

## Potentiometrische Analyse von sauren Blei- und Blei-Zinn-Bädern

Von Interesse für:  
Metalle, Galvanik  
A 10

### Zusammenfassung

Im Bulletin wird die potentiometrische Bestimmung von Blei, Zinn(II) und der freien Fluoroborsäure beschrieben.

### Geräte und Zubehör

- Titrimo oder Titrando mit Dosino oder Dosimat
- Magnetrührer
- Wechseleinheiten (für NaOH eventuell mit PE-Reagenzflasche 6.1608.040)
- Ionenselektive Kupfer-Elektrode (Cu-ISE) 6.0502.140
- Double-Junction-Ag/AgCl-Bezugselektrode 6.0726.107 [gefüllt mit  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ ]
- Profitrode 6.0255.100, kombinierte Double-Junction-pH-Glaselektrode mit lösbarem Schließdiaphragma
- Pt-Titrode 6.0431.100
- Elektrodenkabel 6.2104.020 und 6.2106.020

### 1. Bestimmung von Blei

#### Reagenzien

- $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Pufferlösung  $\text{pH} = 10$ ;  
54 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 350 mL  $w(\text{NH}_3) = 25\%$  werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 L aufgefüllt.
- $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$ ,  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  (Merck Nr. 105217)

#### Analyse

Ein Teil der Badprobe, die ca. 100 mg Pb enthalten soll, wird in ein Becherglas pipettiert und mit dest. Wasser auf ca. 50 mL aufgefüllt. Man gibt je 5 mL  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$  und Pufferlösung  $\text{pH} = 10$  zu und lässt unter Rühren für 30 s reagieren. Anschliessend wird im MET-Modus des Titrators mit  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$  gegen die Cu-ISE titriert. Es wird mit einem Startvolumen von 50% des zu erwartenden Titriermittelverbrauchs gearbeitet. Der Parameter «Pause» wird auf 30 s gesetzt.

#### Berechnung

$$1 \text{ mL } c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L} = 20,72 \text{ mg Pb}$$
$$\text{g/L Pb} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$
$$\text{C00} = \text{Probeneinmass in mL}$$
$$\text{C01} = 20,72$$

### 2. Bestimmung von Zinn(II)

#### Reagenzien

- Iodlösung,  $c(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$  (0,1 N);  
In 40 mL dest. Wasser werden 25 g Kaliumiodid gelöst. Man versetzt mit 12,7 g Iod und bringt dieses durch Schütteln vollständig in Lösung. Anschliessend wird mit dest. Wasser auf 1 L aufgefüllt. Titerbestimmung z.B. gegen As(III).
- $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 30\%$

#### Analyse

Im Becherglas werden ca. 50 mL dest. Wasser mit 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermischt und durch Einleiten von Stickstoff entlüftet. Nach Zugabe von 2,0 mL Badprobe wird sofort (unter Stickstoff) mit  $c(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$  titriert (Pt-Titrode).

#### Berechnung

$$1 \text{ mL } c(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/L} = 5,9345 \text{ mg Sn(II)}$$
$$\text{g/L Sn(II)} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$
$$\text{C00} = 2,0 \text{ (Probeneinmass in mL)}$$
$$\text{C01} = 5,9345$$

### 3. Bestimmung der freien Fluoroborsäure

#### Reagenzien

- Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

#### Analyse

10,0 mL Badprobe werden im Becherglas mit ca. 50 mL dest. Wasser verdünnt und (nicht zu schnell) mit  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  titriert. Ausgewertet wird der flache Potentialsprung bei  $\text{pH} \approx 3,2$  (kombinierte pH- Glaselektrode).

#### Berechnung

$1 \text{ mL } c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L} = 87,81 \text{ mg HBF}_4$   
 $\text{g/L freie HBF}_4 = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$

$\text{C00} = 10,0$  (Probeneinmass in mL)

$\text{C01} = 87,81$

#### Literatur

- Metrohm Application Bulletin Nr. 101  
Komplexometrische Titrationen mit der Cu-ISE  
Metrohm AG, Herisau
- Metrohm Application Note T-21  
Sn(II) and sulfuric acid in tin plating bath  
Metrohm AG, Herisau
- Metrohm Application Note T-24  
Metal contents of alkaline plating baths for cadmium, copper, lead or zinc  
Metrohm AG, Herisau
- P. W. Wild  
Moderne Analysen für die Galvanotechnik  
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1972
- T. W. Jelinek  
Prozessbegleitende Analytik in der Galvanotechnik  
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1999  
ISBN 3-87-480-135-7

#### Abbildungen

```
'pa
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 15-01-09          time 08:30      7
MET U                  Pb++
parameters
>titration parameters
V step                 0.10 ml
titr.rate              max. ml/min
signal drift           50 mV/min
equilibr.time         26 s
start V:               abs.
start V                3 ml
dos.rate               max. ml/min
pause                  30 s
dos.element:          internal D0
meas.input:           1
temperature            25.0 °C
>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                    5 mV
EP recognition:        greatest
fix EP1 at U           OFF mV
pK/HNP:                OFF
>preselections
req.ident:              OFF
req.smpl size:         OFF
activate pulse:        ON
=====
```

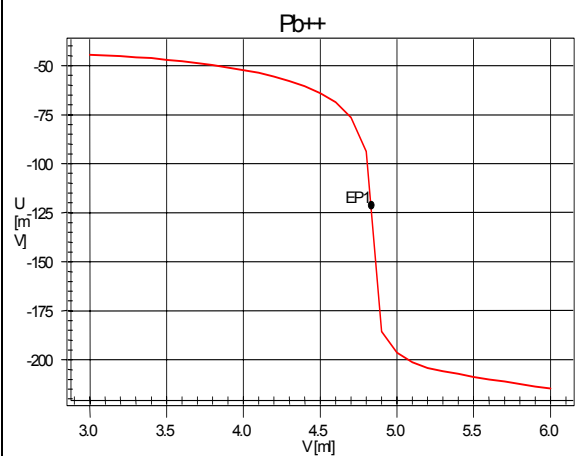


Abb. 1: Parameterreport Titrino für die Pb-Bestimmung.

Abb. 2: Titrationskurve Pb.

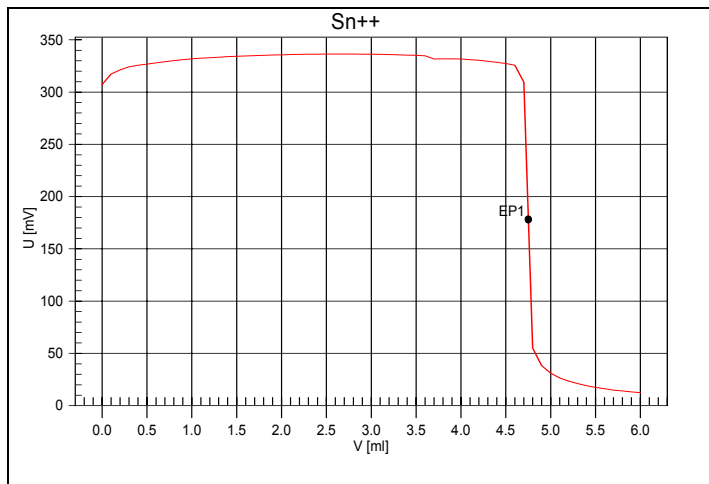


Abb. 3: Titrationskurve Sn(II).

```
'pa
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 15-01-18          time 09:53   10
DET pH                  HBF4
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.            10.0 µl
  titr.rate            max. ml/min
  signal drift         50 mV/min
  equilibr.time        20 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                8 ml
  stop pH              OFF
  stop EP              9
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>evaluation
  EPC                  5
  EP recognition:      all
  fix EP1 at pH        3.2
  fix EP2 at pH        OFF
  pK/HNP:              OFF
>preselections
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       OFF
  activate pulse:      OFF
=====
```

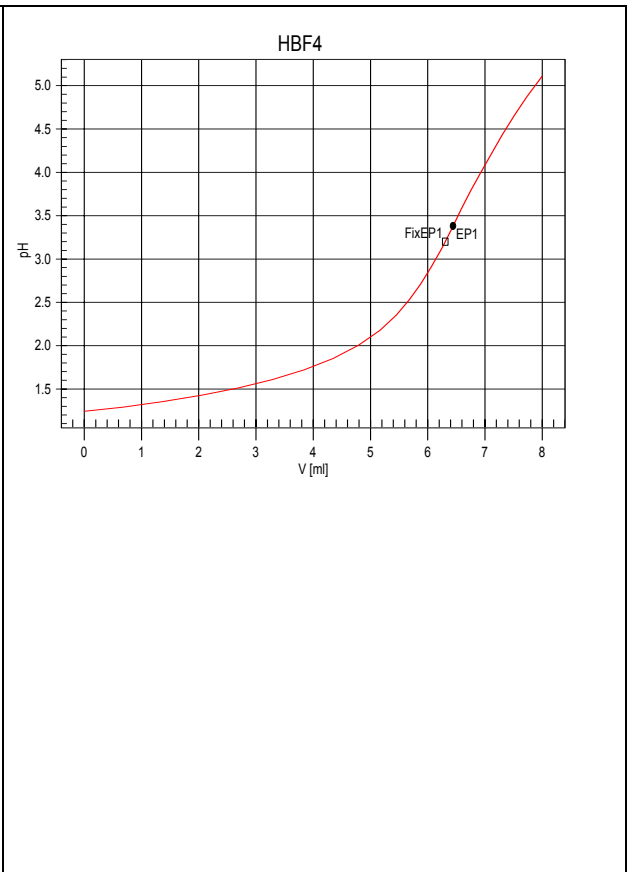


Abb. 4: Parameterreport Titrino für die Bestimmung der freien HBF<sub>4</sub>. Abb. 5: Titrationskurve freie HBF<sub>4</sub>.