



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe I

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

weiße Farbe unterscheidet es sich von Gold, durch seine Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in Säuren von Blei, Zinn und Silber. Durch Erhitzen von $[\text{PtCl}_6](\text{NH}_4)_2$ bleibt graues schwammiges Metall (Platinschwamm) zurück.

Trennung des Goldes vom Platin.

Man fällt das Platin mit Salmiaklösung und fällt aus dem Filtrat des Platinsalmiaks das Gold mit Ferrosulfat. Auch durch Ausschütteln der salzsauren Lösung beider Metalle mit Äther, läßt sich die Trennung bewerkstelligen; das Goldchlorid wird vom Äther leicht gelöst, Platinchlorwasserstoffsäure nicht¹⁾.

I. Gruppe oder Chlorwasserstoffsäuregruppe.

Hierher gehören: Silber-, Merkuro-, Blei-, Thallium- und unter Umständen auch Wolframverbindungen.

Silber Ag. At.-Gew. = 107.88.

Ordnungszahl 47; Dichte 10.41; Atomvolumen 10.36; Schmelzpunkt 960.5° ; Siedepunkt 1944° ; Wertigkeit 1; Normalpotential $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = 0.80$; $e_h \text{ Ag}/0.1n \text{ Ag}(\text{CN})_2' + 0.5n \text{ CN}' = -0.50$.

Vorkommen. Das Silber kommt gediegen, hauptsächlich aber mit Schwefel, Arsen und Antimon verbunden vor.

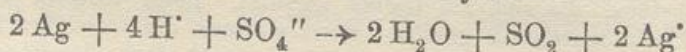
Von den Verbindungen mögen folgende angeführt sein:

Hornsilber	Silberglanz	Dunkles Rotguldigerz
AgCl	Ag_2S	$\text{Sb}(\text{SAg})_3$
	Helles Rotguldigerz	
	$\text{As}(\text{SAg})_3$	

Ferner findet sich Silber in den Fahlerzen und im Bleiglanz.

Das metallische Silber ist von rein weißer Farbe. Es absorbiert im geschmolzenen Zustand Sauerstoff, den es beim Erstarren explosionsartig abgibt. (Spratzen des Silbers.)

Lösungsmittel für Silber ist die Salpetersäure. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in kochender, konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



¹⁾ Vgl. F. Mylius und R. Dietz, B. B. 31 (1898), S. 3187; ferner R. Willstätter, B. B. 36 (1903), S. 326.

Man benützt die Löslichkeit des Silbers in konzentrierter Schwefelsäure zur Trennung desselben von Gold und Platin, wenn sie legiert vorkommen.

Das Silber bildet drei Oxyde

Silberoxyd
 Ag_2O

Silber(3)oxyd
 Ag_2O_3

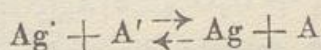
Silberperoxyd
 Ag_2O_2

Das Ag_2O enthält einwertiges Silber. Es wird leicht aus Silber-salzlösungen durch Fällung mit Laugen erhalten.

Ag_2O_3 und Ag_2O_2 lassen sich auf einer Platinelektrode als schwarze, glänzende Niederschläge erhalten durch anodische Oxydation einer Silbernitratlösung. Diese höheren Silberoxyde sind sehr unbeständig und zerfallen, zum Teil schon in der Lösung, langsam unter Abgabe von Sauerstoff. Ein blauschwarzes Silberperoxyd entsteht auch bei der Einwirkung von Ozon auf erwärmtes Silber.

Als Edelmetall vermag das Silber den Sauerstoff nicht sehr fest zu binden. So zerfällt das Ag_2O schon beim Erhitzen auf 300° in reversibler Reaktion in Metall und Sauerstoff.

Die Silbersalze sind meist farblos. Wenn aber das Silberion mit Anionen zusammentritt, die elektronegativer sind als sehr positives Silberion, so besteht offenbar in solchen Salzen eine Tendenz zur Reduktion des Silberions und zur Oxydation des Anions nach



wobei A' das oxydierbare Anion darstellt. Der Grenzfall dieser Reaktion wäre die Bildung des Legierungstyps. In der Tat lassen sich zwischen Salzen mit sehr positivem Kation und weniger positivem Anion einerseits und entsprechenden Legierungen andererseits keine scharfen Grenzen ziehen. Salze dieser Art sind denn auch oft durch variable Zusammensetzung charakterisiert.

Solche Silbersalze zeigen Farbvertiefung von gelb nach braun bis schwarz. Die Farbe ist um so tiefer, je leichter reduzierbar das Anion gewählt wird. So erklärt sich z. B. die Farbvertiefung vom gelben Silberjodid zum schwarzen Silbersulfid.

Die Annäherung eines Salzes an den Legierungstypus muß parallel gehen mit dem Auftreten von gelockerten und schließlich von freien Elektronen, die das Licht weitgehend zu absorbieren vermögen und schließlich auch den Übergang von der elektrolytischen zur metallischen (elektronischen) Leitung des Stromes ergeben.

Von gefärbten Silbersalzen seien noch die folgenden erwähnt: das Phosphat: gelb, das Arsenit: gelb, das Arseniat: braun, das Chromat: rotbraun, das Acetylsilber (Silbercarbid Ag_2C_2 gelb).

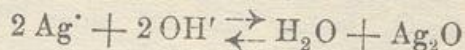
In Wasser löslich sind das Nitrat, Chlorat, Fluorid und Perchlorat, weniger löslich sind das Nitrit, Acetat und Sulfat. Auch

unter den Salzen von organischen Säuren zählen gewöhnlich die Silber zu den am schwersten löslichen.

Die Silberhalogenide sind im Gegensatz zum Oxyd außerordentlich beständig und unzersetzt schmelzbar. Das Chlorid bei 455°C, das Bromid bei 422°C und das Jodid bei 552°C.

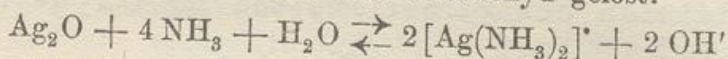
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen braunes Silberoxyd:

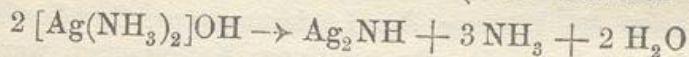


unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Läßt man die Lösung in Ammoniak stehen, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, das Knallsilber von Berthollet, NAg_3 oder NHAg_2 , welches schon durch mäßige Erschütterung zu ziemlich heftiger Explosion gebracht werden kann.

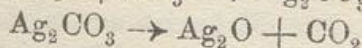
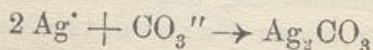
2. Ammoniak. Versetzt man eine neutrale Silberlösung sorgfältig mit Ammoniak, so erzeugen die ersten Tropfen eine weißliche Fällung, welche aber sehr rasch in braunes Oxyd Ag_2O übergeht. Der größte Teil des Silbers befindet sich als Silberammoniak(2)nitrat $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ¹⁾ in Lösung und durch überschüssiges Ammoniak wird auch das Silberoxyd gelöst:



Mit Alkalihydroxyd entsteht die undissoziierte komplexe Base, welche zerfallen kann in das Knallsilber (siehe Reaktion 1) nach:

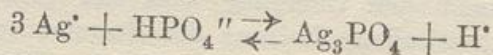


3. Natriumkarbonat fällt weißes Silberkarbonat, welches durch Kochen mit viel Wasser in Silberoxyd und Kohlendioxyd hydrolytisch gespalten wird.



4. Ammonkarbonat erzeugt denselben Niederschlag, der aber im Überschuß des Fällungsmittels infolge Bildung des Ammoniakkomplexes löslich ist.

5. Natriumphosphat erzeugt nur aus neutralen Lösungen eine gelbe Fällung von Silberphosphat:

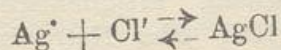


Das Silberphosphat ist in Mineralsäure im Sinne von obiger Gleichung von rechts nach links löslich. In Ammoniak löst es sich unter Bildung des Ions $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

¹⁾ Vgl. A. Reychler, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 252.

Durch Neutralisation der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure fällt das Silberphosphat wieder aus.

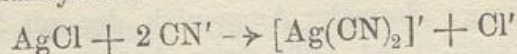
6. Salzsäure und lösliche Chloride fallen aus neutralen und sauren Lösungen weißes, käsiges Silberchlorid:



Chlorsilber ist in reinem Wasser, besonders in der Hitze merklich löslich, ganz unlöslich dagegen, wenn man dem Wasser ein wenig Silbernitrat oder Chlorwasserstoffsäure zusetzt. (Massenwirkung.)

Unter Bildung von komplexen Ionen ist das Silberchlorid in einer Anzahl von Lösungsmitteln löslich. Die wichtigsten Fälle seien hier angeführt, geordnet nach abnehmendem Komplexbildungsvermögen:

a) Mit Alkalicyanid:



Massenwirkungskonstante:

$$k = \frac{\text{Ag}^+ \cdot (\text{CN}')^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]'} = 9,5 \cdot 10^{-22}$$

b) Mit Alkalithiosulfat:



$$k = \frac{\text{Ag}^+ \cdot (\text{S}_2\text{O}_3'')^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]'''} = 4,0 \cdot 10^{-13}$$

c) Mit Alkalirhodanid:



$$k = \frac{\text{Ag}^+ \cdot (\text{CNS}')^2}{[\text{Ag}(\text{CNS})_2]'} = 4,6 \cdot 10^{-10}$$

d) Mit Ammoniak:



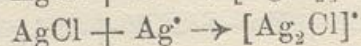
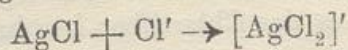
$$k = \frac{\text{Ag}^+ \cdot (\text{NH}_3)^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^*} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

e) Mit konz. Alkalinitrit:



$$k = \frac{\text{Ag}^+ \cdot (\text{NO}_2')^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]'} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

f) Silberchlorid ist weiter merklich löslich in konz. Salzsäure, konz. Chloralkalilösungen und konz. AgNO_3 :



scheidet sich aber beim Verdünnen wieder vollständig aus.

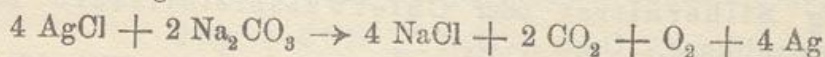
Auch in Alkalisulfit ist Silberchlorid merklich löslich.

Durch starke Säuren werden sämtliche obigen Komplexe zersetzt unter Abscheidung des schwerstlöslichen, möglichen Silbersalzes.

Der Thiosulfatkomplex zerfällt schon beim Kochen, wobei schwarzes Silbersulfid ausfällt.¹⁾

Silberchlorid wird durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure langsam, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von in Schwefelsäure unlöslichem, kristallinischem Silbersulfat zersetzt.

Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge zersetzt es sich nur teilweise, in der Kälte gar nicht. Alkalikarbonatlösungen zersetzen es nicht; nur durch Schmelzen mit Natriumkarbonat wird das Chlorsilber vollständig zersetzt:



Durch Schmelzen des Chlorsilbers entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt.

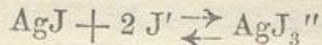
7. Kaliumbromid fällt gelbliches Silberbromid schwerer löslich in verdünntem Ammoniak als Silberchlorid.

Bemerkung: Normaler Ammoniak, der mit Silberbromid (als Bodenkörper) gesättigt ist, gibt beim Ansäuern mit Salzsäure nur eine Trübung von Silberchlorid.

Der analoge Versuch mit Silberchlorid in Ammoniak gibt eine kräftige Fällung; mit Silberjodid erhält man nur eine schwache Opaleszenz.

Mit dieser Reaktion kann Alkalibromid auf Chlorid geprüft werden.

8. Kaliumjodid fällt gelbes, käsiges Silberjodid, AgJ , fast unlöslich in Ammoniak,²⁾ leicht löslich in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung. In konzentriertem Jodkalium löst es sich leicht:

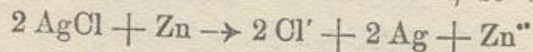


fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder vollständig aus.

9. Reduktionen.

Von allen Metallsalzen zeichnen sich die Silbersalze dadurch aus, daß ihre Reduktion zum Metall, wenn das erforderliche Potential vorhanden ist, die geringsten Reaktionswiderstände zeigt. Das gilt auch für die hochkomplexen Cyanidlösungen. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der geringen Hydratation des Silberions zusammen.

a) Zink fällt aus allen Silberlösungen (gewöhnlichen und komplexen) metallisches Silber. Übergießt man das unlösliche Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und legt ein Stückchen Zink in die Säure, so daß es das Chlorsilber berührt, so wird das letztere



¹⁾ Bei Anwesenheit von viel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ findet beim Kochen die Abscheidung von Ag_2S äußerst langsam statt, rasch dagegen, wenn man die Lösung zuvor stark mit Wasser verdünnt.

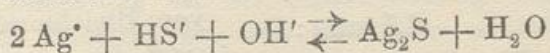
²⁾ Beim Behandeln des Jodsilbers mit Ammoniak färbt es sich viel heller, löst sich aber kaum.

b) Ferosulfat reduziert in der Kälte langsam rasch beim Erwärmen zu grauem Silber. Die Reaktion ist etwas reversibel.



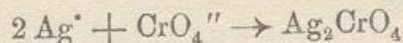
Häufig scheidet sich noch basisches Ferrisalz aus, besonders bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht das basische Eisensalz in Lösung.

10. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren und ammoniakalischen Lösungen schwarzes Silbersulfid:

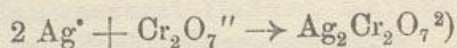


unlöslich in Ammoniak, Schwefelalkalien und Cyankaliumlösung. In ganz konzentrierter Cyankaliumlösung ist das Silbersulfid merklich löslich,¹⁾ leicht in verdünnter, heißer Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Silbernitrat.

11. Kaliumchromat fällt braunrotes Silberchromat (Ag_2CrO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure, in Essigsäure sehr schwer löslich:



12. Kaliumdichromat fällt rotbraunes Silberdichromat ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)



löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle geglüht, liefern alle Silberverbindungen leicht ein weißes duktiles Metallkorn ohne Beschlag. Dieser Silbernachweis ist außerordentlich empfindlich. Das Silberkorn löst sich leicht in Salpetersäure (Unterschied von Zinn). Die sehr verdünnte salpetersaure Lösung gibt nur mit Salzsäure, nicht aber mit Schwefelsäure einen Niederschlag (Unterschied von Blei).

Blei- und Mercuroverbindungen.

Die Reaktionen der Blei- und Mercuroverbindungen haben wir bereits (Seite 201, 195) besprochen.

Trennung der Silber-, Blei- und Mercuroverbindungen.

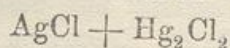
Diese drei Metalle werden durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. (Blei findet sich zum Teil im Filtrat und wird daher in der

¹⁾ Versetzt man eine Silberlösung mit sehr viel konzentrierter Cyankaliumlösung und fügt verdünntes Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht im Anfange keine Fällung, allmählich aber bildet sich Schwefelsilber. Durch mehr Schwefelwasserstoff wird alles Silber als Sulfid gefällt.

²⁾ W. Autenrieth, B. 35 (1902), 2058.

Schwefelwasserstoffgruppe Tabelle V, Seite 224 gesucht.) Man filtriert, wäscht mit wenig kaltem Wasser, kocht mit viel Wasser, filtriert heiß und wäscht mit kochendem Wasser, bis zur völligen Entfernung des Bleies.

Rückstand:



Man behandelt mit Bromwasser,¹⁾ kocht bis zum Vertreiben des überschüssigen Broms und filtriert.

Rückstand:



Man wäscht mit Wasser, bis im Filtrat kein Hg mehr nachgewiesen werden kann, erwärmt dann den Rückstand mit NH_3 , filtriert und säuert das Filtrat mit HNO_3 an; eine weiße Fällung zeigt Ag an.

Lösung:



Man fügt SnCl_2 hinzu; eine weiße Fällung (Hg_2Cl_2), die später grau wird, zeigt Hg^{++} an.

Lösung:



Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich, wenn viel Blei zugegen war, Kristalle von Bleichlorid aus. Man versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, wodurch schwerlösliches, weißes Bleisulfat ausfällt, oder man versetzt mit Kaliumdichromat: gelber Niederschlag zeigt Pb an.

Reaktionen der Anionen.

Ganz analog wie wir die Kationen in Gruppen eingeteilt haben auf Grund ihres Verhaltens zu H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, so wird man auch die Trennung und Bestimmung der Anionen durch eine geeignete Einteilung in Gruppen mit ähnlichen Löslicheitseigenschaften zu vereinfachen suchen.

Als Gruppenreagenzien kommen in erster Linie solche Kationen in Betracht, die durch Bildung schwer löslicher Salze eine Trennung der Gruppen ermöglichen. Ferner ist eine Einteilung möglich nach der Stärke der Säuren, welche die Anionen bilden; ferner besteht die Möglichkeit der Abtrennung einer Gruppe schwacher und flüchtiger Säuren.

Als wichtigste Reagenzien zur Abgrenzung von Anionengruppen auf Grund verschiedener Löslichkeit kommen ein- und zweiwertige Kationen, die wenig hydratisiert sind, an erster Stelle in Betracht. Als solche eignen sich die Silber- und Bariumionen. Daneben leisten auch die Merkurionen gute Dienste. Im Bereich der

¹⁾ Vgl. A. Thiel (Allgem. Ch. Ztg., 1904) und Ch. Centralbl. 1905, I, S. 405 — ferner Z. f. anorg. Ch. 1915, Bd. 93, S. 320.