Zur quantitativen Bestimmung des Silbers.

Von

F. MAWROW und G. MOLLOW.

Die unterphosphorige Säure ist bekanntlich ein äußerst energisches Reduktionsmittel, welches aus den Salzen vieler Metalle diese in regulinischem Zustande abscheidet. Es ist schon lange bekannt, daß die unterphosphorige Säure aus Lösungen von Silbersalzen Silber als Metall abscheidet. Diese reduzierenden Eigenschaften der unterphosphorigen Säure gegen Silbersalzlösungen sind, so weit uns bekannt ist, bis jetzt zur quantitativen Bestimmung des Silbers als Metall nicht verwendet worden.

Unser Ziel war im Anfang, die Existenz von Silberhydrid nachzuweisen. Die Angaben von BARTLETT und RICE¹ lauten: „Versetzt man eine verdünnte Lösung von AgNO_3 mit überschüssiger verdünnter unterphosphoriger Säure, so wird die Lösung zuerst weinrot, dann schwarz. Aus dem Filtrat setzt sich ein schwarzer Niederschlag in schwammigen Flocken ab, dessen Zusammensetzung aus dem Glühverlust AgH gefunden wird.“ Wir versetzten eine verdünnte Lösung von AgNO_3 mit einem Überschuß von einer sehr verdünnten unterphosphorigen Säure und beobachteten die folgenden Erscheinungen: Die Farbe ging zuerst in gelblich, schnell in weinrot über und es begann sofort eine Abscheidung von einem schwarzen Niederschlag. Die Lösung wurde sofort abfiltriert und noch beim Abfiltrieren schieden sich aus dem Filtrat an den Wänden des Trichters und im Becherglas abermals schwarze Flocken ab, die nach kurzer Zeit eine grauweiße Farbe annahmen. Dieser Farbenwechsel verläuft so rasch, daß er kaum zu bemerken ist. Es wurden noch eine Anzahl von Versuchen gemacht, und zwar mit verschiedener Konzentration von H_3PO_2 und AgNO_3 , aber das Resultat war immer ein und dasselbe.

¹ Handbuch d. anorg. Chemie von DAMMER, Bd. 4, S. 598.

Versetzt man dagegen eine AgNO_3 -Lösung mit konzentrierter unterphosphoriger Säure, so erfolgt fast sofort eine Abscheidung des grauweißen Niederschlages. Der abgeschiedene Niederschlag wurde nach 12 Stunden abfiltriert, mit H_2O gewaschen bis die saure Reaktion verschwindet und auf Filtrierpapier über H_2SO_4 und CaCl_2 im Exsiccator getrocknet. Der Niederschlag erwies sich beim Analysieren als reines Silber.

0.3660 g Substanz geglüht ergab 0.3655 g oder 99.87% Ag.

Die Abscheidung des Silbers als Metall mit unterphosphoriger Säure ist, sogar bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig und in dem Filtrat sind nicht die geringsten Spuren von Silber nachzuweisen. Erwärmt man dagegen eine AgNO_3 -Lösung mit H_3PO_2 , so scheidet sich im Anfang ein schwarzer Niederschlag ab, der fast sofort in den grauweißen übergeht; beim weiteren Erwärmen ballt sich der Niederschlag zu einer schwammigen Masse zusammen. Das Erwärmen der Flüssigkeit wurde fortgesetzt bis sie ganz klar geworden war. Die abgeschiedene Masse wurde abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Bei dem Auswaschen der schwammigen Masse stellte sich heraus, daß sie in sehr feine Teilchen zerfällt, besonders wenn sie direkt mit Wasser aus der Spritzflasche ausgespült wird, und sie sogar beim mehrmaligen Abfiltrieren nicht auf dem Filter zurückgehalten werden.

Deshalb statt mit H_2O , versuchten wir 96% Alkohol zum Auswaschen des Niederschlages zu verwenden und fanden, daß die abgeschiedene schwammige Masse sich sehr leicht auswaschen läßt, ohne in geringsten Spuren durch das Filter durchzugehen. Nach dem Abfiltrieren der überstehenden Flüssigkeit, wurde die schwammige Masse durch Dekantieren mit 96% Alkohol gewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, dann auf ein Filter gebracht, getrocknet, in einem Tiegel geglüht und als Metall gewogen. Die geglühte Masse besitzt einen schönen Metallglanz.

Unsere Versuche machten wir mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 -Lösung, verdünnt mit H_2O auf 50–60 ccm, erhitzt bis zum Sieden über der freien Flamme und $1\frac{1}{2}$ –2 ccm gereinigte käufliche unterphosphorige Säure, und zwar nach der Weise, wie der eine von uns früher beschrieben hat.¹ Das Erhitzen wurde fortgesetzt bis die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Der Niederschlag

¹ Z. anorg. Chem. 55, 147.

wurde abfiltriert, mit 96% Alkohol gewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, getrocknet, gegläht und als Metall gewogen. Die Ausscheidung und das Auswaschen des Silbers geschieht in 10—15 Minuten.

Nach der oben beschriebenen Methode ausgeführte Bestimmungen ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz		Gefunden:	
20 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{AgNO}_3 = 0.2158$ g Ag:			
0.2158	1.	0.2158	} 0.2160
0.2158	2.	0.2159	
0.2158	3.	0.2159	
0.2158	4.	0.2159	
0.2158	5.	0.2160	
0.2158	6.	0.2161	
0.2158	7.	0.2159	
0.2158	8.	0.2161	
0.2158	9.	0.2163	

Die von uns verwendete $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 -Lösung wurde von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen. Dieses Plus im Mittel von 0.0002 g Silber oder in 0.09% wollen wir dem Umstand zuschreiben, daß das Abmessen der AgNO_3 -Lösung mit der Pipette nicht so genau sein kann, wie bei dem Abwägen.

Wie man sieht, gibt die Methode völlig befriedigende Resultate und ist der bisher üblichen sicherlich vorzuziehen; was Schnelligkeit der Ausführung und Zuverlässigkeit anbelangt, steht sie den bis jetzt bekannten Methoden zur Bestimmung des Silbers als Metall wie: die Reduktion mit salzsaurem Hydroxylamin, mit metallischem Cadmium oder elektrolytisch,¹ nicht nach. Die Reduktion der AgNO_3 -Lösung mit der unterphosphorigen Säure, wird durch die Anwesenheit von organischen Säuren nicht beeinträchtigt. Die Bestimmung Nr. 7 ist bei der Anwesenheit von Weinsäure, die Nr. 8 ist bei der Anwesenheit von Essigsäure ausgeführt.

Die quantitativen Versuche ergaben, daß die Reduktion des Silberchlorids mittels unterphosphoriger Säure zu Metall auch vollständig ist, sie verläuft aber viel langsamer und bedarf viel längeren Erhitzens.

¹ Analyt. Chemie von A. CLASSEN, Bd. 1, S. 3.

Wir wollten die beschriebene Methode zur quantitativen Trennung des Silbers von Blei anwenden, doch die vorläufigen Versuche mit löslichen Pb-Salzen, wie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und H_3PO_2 ergaben Niederschläge, welche sich als $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ erwiesen. Das $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ist bekanntlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem und unlöslich in Alkohol. Da das Auswaschen des abgeschiedenen Silbers mit H_3PO_2 mit Alkohol geschehen muß, so ist die Trennung des Silbers von Blei nach dieser Weise nicht durchführbar.

Sophia (Bulgarien). Chem. Staatslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1908.