

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Über die Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff.

Ein Weg zur genauen Bestimmung des Bleigehalts in der Mennige
der Glasindustrie.

Von

HARALD SCHÄFER,

nach gemeinsamen Versuchen mit HEINRICH BODE.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 2. Februar 1949.)

A. Die analytische Aufgabe.

Bleioxyd erhöht die Lichtbrechung von Gläsern außerordentlich stark. Wegen der großen Genauigkeit, mit der oftmals eine vorgegebene Lichtbrechung beim Erschmelzen optischer Gläser erreicht werden soll, ist es daher notwendig, die Analyse des Bleirohstoffs – in der Regel Mennige – sehr genau durchzuführen. Erwünscht ist ein Verfahren, das den Bleigehalt in Mennige auf einige hundertstel Prozent genau zu ermitteln gestattet. Maßgebend ist dabei der Gesamtbleigehalt, so daß die zahlreichen maßanalytischen Verfahren, die die Qualität der Mennige nach der Größe des Pb(IV)-Anteils bewerten, für den vorliegenden Fall nicht anwendbar sind, abgesehen davon, daß die bei maßanalytischen Verfahren erzielbare Genauigkeit nicht ausreichen würde. Aber auch die Genauigkeit der üblichen gewichtsanalytischen Verfahren ist im allgemeinen für den vorliegenden Zweck unzulänglich.

Vor der Auswahl eines bestimmten Verfahrens war zunächst die analytische Aufgabe schärfer zu umreißen. Die in der Glasindustrie benutzte Mennige ist außerordentlich rein. An Fremdmetallen fanden wir z. B. in einer solchen Mennige 0,017% Bi, 0,0002% As, 0,002% Sb + Sn, 0,007% Fe und < 0,009% Na + K, also insgesamt < 0,035%. Außerdem enthielt die Probe noch 0,001% in Salpetersäure + Wasserstoffperoxyd unlösliche Anteile (anscheinend Sand) und 0,090% Öl¹.

Der vor einigen Jahren veröffentlichte Normblattentwurf² verlangt sogar, daß Blei, das zu Mennige für die Glasindustrie verarbeitet wird, nicht

¹ Dieses Öl ist vermutlich absichtlich zugefügt worden. Es soll wohl das gesundheitsschädliche Stäuben der Mennige vermindern.

² Chem. Technik 15, 232 (1942).

mehr als insgesamt 0,01% Fremdmetalle enthalten soll. Die analytische Abtrennung dieser Metalle vom Blei ist auch bei hohen Ansprüchen an die Genauigkeit der Bleibestimmung nicht erforderlich.

Die Schwankungen im Bleigehalt der Mennige werden im wesentlichen bedingt durch wechselnde Sauerstoffgehalte, d. h. dadurch, daß neben Pb_3O_4 geringe Mengen PbO und Pb vorhanden sein können. Vielleicht spielen hier auch feste Lösungen von Sauerstoff in Bleioxyden eine Rolle¹. Ferner sind geringe Gehalte von organischer Substanz (Öl), geringe Mengen Wasser und vielleicht auch Kohlendioxyd zu berücksichtigen.

Auf Grund der vorstehenden Erwägungen wählten wir als Verfahren zur genauen Analyse der Bleioxyde deren Reduktion zu metallischem Blei mit Hilfe von Wasserstoff².

Wir erfassen also exakt die im H_2 -Strom flüchtigen Bestandteile und als Rückstand das mehr oder weniger reine Blei. Bei den uns besonders interessierenden Bleioxyden der Glasindustrie besteht der Rückstand aus Blei hoher Reinheit, so daß die Reduktion zugleich eine sehr genaue Bleibestimmung darstellt.

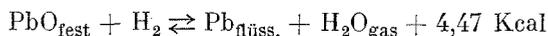
B. Die Grundlagen des Verfahrens.

Bei der Durchführung der Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff sind drei Punkte von Bedeutung:

1. die Gleichgewichtslage der Reduktionsreaktion,
2. die Reaktionsgeschwindigkeit, und schließlich
3. der Dampfdruck von PbO und Pb bei der Reduktionstemperatur.

Mit steigender Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit. Andererseits ist die Temperatur dadurch nach oben begrenzt, daß durch Verdampfung von PbO und Pb noch keine wägbaren Verluste eintreten dürfen. Diese Punkte werden im folgenden etwas näher besprochen.

Das Reduktionsgleichgewicht



ist mit Hilfe der zweiten ULICHschen Näherungsgleichung und der bekannten thermochemischen Daten³ leicht zu berechnen. Führt man diese Rechnung für eine Reaktionstemperatur von 600° C durch, so findet man, daß der

¹ Vgl. insbesondere LE BLANC, M. u. E. EBERIUS: Z. physik. Chem. 160, 69 (1932).

² Die Reduktion mit Wasserstoff hat man zwar schon gelegentlich zur Analyse von Bleioxyden herangezogen. Dabei wurden jedoch niemals die Arbeitsbedingungen kritisch behandelt und hinreichend genau festgelegt.

³ D'ANS-LAX: Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, 1943.

Wasserstoffteildruck nur $\sim 10^{-4}$ at beträgt, wenn der Wasserdampfdruck 1 at erreicht. Daraus folgt, daß bei hinreichend hoher Reaktionsgeschwindigkeit nur ein sehr geringer Wasserstoffüberschuß gegen die stöchiometrische Menge für eine vollständige Reduktion erforderlich sein wird. Geht man zu *niedrigeren* Temperaturen über, so wird das Reaktionsgleichgewicht sogar noch weiter nach rechts verschoben, wie aus der positiven Reaktionswärme hervorgeht. Offenbar ist die Gleichgewichtslage bei allen in Frage kommenden Temperaturen für die Reduktion sehr günstig. Für die Wahl der Reduktionstemperatur werden also die unter 2. und 3. genannten Gesichtspunkte bestimmend sein.

Über die *Reduktionsgeschwindigkeit* ist wenig bekannt. Nach Angaben der Literatur¹ beginnt die Reduktion von Bleioxyd mit Wasserstoff zwischen etwa 200 und 350° C. Unterhalb dieser Temperatur erfolgt die Reduktion also nicht mit merklicher Geschwindigkeit. Eigene Versuche zeigten, daß es zweckmäßig ist, hinreichend weit über dieser Temperatur des Reaktionsbeginns zu bleiben und die Reduktion bei 500–600° C durchzuführen. Bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion sehr schnell und vollständig.

Die Verdampfung von PbO und Pb erfordert eine nähere Diskussion.

Der Dampfdruck des festen Bleioxyds ist bei 600° C und bei 700° C eindeutig niedriger als der des metallischen, flüssigen Bleis² (vgl. unten). In Übereinstimmung damit zeigten eigene Versuche, daß 5 g reinstes PbO während 1 Stunde im N₂-Strom ($\sim 0,6$ Liter je Stunde) bei 600° C keinen merklichen Gewichtsverlust (Gewichtsänderung $\pm 0,2$ mg) erlitten und daß auch bei 700° C 5 g PbO (im Porzellantiegel) während 2 Stunden im elektrischen Muffelofen (Luft) innerhalb der genannten Grenzen gewichtskonstant blieben.

Die kürzlich von L. HERTELENDI und J. JOVANOVIČ³ mitgeteilte Beobachtung, daß schon bei 700° C mit wägbarer PbO-Verdampfung zu rechnen sei, erklärt sich durch die sehr große Oberfläche des von diesen Verfassern untersuchten Oxyds⁴. Diese große Oberfläche beschleunigt die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts zwischen Gasphase und Bodenkörper. Diffundieren die PbO-Moleküle nach kälteren Stellen ab (thermische Gasentmischung, vgl. später), so kann die beschleunigte Verdampfung zu wägbaren PbO-Verlusten führen.

¹ GMELIN: Handbuch d. anorg. Chemie, 7. Aufl., 1924.

² Dampfdruck des PbO vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Phys.-chem. Tabellen, E III, 2446. Dampfdruck des Bleis vgl. Fußnote 2 Seite 335.

³ Diese Z. 128, 151, 153, 157 (1948).

⁴ Das Bleioxyd war durch Abbau von PbO₂ erhalten worden, das auf einer Netzelektrode niedergeschlagen war.

Die Verdampfung von metallischem Blei verdient mehr Beachtung. Wurden in unserer Apparatur 0,6 Liter Wasserstoff während einer Stunde über 4,5 g reinstes Blei¹ geschickt, so wurden folgende Gewichtsänderungen beobachtet:

Temperatur	Gewichtsänderung
600° C	± 0,1 mg
727° C	— 1,0 mg
800° C	— 6,3 mg

Hiernach tritt bei 600° noch kein wägbarer Gewichtsverlust ein. Wesentlich höhere Temperaturen führen jedoch zu merklicher Bleiverdampfung.

Es ist bemerkenswert, daß die oben beobachteten, bei 727° und 800° C verdampften Pb-Mengen ungefähr 15mal so groß sind, wie man auf Grund der bekannten Bleidampfdrucke² erwarten sollte. Die Ursache hierfür ist ohne Zweifel darin zu sehen, daß bei unserer einfachen Anordnung die thermische Gasentmischung (Thermodiffusion) nicht verhindert wurde. Dabei diffundieren die schwereren Moleküle bevorzugt zu den kälteren Stellen des Gasraums. Die hierdurch eintretende Verarmung an Bleidampf in der heißen Zone (in der sich die Schiffchen befinden) führt zu einer erhöhten Bleiverdampfung. Der große Unterschied der Molekulargewichte von Pb und H₂ läßt die Größe des beobachteten Effekts verständlich erscheinen. Diese thermische Gasentmischung soll später in anderem Zusammenhang noch eingehender behandelt werden³.

C. Die analytische Arbeitsweise.

Das Analysenverfahren wurde auf Grund der im Abschnitt B gewonnenen Ergebnisse in seinen Einzelheiten festgelegt.

Bei den Analysen wurden in der Regel 5 g Bleioxyd angewendet. Diese PbO-Menge erfordert bei stöchiometrischem Umsatz 0,54 l H₂ (Raumtemperatur, 1 at). Wir benutzten einen Wasserstoffstrom von 0,6 l/Stunde. Damit wurde zunächst eine Stunde bei 500° und sofort anschließend noch eine Stunde bei 600° reduziert. Danach war die Reduktion in Übereinstimmung mit der Erwartung vollständig.

¹ Dieses Blei war durch vollständige Reduktion von reinstem Bleioxyd hergestellt worden. Die oben beobachteten Gewichtsverluste sind also nicht etwa auf Reduktion geringer Oxydgehalte zurückzuführen.

² Vgl. HARTECK, P.: Z. physik. Chem. **134**, 1, 10 (1928). Ferner D'ANS-LAX: Taschenbuch 1943, 864.

³ Eine Zusammenstellung von Literatur zur thermischen Gasentmischung findet man bei SCHÄFER, H: Z. anorg. Chem., im Druck.

Einzelheiten: 5 g Substanz wurden in ein Porzellanschiffchen von etwa 72 mm Länge, 15 mm Breite und 14 mm Höhe eingewogen und in das Quarzglasrohr (lichter Durchmesser etwa 28 mm) eingesetzt. Die Ofenlänge betrug 300 mm.

Schema der Apparatur:

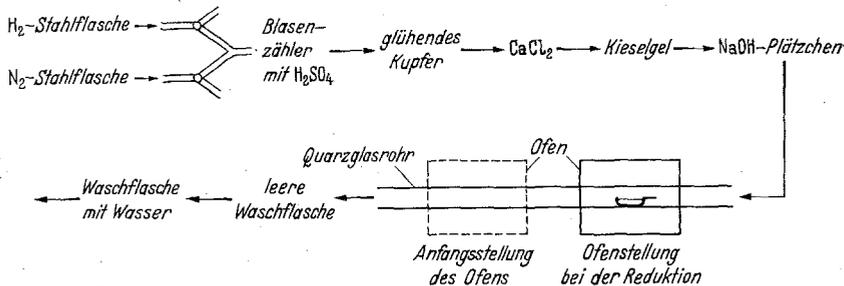


Abb. 1. Schema der Apparatur.

Nachdem die Luft durch Stickstoff und dieser wieder durch Wasserstoff verdrängt war, wurde der schon auf Versuchstemperatur befindliche Ofen über das Schiffchen geschoben. Der Wasserstoff strömte mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 Blasen = 10 ml in der Minute. Zunächst wurde 1 Stunde bei $500^\circ C$ vorreduziert¹, danach sofort die Temperatur auf $600^\circ C$ erhöht und bei dieser Temperatur noch eine weitere Stunde im Wasserstoffstrom erhitzt. Anschließend wurde der Ofen zurückgefahren, die Substanz im Wasserstoffstrom abgekühlt, der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und das Schiffchen herausgenommen. Das Blei liegt jetzt – wenn das reduzierte Präparat sehr rein war – in großen silberglänzenden Kugeln vor². Bei nochmaligem einstündigem Erhitzen der Proben im Wasserstoffstrom auf $600^\circ C$ bleibt das Gewicht in der Regel konstant (Gewichtsänderung kleiner als 0,01 %) ³.

D. Analyseergebnisse.

Zur Kontrolle des Verfahrens haben wir zunächst reines Bleioxyd analysiert. Das Bleioxyd war auf folgendem Wege gewonnen worden: Bleimennige mit den unter A angegebenen Verunreinigungen wurde in Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd gelöst und die filtrierte Lösung eingedampft. Das so gewonnene Bleinitrat wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert und aus seiner Lösung schließlich das Blei mit gasförmigem Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Das gut ausgewaschene Hydroxyd wurde bei $575^\circ C$ im elektrischen Ofen in Oxyd verwandelt. Zur Entfernung überschüssigen Sauerstoffs wurden 5 g dieses Bleioxyds in der geschilderten Apparatur bei

¹ Dadurch wird, insbesondere bei Mennigeproben, die erste Reaktion nicht zu heftig. Auch bei 500° läßt sich die Reduktion zu Ende führen.

² Nach STAS (vgl. KAHLBAUM, W. A., K. ROTH u. P. SIEDLER: Z. anorg. Chem. 29, 177, 278 (1902)) gilt als Erkennungszeichen für reines Blei, daß es mit konvexer Oberfläche schmilzt und sehr weich und weiß ist. Schon sehr geringe Verunreinigungen verursachen ein andersartiges Verhalten. Vgl. noch die folgenden Analysen von p. a. PbO und p. a. PbO_2 .

³ Zur Reinigung der Schiffchen schmelzt man zuerst das Blei über der Flamme heraus und kocht dann mit Salpetersäure und schließlich mit Wasser aus.

600° C im langsamen Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt¹. Anschließend erfolgte die Reduktion des so gewonnenen, rein gelben Bleioxyds mit Wasserstoff in der oben beschriebenen Weise. Das Blei war danach zu silberglänzenden Kugeln zusammengeschmolzen.

Für PbO berechnet: 92,83% Pb,

gefunden: 92,82; 92,82; 92,83; 92,83% Pb.

Man erkennt die ausgezeichnete Genauigkeit der Ergebnisse².

Von einem *pro-analyse-Bleioxyd des Handels* wurden ebenfalls zwei Bestimmungen durchgeführt. Sie ergaben 92,79; 92,79% Pb. Dabei war dieses Präparat offensichtlich weniger rein als unser selbst hergestelltes PbO, denn das erhaltene Blei war nicht blank und silberglänzend, sondern von stumpfgrauem Aussehen.

Auch ein *käufliches p.-a.-Bleidioxyd* wurde analysiert:

berechnet: 86,62% Pb,

gefunden: 86,30; 86,30% Pb.

Ohne Zweifel ist die Abweichung vom Sollwert auf die nicht streng stöchiometrische Zusammensetzung des Präparats³ und auf die Gegenwart von Verunreinigungen zurückzuführen. Das ausgewogene Blei war in diesem Fall metallisch-schwarz glänzend.

Analysen von Mennigeproben verschiedener Herkunft mit sehr geringen Gehalten von Fremdmetallen zeigten ebenfalls die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse⁴. Formelreines Pb₃O₄ enthält 90,665% Pb.

¹ Der Sauerstoffdruck über Pb₃O₄+PbO beträgt bei 600° ~ 1 at (LANDOLT-BÖRNSTEIN, H. W. 1405; E III, 2553). Über PbO_{fest} + Pb_{flüss.} beträgt der Sauerstoffdruck dagegen bei der gleichen Temperatur nur etwa 10⁻¹⁶ at, wie eine thermochemische Näherungsrechnung gezeigt hat. Ein wägbarer Abbau des PbO findet also im N₂-Strom bei 600° C nicht statt.

² Es ist bemerkenswert, daß BERZELIUS die Reduktion von Bleioxyd mit Wasserstoff zu Bleimetall zur Bestimmung des Blei-Atomgewichts herangezogen hat und daß sein Ergebnis erstaunlich gut mit dem modernen Atomgewichtswert übereinstimmt (vgl. ABEGGS Handbuch der anorg. Chemie, III 2, 611 ff. (1909)).

³ Über die Schwierigkeit, ein stöchiometrisch zusammengesetztes PbO₂ zu erhalten und die Zusammensetzung eines käuflichen Präparats, vgl. KRUSTINSONS, J.: Z. Elektrochem. 40, 246 (1934). KRUSTINSONS hat dabei die Analyse des PbO₂-Präparates durch Reduktion mit Wasserstoff durchgeführt und Resultate erhalten, die zwischen 86,60 und 86,32% Pb schwanken. Er hält die Verdampfung von geringen Mengen Blei bei seiner Reduktion für möglich. Nähere Angaben zum Reduktionsverfahren sind von KRUSTINSONS nicht gemacht worden.

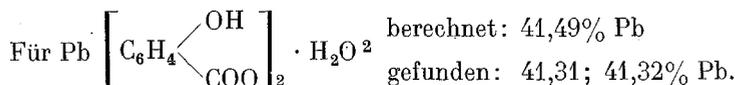
⁴ Bei dieser Gelegenheit soll bemerkt werden, daß sich der Bleigehalt der Mennige auch dadurch recht genau ermitteln läßt, daß man die Proben durch Erhitzen in Luft bei 600° C in PbO umwandelt. Die Ergebnisse erreichen die hohe Genauigkeit des beschriebenen Reduktionsverfahrens nicht ganz, vermutlich weil geringe Anteile metallisches Blei nicht völlig in Oxyd übergehen und weil unter Umständen das Bleioxyd beim Erkalten an der Luft erneut geringe Mengen Sauerstoff aufnehmen kann.

Probe 0	gefunden	90,73% Pb
		90,72
		90,73
		90,73
Probe 1	gefunden	90,58
		90,58
Probe 2	gefunden	90,59
		90,60
Probe 3	gefunden	90,65
		90,64
Probe 4	gefunden	90,65
		90,65
Probe 5	gefunden	90,73
		90,74

In allen Fällen bestand das ausgewogene Blei aus silberglänzenden Kugeln.

Die durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnenen Analysenwerte unterscheiden sich von den wahren Bleigehalten der Proben im wesentlichen nur um den geringen Betrag, den die Fremdmetalle ausmachen. Dieser Fehler dürfte bei Mennigesorten, die zur Herstellung optischer Gläser dienen, stets kleiner sein als 0,01 bis 0,03%. Beabsichtigt man, den Bleigehalt in weniger reinen Proben genau zu bestimmen, dann empfiehlt es sich, neben der hier beschriebenen Reduktion zu Metall eine Bestimmung der Fremdmetalle durchzuführen, was z. B. vorteilhaft auf polarographischem Wege geschehen könnte¹.

Das beschriebene Verfahren ist in seiner Anwendung nicht auf Bleioxyde beschränkt. Es eignet sich vielmehr auch dazu, den Bleigehalt gewisser organischer Substanzen zu bestimmen. Als Beispiel sei ein Versuch mit *Bleisalicylat* angeführt. Dieses Salz wurde im Schiffchen an der Luft bei 550° C zu Bleioxyd geglüht, das anschließend mit Wasserstoff bei 600° C zu Metall reduziert wurde.



Auch hier ist das Ergebnis gut reproduzierbar. Die Abweichung vom theoretischen Wert ist wohl durch nicht streng stöchiometrische Zusammensetzung der Substanz bedingt. Diese Bleisalicylat-Analyse wurde insbesondere deshalb hier erwähnt, weil neuerdings J. G. MURGULESCU und F. DOBRESCU³ Blei quantitativ als basisches Salicylat gefällt haben, das zum Auswiegen in PbSO₄ verwandelt wurde. Es könnte, wie der obige Versuch zeigt, auch leicht in metallisches Blei übergeführt werden.

¹ SEMERANO, G.: *Chemie* **55**, 351 (1942).

² Zur Darstellung dieses Salzes vgl. SCHÄFER, H.: *Z. anorg. Chem.* **250**, 108 (1942)

³ MURGULESCU, J. G., u. F. DOBRESCU: *diese Z.* **128**, 203 (1948).

E. Zusammenfassung.

1. Bleioxyde lassen sich ohne wägbare Verdampfungsverluste durch Reduktion mit Wasserstoff quantitativ in metallisches Blei überführen. Die hierfür in Frage kommenden Arbeitsbedingungen wurden kritisch behandelt und festgelegt. Beleganalysen zeigten die gute Genauigkeit des Verfahrens.

2. Das Analysenverfahren läßt sich auf die Bleibestimmung in manchen organischen Substanzen übertragen.

Diese Untersuchung erfolgte im Sommer 1942 im Institut für anorganische Chemie der Universität Jena im Einvernehmen mit dem Glaswerk SCHOTT u. Gen., Jena.

Dr. HARALD SCHÄFER, (14a) Stuttgart-N, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Wiederholdstr. 15.

Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen.

Die von ERNST KROELLER¹ unter diesem Titel mitgeteilten Untersuchungen sind, wie uns Herr Prof. Dr. K. F. JAHR mitteilt, der Doktor-dissertation des Herrn KROELLER entnommen. Diese wurde auf Anregung, unter Leitung und persönlicher Mitarbeit des Herrn Prof. JAHR im anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg in der Zeit von 1942 bis Ende 1944 experimentell durchgeführt, wobei sich Frl. Ingeborg PERNOLL im Rahmen ihrer Diplomarbeit beteiligte. Herr Dr. KROELLER bestätigt diesen Sachverhalt im wesentlichen.

Herr Prof. JAHR bittet die Fachgenossen, den angeführten Tatsachen entsprechend, bei jeder Bezugnahme auf das Jodmonochloridverfahren zur Bleitetraäthylbestimmung als Autoren K. F. JAHR, E. KROELLER, I. PERNOLL zu nennen.

Die Schriftleitung.

¹ Diese Z. 129, 6 (1949).