

Potentiometrische Analyse von Messing- und Bronzebädern

Von Interesse für:
Metalle, Galvanik
A 10

Zusammenfassung

Es werden titrimetrische Methoden zur Bestimmung der folgenden Badkomponenten beschrieben:

Messingbad: Kupfer, Zink, freies Cyanid, Ammonium, Carbonat und Sulfid

Bronzebad: Kupfer, Zinn und freies Cyanid

Geräte und Zubehör

- Titrino oder Titrando mit Dosino oder Dosimat
- Magnetrührer
- Wechseleinheit(en)
- Ionenselektive Kupfer-Elektrode (Cu-ISE) 6.0502.140 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
- Double-Junction-Ag/AgCl-Bezugselektrode 6.0726.107 [gefüllt mit $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$] mit Elektrodenkabel 6.2106.020
- Ag-Titrode 6.0430.100 mit Ag_2S -Überzug
- Kombinierte LL-Double-Junction-pH-Glaselektrode 6.0255.100
- Pt-Titrode 6.0431.100

1. Messingbäder

1.1. Kupfer und Zink

Reagenzien

- Aufschlusssäure: 150 mL konz. HNO_3 werden unter Kühlen vorsichtig mit 80 mL konz. H_2SO_4 versetzt.
- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Pufferlösung pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 L aufgefüllt.
- Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 25\%$
- Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$
- Kaliumiodid, p.a.

Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, da giftiges HCN und Säuredämpfe freigesetzt werden!

10,0 mL Badprobe werden in einem Erlenmeyerkolben mit ca. 20 mL dest. Wasser versetzt. Man gibt vorsichtig 3 mL Aufschlusssäure zu, erwärmt die Mischung und erhitzt, bis weisse Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen spült man mit dest. Wasser in einen 100-mL-Messkolben, füllt zur Marke auf und mischt.

Iodometrische Bestimmung von Kupfer

10,0 mL der vorbereiteten Probenlösung (entsprechend 1 mL Originalprobe) werden in ein Becherglas pipettiert und mit dest. Wasser auf ca. 50 mL verdünnt. Nach Zugabe von 2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 25\%$ und ca. 1 g KI titriert man das freigesetzte Iod mit $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Pt-Titrode). Der Titriermittelverbrauch bis zum Äquivalenzpunkt wird als Common Variable C31 im Titrator gespeichert.

Berechnung

1 mL $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht 6,3546 mg Cu^{2+}

$$\text{g/L Cu}^{2+} = \text{EP1} \cdot \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = Titriermittelverbrauch in mL

C00 = 1 (eingesetztes Probenvolumen in mL Originalprobe)

C01 = 6,3546

Chelatometrische (komplexometrische) Bestimmung der Summe von Kupfer und Zink

10,0 mL der vorbereiteten Probenlösung (entsprechend 1 mL Originalprobe) werden im Becherglas mit dest. Wasser auf ca. 50 mL verdünnt und mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ auf $\text{pH} \approx 4$ vorneutralisiert. Nach Zugabe von 5 mL Pufferlösung $\text{pH} = 10$ titriert man im MET-Modus mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Cu-ISE).

Berechnung

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht 6,538 mg Zn^{2+}

$$\text{g/L Zn}^{2+} = (\text{EP1} - \text{C31}) \cdot \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 1 (eingesetztes Probenvolumen in mL Originalprobe)

C01 = 6,538

C31 = Titrimittelverbrauch in mL bei der iodometrischen Cu^{2+} -Titration (Common Variable)

1.2. Freies Cyanid

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Kaliumiodid-Lösung, $w(\text{KI}) = 10\%$
- Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

Analyse

In einem Becherglas werden ca. 50 mL dest. Wasser und 2 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ vorgelegt. Man gibt 2,0 mL Badprobe sowie 4 mL $w(\text{KI}) = 10\%$ zu und titriert mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Ag-Titrode mit Ag_2S -Überzug).

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht
5,204 mg CN^- bzw.
9,802 mg NaCN bzw.
13,024 mg KCN

$$\text{g/L Cyanid} = \text{EP1} \cdot \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 2,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 5,204 bzw. 9,802 bzw. 13,024

1.3. Ammonium

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Borsäure-Lösung, $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2\%$
- Natronlauge, $w(\text{NaOH}) = 20\%$
- Eisen(II)-sulfat-Lösung, $w(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 25\%$

Analyse

Es wird eine Kjeldahl-Destillationsapparatur verwendet. In den Destillierkolben gibt man 5,0 mL Badprobe, 4 mL FeSO_4 -Lösung sowie 15 mL $w(\text{NaOH}) = 20\%$, und beginnt sofort mit der Destillation. Das Rohr des Kühlers taucht dabei in eine Vorlage von 50 mL $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2\%$. Nach 15 min ist das Ammoniak quantitativ überdestilliert. Die Vorlage wird mit $c(\text{HCl}) = 0,1$

mol/L titriert (kombinierte pH-Glaselektrode). Der Äquivalenzpunkt der Titration liegt bei $\text{pH} \approx 4,5$.

Berechnung

1 mL $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht
1,8038 mg NH_4^+ bzw.
1,4007 mg N

$$\text{g/L NH}_4^+ = \text{EP1} \cdot \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{g/L N} = \text{EP1} \cdot \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 5,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 1,8038

C02 = 1,4007

1.4. Carbonat

Reagenzien

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

Analyse

Enthält die Probe noch freie NaOH, resultieren zwei Äquivalenzpunkte. Da Cyanid ebenfalls erfasst würde, muss die Titration nach diesem zweiten EP abgebrochen werden, da sonst *giftige HCN* freigesetzt wird!

In ein Becherglas gibt man ca. 50 mL dest. Wasser und 2,0 mL Badprobe. Nach Zugabe von 5 mL $w(\text{BaCl}_2) = 25\%$ titriert man mit $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ bis kurz nach dem ersten (zweiten) Äquivalenzpunkt (kombinierte pH-Glaselektrode).

Berechnung

1 mL $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ entspricht 106 mg Na_2CO_3

Bei *Anwesenheit* von freier NaOH:

$$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = (\text{EP2} - \text{EP1}) \cdot \text{C01} / \text{C00}$$

Bei *Abwesenheit* von freier NaOH:

$$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = \text{EP1} \cdot \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch bis zum ersten EP in mL

EP2 = Titrimittelverbrauch bis zum zweiten EP in mL

C00 = 2,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 106

1.5. Sulfid

Reagenzien

- Titrimittel: $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$
- Bariumchlorid-Lösung, $w(BaCl_2) = 25\%$
- Essigsäure, $w(CH_3COOH) = 96\%$
- Ammoniak, $w(NH_3) = 25\%$

Analyse

10,0 mL Badprobe werden in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit dest. Wasser auf ca. 100 mL verdünnt. Nach Zugabe von 0,25 mL $w(NH_3) = 25\%$ erwärmt man die Mischung, setzt 30 mL $w(BaCl_2) = 25\%$ zu und erhitzt dann zum Sieden. Man lässt absetzen und filtriert durch ein Faltenfilter. Der Niederschlag wird mit dest. Wasser so lange nachgespült, bis das Waschwasser neutral reagiert. Man durchstösst das Filter und spült den Niederschlag mit dest. Wasser quantitativ in ein Becherglas. Die Mischung wird unter Rühren durch vorsichtige, langsame Zugabe von $w(CH_3COOH) = 96\%$ angesäuert und dann sofort mit $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ titriert (Pt-Titrode).

Berechnung

1 mL $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ entspricht 6,302 g Na_2SO_3

$$g/L Na_2SO_3 = EP1 * C01 / C00$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 10,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 6,302

2. Bronzebäder

Probenvorbereitung für Kupfer und Zinn

Im Abzug arbeiten, da giftige HCN- und Säuredämpfe freigesetzt werden!

2,0 mL Badprobe werden in einem Erlenmeyerkolben mit ca. 20 mL dest. Wasser verdünnt. Man gibt vorsichtig 5 mL konz. H_2SO_4 sowie einige Tropfen $w(H_2O_2) = 30\%$ zu und dampft bis zum Auftreten von weissen Schwefelsäuredämpfen ein. Nach dem Abkühlen spült man mit dest. Wasser in einen 100-mL-Messkolben, füllt zur Marke auf und mischt.

2.1. Kupfer

Reagenzien

- Titrimittel: $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Schwefelsäure, $w(H_2SO_4) = 25\%$
- Kaliumiodid, p.a.

Analyse

50 mL der vorbereiteten Probenlösung (entsprechend 1 mL Originalprobe) werden im Becherglas mit 5 mL $w(H_2SO_4) = 25\%$ sowie ca. 1 g KI versetzt und das freigesetzte Iod dann mit $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ titriert (Pt-Titrode).

Berechnung

1 mL $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht 6,3546 mg Cu^{2+}

$$g/L Cu^{2+} = EP1 * C01 / C00$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 1 (eingesetztes Probenvolumen in mL Originalprobe)

C01 = 6,3546

2.2. Zinn

Reagenzien

- $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$
- Salzsäure, $w(HCl) = 36\%$
- Eisenpulver, p.a.

Analyse

In einem Becherglas werden 50 mL der vorbereiteten Probenlösung (entsprechend 1 mL Originalprobe) mit 20 mL $w(HCl) = 36\%$ versetzt. Unter Rühren setzt man in kleinen Portionen ca. 1 g Eisenpulver zu und kocht anschliessend kurz auf. Nach dem Abkühlen filtriert man die Mischung durch ein Faltenfilter, um das abgetrennte Kupfer abzutrennen und spült mit heissem dest. Wasser nach. Zum Filtrat gibt man nochmals 10 mL $w(HCl) = 36\%$ sowie 0,5 g Eisenpulver und kocht, bis sich das Eisen vollständig gelöst hat. Nach dem Abkühlen wird sofort mit $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ titriert (Pt-Titrode).

Berechnung

1 mL $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ entspricht 5,9345 mg Sn^{2+}

$$g/L Sn^{2+} = EP1 * C01 / C00$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 1 (eingesetztes Probenvolumen in mL Originalprobe)

C01 = 5,9345

2.3. Freies Cyanid

Reagenzien

- Titrimittel: $c(AgNO_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Kaliumiodid-Lösung, $w(KI) = 10\%$
- Natronlauge, $c(NaOH) = 2 \text{ mol/L}$

Analyse

In einem Becherglas werden ca. 50 mL dest. Wasser und 2 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ vorgelegt. Man gibt 2,0 mL Badprobe sowie 4 mL $w(\text{KI}) = 10\%$ zu und titriert mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Ag-Titrode mit Ag_2S -Überzug).

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht
5,204 mg CN^- bzw.
9,802 mg NaCN bzw.
13,024 mg KCN

$\text{g/L Cyanid} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 2,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 5,204 bzw. 9,802 bzw. 13,024

Literatur

- Metrohm Application Bulletin Nr. 101
Komplexometrische Titrations mit der Cu-ISE
Metrohm AG, Herisau
- Metrohm Application Note T-23
Hydroxide and carbonate in alkaline plating baths
for cadmium, copper, lead or zinc
Metrohm AG, Herisau
- Metrohm Application Note T-24
Metal contents of alkaline plating baths for cadmi-
um, copper, lead or zinc
Metrohm AG, Herisau
- T. W. Jelinek
Prozessbegleitende Analytik in der Galvanotechnik
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1999
ISBN 3-87-480-135-7

Abbildungen

```
'pa
751 GP Titrimo      05268  751.0011
date 10-01-01      time 15:50  0
DET U              *****
Parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.            10.0 µl
  titr.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
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               10 ml
  stop U               OFF mV
  stop EP              1
  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
=====
```

Abb. 1: Parametereinstellungen für die iodometrische Bestimmung von Kupfer.

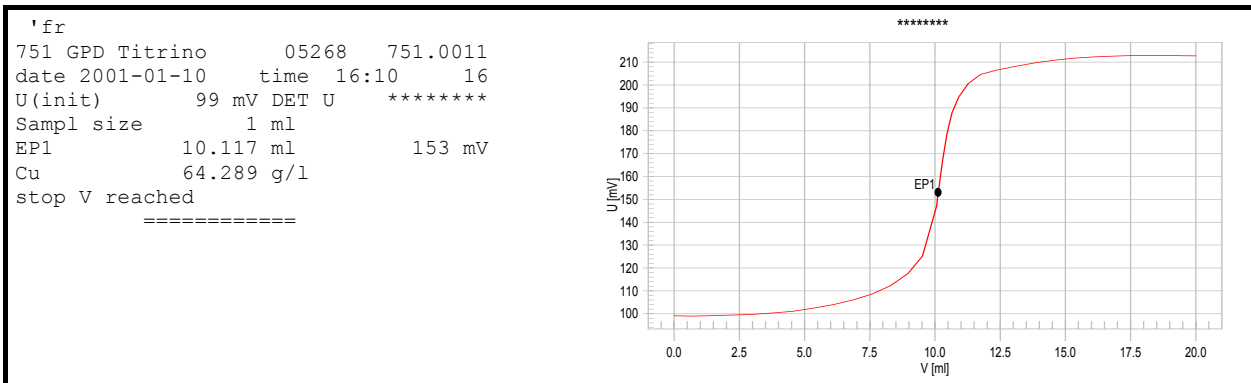


Abb. 2: Titrationskurve für die iodometrische Bestimmung von Kupfer.

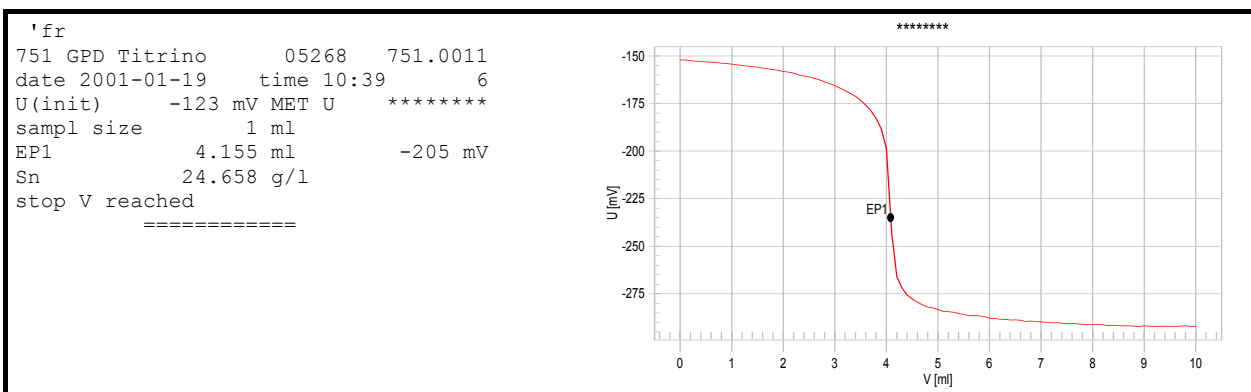


Abb. 3: Titrationskurve für die iodometrische Bestimmung von Zinn.

```
'pa
751 GP Titrino      05268  751.0011
date 15-01-03      time 10:59  6
MET U              *****
Parameters
>titration parameters
V step              0.05 ml
titr.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
>stop conditions
stop V:             abs.
stop V              10 ml
stop U              OFF mV
stop EP             1
filling rate        max. ml/min
>statistics
status:             OFF
>evaluation
EPC                 5.2 mV
EP recognition:     all
fix EP1 at U        OFF mV
pK/HNP:             OFF
>preselections
req.ident:          OFF
req.smpl size:      OFF
activate pulse:     OFF
=====
```

Abb. 4: Parametereinstellungen für die chelatometrische Bestimmung von Kupfer/Zink.

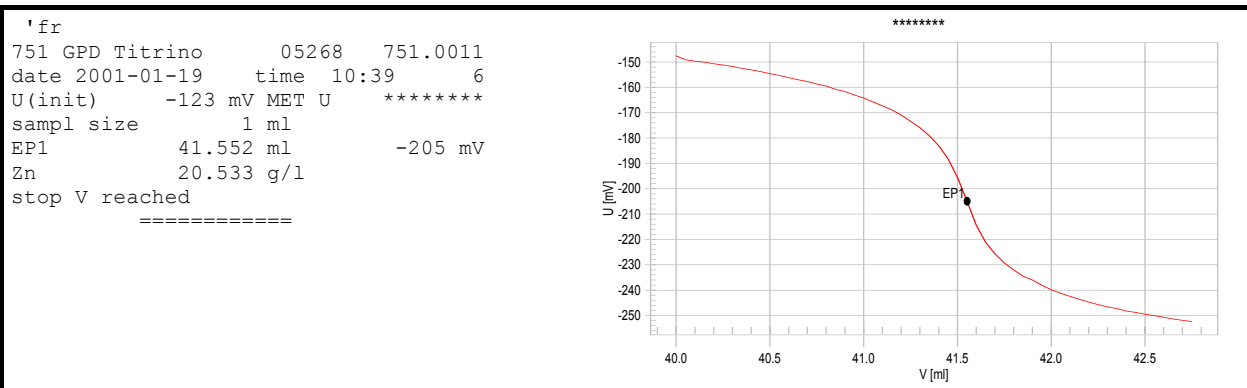


Abb. 5: Titrationskurve für die chelatometrische Bestimmung von Kupfer/Zink.

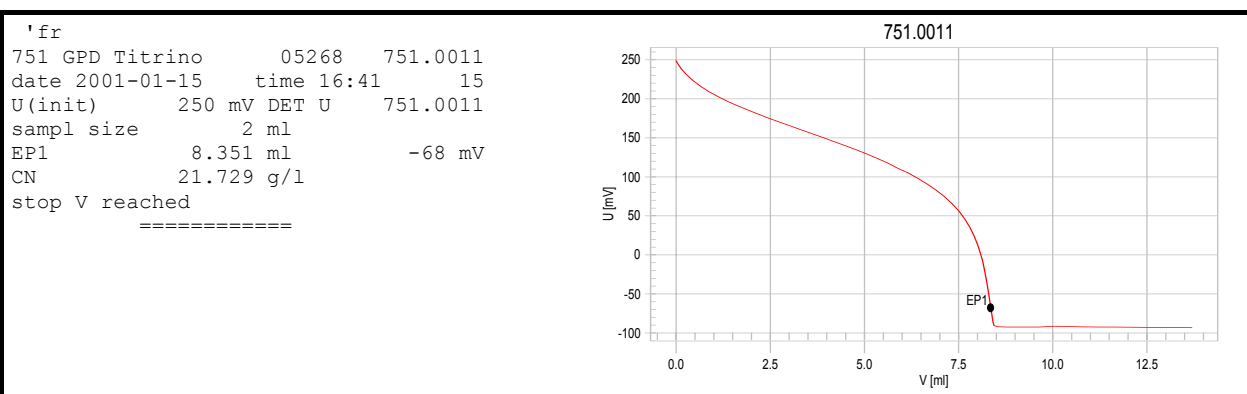


Abb. 6: Titrationskurve für die Bestimmung von freiem Cyanid.

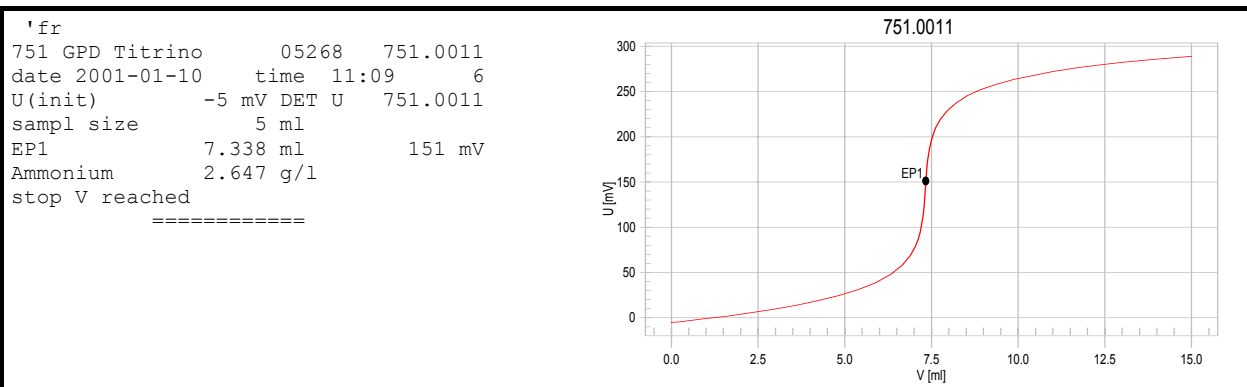


Abb. 7: Titrationskurve für die Bestimmung von Ammonium.

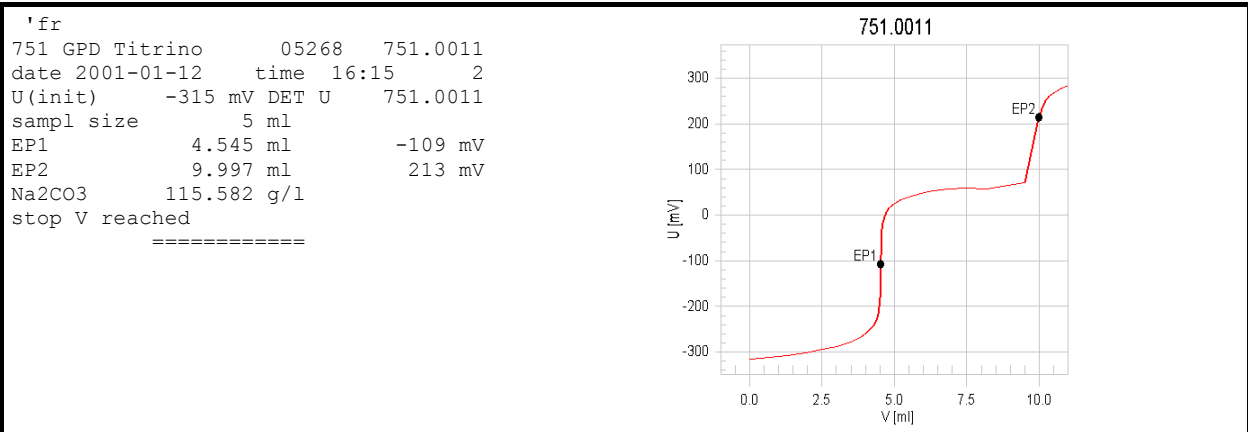


Abb. 8: Titrationskurve für die Bestimmung von Carbonat.

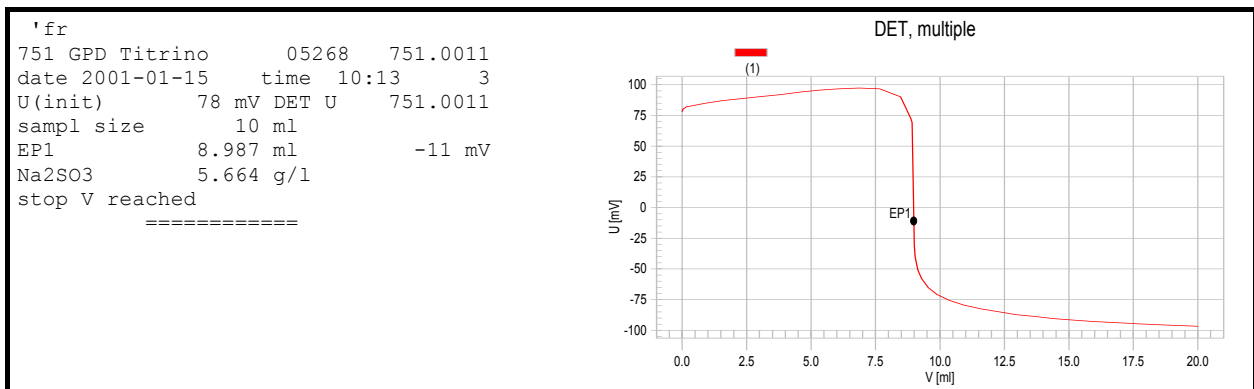


Abb. 9: Titrationskurve für die Bestimmung von Sulfit.