашивает осадок в черный цвет, что обусловлено образованием черной мелкораздробленной ртути:



С помощью этой реакции открывают ион  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

**2. Иодид калия KI** из растворов солей ртути (I) осаждает иодид ртути (I) — осадок болотно-зеленого цвета:

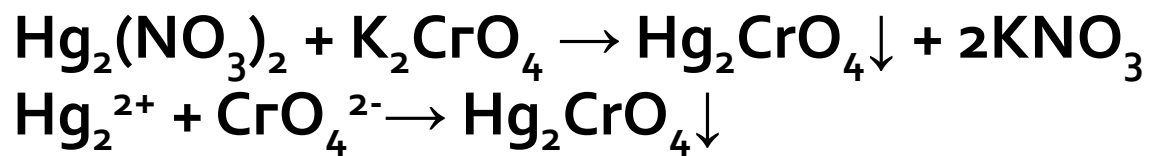


При стоянии цвет осадка изменяется вследствие образования иодида ртути (II) и металлической ртути:



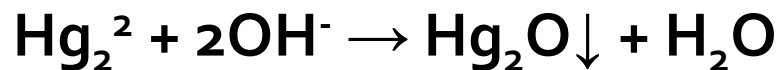


3. Хромат калия  $K_2CrO_4$  образует с солями ртути красно – бурый осадок:



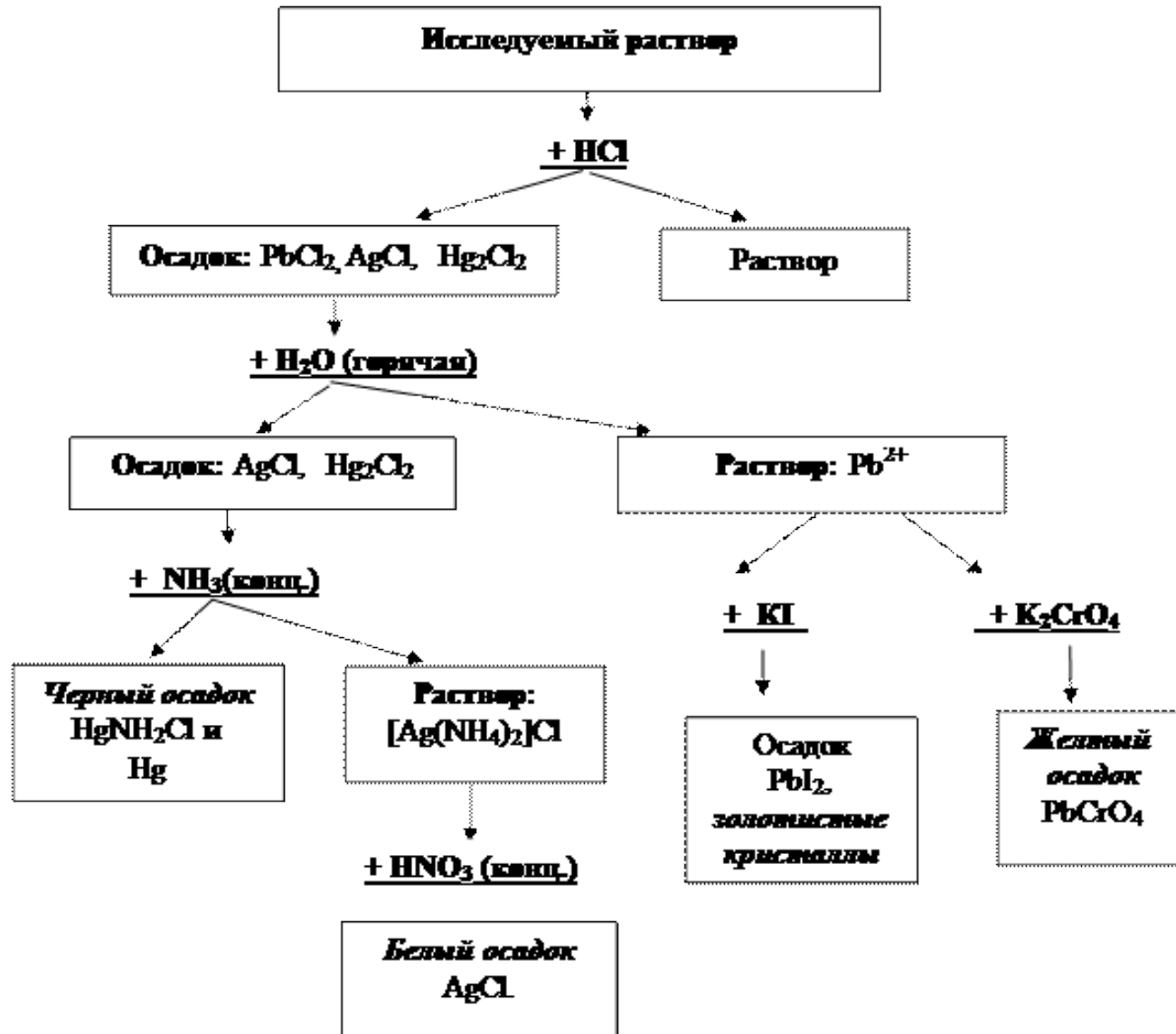
Осадок не растворим в щелочах и разбавленной уксусной кислоте.

**4. Реакция со щелочами.** Щелочи выделяют из растворов, содержащих катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ , черный осадок оксида ртути:



Осадок растворим в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

# Схема анализа смеси катионов II аналитической группы



## *Применение катионов второй аналитической группы:*

Соединения катионов второй группы находят широкое применение в медицине и фармации.

Ионы серебра в очень низкой концентрации стерилизуют воду и подавляют развитие бактерий.

Нитрат серебра используют при лечении глазных заболеваний.

Колларгол (коллоидное серебро) применяют для промывания гнойных ран, мочевого пузыря и при гнойных конъюнктивитах.

Протаргол — препарат серебра — применяют как вяжущее средство для смазывания слизистых оболочек верхних дыхательных путей.

Основной ацетат свинца (II) применяется для примочек и компрессов.

Оксид свинца (II)  $PbO$  — для изготовления свинцового пластыря.

