
Application Bulletin

Von Interesse für: Galvanik, Metallanalytik

A 10

Potentiometrische Analyse von Zinnbädern

Zusammenfassung

Es werden potentiometrische Titrationsmethoden zur Analyse von sauren und alkalischen Zinnbädern angegeben. Die folgenden Methoden werden beschrieben: Zinn(II) / Zinn(IV) / Gesamtzinn, freie Fluoroborsäure oder freie Schwefelsäure, Chlorid in sauren Zinnbädern, freies Hydroxid und Carbonat in alkalischen Zinnbädern.

Geräte und Zubehör

- Titrimo oder Titrimo mit Dosino oder Dosimat
 - Magnet-Schwenkrührer
 - Wechseleinheit(en)
 - Pt-Titrode 6.0431.100 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
 - Komb. pH-Glaselektrode 6.0255.100
 - Ag-Titrode mit Ag₂S-Überzug 6.0430.100
-

Reagenzien

Diese werden unter den einzelnen Analysen angegeben.

1. Iodometrische Zinnbestimmung

Zur Erhöhung der Genauigkeit werden 10.0 mL Badprobe in einen 100 mL Messkolben pipettiert, mit dest. H₂O zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Reagenzien:

- c(Iodlösung) = 0.05 mol/L
- w(HCl) = 36%
- Eisenpulver p.a.

1.1. Zinn(II)

10.0 mL Probenverdünnung (entsprechend 1 mL Originalbad) werden im Becherglas mit 15 mL HCl und 50 mL dest. H₂O versetzt und mit c(Iodlösung) = 0.05 mol/L gegen die Pt-Titrode titriert.

1.2. Zinn(IV) und Gesamtzinn

Je nach Zinngehalt werden 10.0 ... 50.0 mL Probenverdünung (1 ... 5 mL Originalbad) in einen Weithals-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 50 mL HCl versetzt. Unter gutem Rühren gibt man in kleinen Portionen ca. 1 g Eisenpulver zu und erwärmt beim Nachlassen der Reaktion, bis alles Eisen gelöst ist. Man kühlt sofort ab und titriert mit $c(\text{Iodlösung}) = 0.05 \text{ mol/L}$ gegen die Pt-Titrode.

Berechnungen:

1 mL $c(\text{Iodlösung}) = 0.05 \text{ mol/L} = 5.9345 \text{ mg Sn}$
 $\text{g/L Sn} = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$
 C00 = Probeneinmass in mL Originalbad
 C01 = 5.9345

Abbildungen:

<pre>'pa 751 GPD Titrimo 05268 751.0011 date 2000-06-05 time 10:26 4 MET U AB90 Sn. parameters >titration parameters V step 0.10 ml dos.rate max. ml/min signal drift 30 mV/min equilibr.time 32 s start V: OFF pause 0 s dos.element: internal D0 meas.input: 1 temperature 25.0 °C</pre>	<pre>>stop conditions stop V: abs. stop V 6 ml stop U OFF mV stop EP 9 filling rate max. ml/min >statistics status: OFF >evaluation EPC 30 mV EP recognition: greatest fix EP1 at U OFF mV pK/HNP: OFF >preselections req.ident: OFF req.smpl size: OFF activate pulse: OFF -----</pre>
--	--

Abb. 1 Parameterreport Titrimo, iodometrische Zinnbestimmung

```
'fr
751 GPD Titrimo      05268  751.0011
date 2000-06-05    time 10:26    4
U(init)            391 mV MET U  AB90 Sn.
smpl size          1.0 ml id#1   Sn(II)
EP1                3.030 ml      290 mV
Sn                 17.98 g/l
stop V reached
```

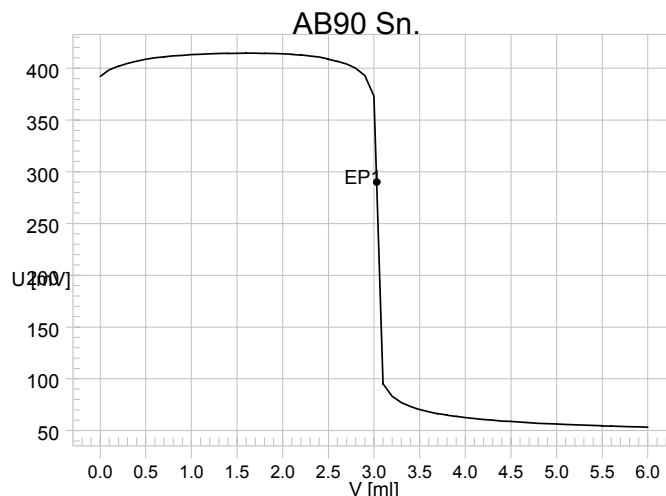


Abb. 2 Titrationskurve iodometrische Zinnbestimmung

2. Freie Fluoroborsäure oder freie Schwefelsäure

Reagenzien:

- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Natriumsulfat p.a.

Analyse:

10.0 mL Badprobe werden im Becherglas mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Unter Rühren löst man darin ca. 5 g Na_2SO_4 und titriert anschliessend mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ gegen die komb. pH-Glaselektrode. Ausgewertet wird der flache Potentialsprung bei $\text{pH} = \text{ca. } 3.2$.

Berechnungen:

1 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L} = 87.81 \text{ mg HBF}_4$ oder $49.037 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$

$\text{g/L HBF}_4 = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$

$\text{g/L H}_2\text{SO}_4 = \text{EP1} \times \text{C02} / \text{C00}$

$\text{C00} = \text{Probeneinmass in mL Originalprobe (10)}$

$\text{C01} = 87.81$

$\text{C02} = 49.037$

Abbildungen:

```
'fr
751 GPD Titrimo           05268   751.0011
date 2000-06-06         time 08:23     3
pH(init)           1.82   DET pH   AB90 SO4
smp1 size           5.0 ml
EP1+                9.932 ml           3.33
H2SO4               97.41 g/l
#EP's not corresponding
stop V reached
```

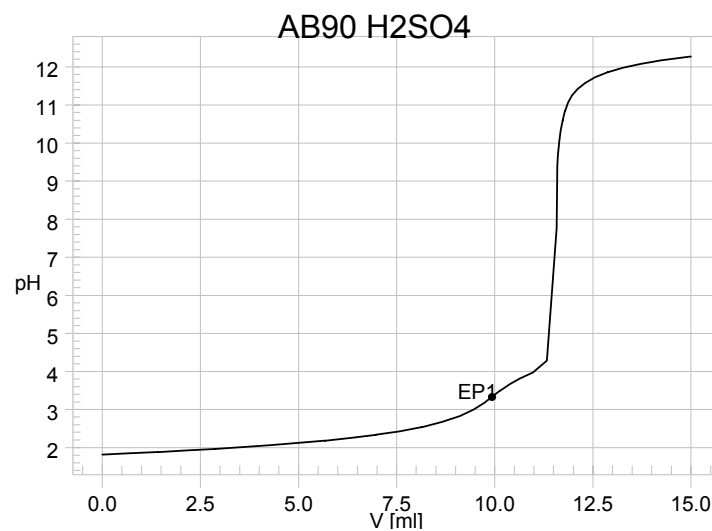


Abb. 3 Titrationskurve freie Schwefelsäure

3. Chloridbestimmung in sauren Zinnbädern

Reagenzien:

- $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $w(\text{HNO}_3) = 65\%$

Analyse:

5.0 mL Badlösung werden in ein Becherglas pipettiert und mit dest. H₂O auf ca. 50 mL verdünnt. Nach Zusatz von 2 mL HNO₃ titriert man mit $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ gegen die Ag-Titrode (Ag₂S-Überzug).

Berechnungen:

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} = 3.5453 \text{ mg Chlorid}$

$\text{g/L Chlorid} = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$

C00 = Probeneinmass in mL Originalbad (5)

C01 = 3.5453

Abbildungen:

```
'fr
751 GPD Titrino           05268   751.0011
date 2000-06-06         time 09:02     5
U(init)                236 mV DET U   AB90 Cl
EP1                    3.473 ml          97 mV
Chlorid                12.31 g/l
stop V reached
=====
```

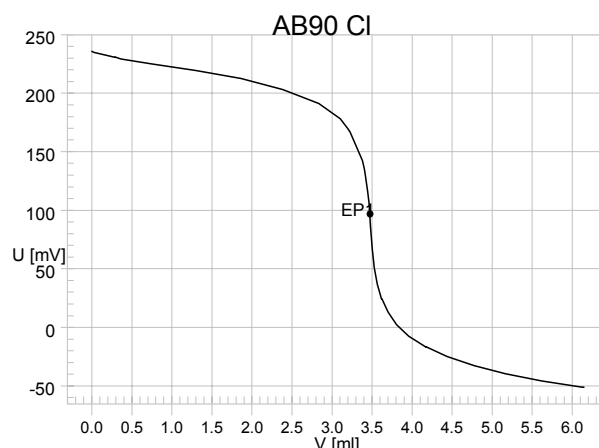


Abb. 4 Titrationskurve Chloridbestimmung

4. Freies Hydroxid und Carbonat in alkalischen Bädern

Reagenzien:

- $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- $w(\text{BaCl}_2) = 25\%$

Analyse:

10.0 mL Badprobe werden in einem Weithals-Erlenmeyerkolben mit 50 mL BaCl₂ versetzt und kurz aufgeköcht. Man lässt etwas abkühlen und titriert die noch warme Lösung langsam mit $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ gegen die komb. pH-Glaselektrode.

Berechnungen:

Es werden drei Endpunkte erhalten. Der Verbrauch bis EP1 entspricht der NaOH, zwischen EP1 und EP2 dem Zinn und zwischen EP2 und EP3 dem Carbonat.

1 mL $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L} = 40.0 \text{ mg NaOH}$ oder $106.0 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$

$\text{g/L NaOH} = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$

$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = (\text{EP3} - \text{EP2}) \times \text{C02} / \text{C00}$

C00 = Probeneinmass in mL Originalprobe (10)

C01 = 40

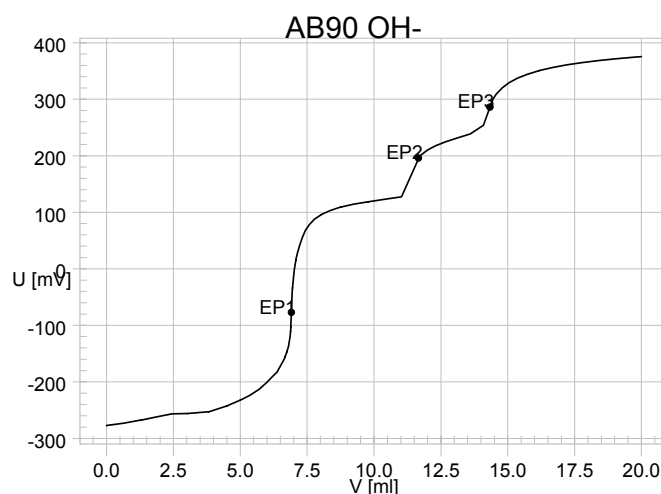
C02 = 106

Abbildungen:

<pre>'pa 751 GPD Titrimo 05268 751.0011 date 2000-06-06 time 10:43 6 DET U AB90 OH- parameters >titration parameters meas.pt.density 4 min.incr. 10.0 µl dos.rate max. ml/min signal drift 25 mV/min equilibr.time 34 s start V: OFF pause 0 s dos.element: internal D0 meas.input: 1 temperature 25.0 °C</pre>	<pre>>stop conditions stop V: abs. stop V 20 ml stop U OFF mV stop EP 9 filling rate max. ml/min >statistics status: OFF >evaluation EPC 5 EP recognition: all fix EP1 at U OFF mV pK/HNP: OFF >preselections req.ident: OFF req.smpl size: OFF activate pulse: OFF</pre>
---	--

Abb. 5 Parameterreport Titrino, freie NaOH und Carbonat

```
'fr
751 GPD Titrimo      05268  751.0011
date 2000-06-06    time 10:43    6
U(init)            -277 mV DET U  AB90 OH-
smpl size          10.0 ml
EP1                6.911 ml      -77 mV
EP2                11.657 ml     196 mV
EP3                14.329 ml     286 mV
NaOH               27.64 g/l
Na2CO3             28.32 g/l
stop V reached
```


Abb. 6 Titrationskurve NaOH / (Sn) / Na₂CO₃
Literatur

- Metrohm Ti Application Note No. T-5, T-21, T-23
- Wild, P.W.
Moderne Analysen für die Galvanik
Eugen G. Leuze Verlag, D-88348 Saulgau/Württ. 1972
- Jelinek, T.W.
Prozessbegleitende Analytik in der Galvanotechnik
Eugen G. Leuze Verlag, D-88348 Saulgau/Württ. 1999
ISBN 3-87-480-135-7