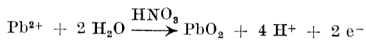


Elektrogravimetrische Blei-Bestimmung

Grundlage: Blei-Ionen werden aus stark salpetersaurer Lösung durch Elektrolyse an der Anode als Blei(IV)-oxid abgeschieden (anodische Oxydation) und so gewogen.



Ausführung: Die Probelösung wird in einem hohen 250 ml-Becherglas auf ein Volumen von etwa 100 ml gebracht und mit 20 ml konz. Salpetersäure versetzt (die Lösung soll dann 10 bis 15% freie HNO_3 enthalten) und wird so elektrolysiert.

Als Kathode dient eine durchlochte Platinscheibe, als Anode ein Zylinder aus angerauhtem Platinblech von etwa 2 cm Durchmesser und 5 cm Höhe (oder eine mattierte 250 ml-Platinschale, dann statt des Becherglases gleichzeitig als Elektrolysegefäß). Die Anode wird vor der Leerwägung der gleichen Behandlung unterworfen wie nach der erfolgten Abscheidung von Blei(IV)-oxid. Die Anode soll am Anfang der Elektrolyse nicht völlig von der Flüssigkeit benetzt sein. Das Elektrolysegefäß wird mit zwei halben Uhrgläsern abgedeckt, um Verluste an

Elektrolyt-Lösung durch die zerstäubende Wirkung der bei der Elektrolyse entwickelten Gasbläschen zu vermeiden.

Unter Rühren, was bei modernen Elektrolysegeräten mit der durchlocherten Platinscheibe geschieht, wird bei ca. 2 bis 2,5 V Klemmenspannung und einer Stromdichte von 0,4 bis 1,2 A/dm² elektrolysiert. Die Lösung wird dabei auf 60 bis 70 °C erwärmt. Nach ca. einer Stunde wird etwa 1 g Harnstoff zugegeben; im Verlauf der nächsten halben Stunde muß nochmals ca. 0,5 g Harnstoff zugefügt werden. Nach 1½ Std. Elektrolysedauer gießt man ohne Stromunterbrechung unter Abspülen der Uhrglashälften etwas Wasser zu. Die Elektrolyse kann beendet werden, wenn innerhalb von 15 Min. auf der nun mit der Lösung neu in Berührung kommenden, vorher blanken Anodenfläche keine weitere Abscheidung von Blei(IV)-oxid eintritt. Man hebt bei angelegter Spannung die Elektroden aus der Flüssigkeit, spült die Anode mit Wasser und trocknet sie bei 220 °C im Trockenschrank etwa 30 Min. lang bis zur Gewichtskonstanz. Bei Verwendung einer Platinschale wird die Lösung nach Beendigung der Elektrolyse bei angelegter Spannung mit Hilfe einer Sicherheitspipette vorsichtig aus der Schale abgehoben. Danach spritzt man die Schale vorsichtig mit Wasser ab und hebt die Waschflüssigkeit ebenfalls ab. Die Schale trocknet man 1½ Std. bei 220 °C im Trockenschrank.

Das Blei(IV)-oxid sieht schwarz aus und soll fest an der Anode haften. Das Elektrolysat prüft man gegen Ende der Elektrolyse auf Vollständigkeit der Bleiabscheidung, indem man einen kleinen Teil entnimmt, die Salpetersäure neutralisiert und mit Schwefelsäure ansäuert. Auf Tüpfelpapier oder auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen dieser Lösung mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoff-Wasser

versetzt. Es darf kein schwarzes Bleisulfid entstehen.

$$\frac{\text{Pb}}{\text{PbO}_2} = \frac{207,19}{239,19} = 0,8662; \lg \text{ Faktor} = 0,93763-1$$

Üblicher Bleigehalt in einer Probe: 10 bis 100 mg.

Bei anodisch abgeschiedenen Blei(IV)-oxid-Mengen, die einem Bleigehalt bis 100 mg entsprechen, wird für die Berechnung der theoretische Faktor 0,8662 verwendet, bei größeren Mengen ein empirischer Faktor. Werden 100 bis 300 mg Blei bei 60 °C abgeschieden, legt man als Faktor 0,8651 zugrunde.

Bemerkungen: Die Elektrolyse wird besonders durch Chlorid-Ionen gestört; an der Anode entsteht dann Chlor, das die Platinelektrode angreift. Silber, Wismut und Mangan, wenn sie in größerer Menge vorliegen, scheiden sich an der Anode ebenfalls als Oxide ab; sie müssen deshalb vor der Elektrolyse entfernt werden. Auch bei Vorhandensein von Chrom, Arsen, Antimon, Zinn und Phosphat kommt es zur Verunreinigung des Blei(IV)-oxids.

Der PbO₂-Niederschlag haftet schlecht auf der Elektrode. Eine bessere Abscheidung erzielt man durch zusätzliche Zugabe von 1 ml konz. Schwefelsäure. Aus dem gleichen Grund wird bei 60 °C oder bei höherer Temperatur elektrolysiert. Die Verwendung der sonst üblichen Platinnetzlektrode nach *Winkler* als Anode ist bis zu PbO₂-Mengen von etwa 100 mg möglich. Beim Trocknen und Wägen stellt man sie dann in ein Becherglas, um den abfallenden Niederschlag zu erfassen.

Die Konzentration der Lösung an freier HNO₃ soll mindestens 10% (bei Mengen über 100 mg Pb bis 25%) betragen, damit sich nicht ein Teil der Blei-Ionen kathodisch abscheidet. Bei Anwendung einer Säurekonzentration von 10 bis 25%

stumpft man dann gegen Ende der Elektrolyse mit Ammoniak-Lösung ab. Man kann auch ca. 0,1 g Kupfernitrat zur Lösung geben, um die kathodische Bleiab-scheidung zu verhindern.

Beim Elektrolysieren aus salpetersaurer Lösung entsteht etwas salpetrige Säure, die das Blei(IV)-oxid an der Anode wieder ablösen kann. Dabei bilden sich Blei(II)-ionen und Salpetersäure zurück. Die salpetrige Säure muß deshalb durch Zugabe von etwas Harnstoff zerstört werden. Man setze den Harnstoff nicht von vornherein, sondern erst gegen Mitte der Elektrolyse zu, wo die Gefahr des In-lösunggehens des Niederschlages größer wird.

Der anodisch abgeschiedene Niederschlag ist nicht einheitlich in der Zusammenset-

zung. Zur Verbesserung muß man ihn deshalb bei 220 °C trocknen.

Das evtl. nicht einheitliche Blei(IV)-oxid kann durch Erhitzen der Elektrode in einer kleinen, gewogenen Quarzschale bei etwa 650 °C (= beginnende Rotglut) in 15 Min. in gelbes Blei(II)-oxid, PbO, übergeführt werden, aus dessen Gewicht sich das Blei ohne Verwendung eines empirischen Faktors berechnen läßt.

$$\frac{\text{Pb}}{\text{PbO}} = \frac{207,19}{223,19} = 0,9283; \lg \text{ Faktor} = 0,96770-1$$

Zur Entfernung des Blei(IV)-oxids von der Platin-Elektrode behandelt man sie mit heißer Salpetersäure (1 + 3) unter Zusatz von etwas Wasserstoffperoxid; oder man verwendet eine Mischung von Salpetersäure (1 + 3) und Kalium- und Natriumnitrit in der Kälte. *Uhlmann*