**Вторая аналитическая группа катионов**

Ко **второй аналитической группе** катионов относятся катионы свинца, серебра и ртути одновалентной (Pb2+, Ag+, Hg22+).

Катионы второй аналитической группы образуют нерастворимые галогениды (кроме фторида серебра) сульфаты, сульфиды, хроматы, фосфаты, арсениты, арсенаты, гидроксиды (оксиды), карбонаты. Это объясняется высокой поляризационной способностью этих катионов.

1. **Групповым реагентом на ІІ аналитическую группу является** **раствор HCl**.

При действии HCl осаждаются хлориды катионов только второй аналитической группы. Катионы других аналитических групп остаются в растворе. Катионы ІІ аналитической группы с HCl образуют осадки белого цвета.

Ag+ + Cl- = AgCl↓

Hg22+ + 2 Cl- = Hg2Cl2↓

Pb2+ + 2 Cl- = PbCl2↓

**Осадки хлоридов растворяются в избытке концентрированной HCl с образованием комплексных ионов**

AgCl + 2HCl = H2[AgCl3]

AgCl + 2Cl- = [AgCl3]2-

PbCl2 + 2HCl = H2[PbCl4]

PbCl2 + 2Cl- = [PbCl4]2-

В связи с этим не допустим большой избыток группового реагента. Наиболее растворимым из хлоридов ІІ аналитической группы является хлорид свинца, который заметно растворяется в горячей воде (при 100 0С в 100 г Н2О можно растворить 3,34 г PbCl2). Это используют для отделения PbCl2 от других катионов этой группы.

**Хлорид серебра растворим в аммиаке в отличие от хлорида ртути (І):**

AgCl + 2NH3 = [Ag(NH3)2]Cl

AgCl + 2NH3 = [Ag(NH3)2]+ + Cl-

Эта реакция используется для отделения AgCl от Hg2Cl2.

Если на осадок Hg2Cl2 подействовать раствором аммиака, то он почернеет вследствие образования мелкодисперсной металлической ртути:

Hg2Cl2+ 2NH3 = [NH2Hg]Cl↓ + Hg↓ + NH4Cl

Амидохлорид ртути [NH2Hg]Cl, который образуется в этой реакции, можно рассматривать как хлорид аммония NH4Cl, в котором два атома водорода замещены на один двухзарядный ион ртути. Эта реакция используется для определения Hg22+ и отделения от других катионов в ходе анализа.

2. **Действие щелочей.**

Катионы свинца со щелочами образуют белый осадок Pb(OH)2.

Pb2+ + 2OH- = Pb(OH)2↓

Гидроксид свинца обладает амфотерными свойствами, поэтому растворяется как в азотной кислоте, так и в избытке щёлочи:

Pb(OH)2↓+ 2HNO3 = Pb(NO3)2+ 2H2O

Pb(OH)2↓+ 2H+ = Pb2+ + 2H2O

Pb(OH)2↓+ 2NaOH = Na2[Pb(OH)4]

Pb(OH)2↓+ 2OH- = [Pb(OH)4]2-

Катионы серебра со щелочами образуют белый осадок гидроксида серебра AgOH, который быстро разлагается с образованием оксида серебра:

Ag+ + OH- = AgOH↓

2AgOH↓= Ag2O↓ + H2O

Катионы ртути (І) при взаимодействии со щелочами образуют черный осадок оксида ртути (І):

Hg22+ + 2OH- = Hg2O↓ + H2O

Все оксиды и гидроксиды катионов второй аналитической группы растворимы в азотной кислоте.

Ag2O +2HNO3 = 2AgNO3 + H2O

Hg2O+2HNO3 = Hg2(NO3)2 + H2O

Pb(OH)2 + 2HNO3 = Pb(NO3)2 + 2H2O

3. **Действие раствора йодида калия.**

Катионы II аналитической группы образуют окрашенные малорастворимые йодиды:

Ag+ + I- = AgI↓ жёлтого цвета

Pb2+ + 2I-  = PbI2↓ золотисто-жёлтого цвета

Hg22+ + 2I-  = Hg2I2↓ зелёного цвета.

Йодид свинца растворим в подкисленной уксусной кислотой горячей воде. Йодид ртути (І) Hg2I2 реагирует с избытком реагента:

Hg2I2↓+ 2I-  = [HgI4]2- + Hg↓

4. **Действие раствора аммиака.**

Катионы серебра образуют с раствором аммиака осадок гидроксида серебра белого цвета, который быстро буреет, т. к. гидроксид переходит в оксид. Осадок растворим в избытке аммиака:

Ag+ + NH3 + Н2O = AgOH↓ + NH4+

2AgOH↓ = Ag2O↓ + H2O

Ag2O↓ + 4NH3 + H2O = 2[Ag(NH3)2]+ + 2OH-

В кислой среде аммиачный комплекс серебра разрушается:

[Ag(NH3)2]+ + 2H+ = Ag+ + 2NH4+

Также он разрушается под действием йодид-ионов с образованием осадка йодида серебра:

[Ag(NH3)2]+ + I- = AgI↓+ 2NH3↑

Катионы ртути (І) с раствором аммиака образуют аммиачный комплекс ртути (ІІ) и металлическую ртуть. Например, с Hg2(NO3)2 реакция идет в соответствии с уравнением

Катионы свинца образуют с раствором аммиака гидроксид белого цвета, который не растворяется в избытке реагента:

Pb2+ + 2NH3 + 2H2O = Pb(OH)2↓+ 2NH4+

5. **Действие хроматов.**

Катионы II аналитической группы образуют окрашенные осадки при действии K2CrО4 или Na2CrO4:

2Ag+ + CrO42- = Ag2CrO4↓ кирпично-красный

Hg22+ + CrO42- = Hg2CrО4↓ красный

Рb2+ + CrO42- = PbCrO4↓ желтый

Хромат серебра легко растворяется в растворе аммиака:

Ag2CrO4↓+ 4NH3 = 2[Ag(NH3)2]+ + CrO42-

Осадок хромата свинца растворим в гидроксидах калия и натрия:

PbCrO4↓ + 4OH- = [Pb(OH)4]2-  + CrO42-

Осадки хроматов растворимы в азотной кислоте:

2Ag2CrO4↓+ 4HNO3 = 4AgNO3+ Н2Cr2O7 + H2O

6. **Действие карбонатов.**

Катионы серебра образуют с карбонат-анионами белый осадок:

2Ag+ + CO32- = Ag2CO3↓

Карбонат серебра растворим в азотной кислоте и растворе аммиака:

Ag2CO3↓+ 4NH3 = 2[Ag(NH3)2]+ + CO32-

Ag2CO3↓+ 2H+ = 2Ag+ + H2O + CO2↑

Катионы ртути (І) образуют с карбонат-анионами жёлтый осадок:

Hg22+ + CO32- = Hg2CO3↓

Карбонат ртути (І) нестойкий и разлагается:

Hg2CO3↓ = HgO↓+ Hg↓ + CO2↑

Катионы свинца образуют белый осадок основной соли:

2Pb(NO3)2 + 3Na2CO3 + 2H2O = (PbOH)2CO3↓ + 2NaHCO3 + 4NaNO3

2Pb2+ + 3 CO32- + 2H2O = (PbOH)2CO3↓ + 2HCO3-

Осадок основной соли свинца растворим в кислотах и щелочах:

(PbOH)2CO3↓+ 4H+ = 2Pb2+ + CO2↑+ 3H2O

(PbOH)2CO3↓+ 6OH- = 2[Pb(OH)4]2- + CO32-

7. **Действие сульфатов.**

Катионы ІІ аналитической группы образуют малорастворимые соединения белого цвета:

2Ag+ + SO42- = Ag2SO4↓

Hg22+ + SO42- = Hg2SO4↓

Pb2+ + SO42- = PbSO4↓

Сульфат свинца растворим в щелочах и 30% растворе уксуснокислого аммония:

PbSO4↓ + 4OH- = [Pb(OH)4]2- + SO42-

PbSO4↓ + 2CH3COONH4 = Pb(CH3COO)2 + (NH4)2SO4

Эту особенность используют в систематическом ходе анализа катионов І - VI аналитических групп.

Для катионов ІІ аналитической группы характерны реакции комплексообразования, а для ионов Hg22+ - реакции окисления-восстановления и реакции диспропорционирования. Поэтому систематический ход анализа катионов ІІ аналитической группы основан на реакциях осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. Большинство солей катионов ІІ аналитической группы не имеет цвета. Окрашенными является соли, которые содержат окрашенные анионы, например хроматы.

**Сводная таблица реакций катионов**

**второй аналитической группы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Реактив** | **Ag+** | **Hg22+** | **Pb2+** |
| HCl | AgCl, белый осадок, растворимый в NH3 | Hg2Cl2, белый осадок, который при действии NH3 разлагается на Hg и HgNH2Cl | PbCl2 белый осадок, растворяется в горячей воде |
| Na2S или H2S | Ag2S, чёрный осадок, растворяется в NH3 | HgS + Hg,  чёрный осадок, растворяется в царской водке | PbS, чёрный осадок, растворяется в HNO3 |
| NaOH или KOH | Ag2O, бурый осадок, растворимый в NH3 или HNO3 | Hg2O, чёрный осадок, растворимый в HNO3 | Pb(OH)2, белый осадок, растворимый в HNO3 |
| I- | AgI, жёлтый осадок, не растворяется в NH3 | Hg2I2, зелёный осадок, растворяется в избытке реагента | PbI2 , золотисто-жёлтый осадок, растворяется в горячей воде, в избытке реагента и CH3COOH |
| H2SO4 | Ag2SO4 , белый осадок, выпадает из концентрированных растворов, растворяется в горячей воде | Hg2SO4 , белый осадок, растворяется в царской водке | PbSO4, белый осадок, растворимый в щелочах и 30% растворе уксуснокислого аммония |

**Анализ группы при совместном присутствии**

*Предварительное обнаружение.*

Обнаружение ионов NН4+ проводят действием NаОН при нагревании или реактивом Несслера.

*Систематический анализ.*

Если в анализируемомрастворе обнаружены ионы NН4+, мешающие обнаружению Nа+и К+, то их отделяют. Для удаления ионов NН4+ раствор выпаривают и прокаливают до исчезновения белого «дыма», добавляя к сухому остатку 1-2 капли концентрированной НСl. Полноту удаления ионов NН4+ проверяют на предметном стекле реактивом Несслера, прибавляя к 1-2 каплям реактива крупинку сухого остатка. При отсутствии ионов NН4+ сухой остаток растворяют в нескольких каплях воды. Полученный раствор исследуют на присутствие ионов Nа+ и К+ с помощью реактивов на эти катионы. Схема анализа смеси катионов первой группы приведена на рис.

