

# Application Bulletin

Von Interesse für: Metalle, Galvanik

A C 10

## Titrimetrische Analyse von Cadmiumbädern

### Zusammenfassung

Im Bulletin werden titrimetrische Methoden zur Bestimmung von Cadmium, freier Natronlauge, Natriumcarbonat und Gesamtcyanid beschrieben. Das freie Cyanid kann aus dem Gesamtcyanid und dem Cd-Gehalt berechnet werden.

### Geräte und Zubehör

- Titrino oder Titrande mit Dosino oder Dosimat
- Magnet-Schwenkrührer
- Wechseleinheiten
- Photometer (610 nm) oder  
Cu-ISE 6.0431.140 mit Ag/AgCl-Bezugselektrode 6.0726.107 (KCl 3 mol/L) und  
Elektrodenkabel 6.2106.020
- Kombinierte pH-Glaselektrode 6.0255.100 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
- Ag-Titrode mit Ag<sub>2</sub>S-Überzug 6.0430.100

### Reagenzien

Diese sind unter den einzelnen Analysen aufgeführt.

### 1. Bestimmung von Cadmium

#### 1.1. Mittels photometrischer Titration (Photometer)

##### Reagenzien:

- $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $w(\text{Formaldehyd}) = 30\%$
- Pufferlösung pH = 10:  
114 mL  $w(\text{NH}_3) = 25\%$  und 14 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf 200 mL aufgefüllt.
- Farbindikator:  
Je 100 mg Eriochromschwarz T und Vitamin C werden in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf 100 mL aufgefüllt.
- $w(\text{KCN}) = 6.5\%$

**Analyse:**

1.0 bis 2.0 mL Badprobe, die ca. 50 mg Cd enthalten sollen, werden im Becherglas mit 1 mL KCN, ca. 80 mL dest. H<sub>2</sub>O, 20 mL Pufferlösung pH = 10 und 0.25 mL Farbindikator versetzt. Langsam werden nun 4 mL Formaldehyd zugegeben, 1 min unter Rühren reagieren gelassen (um das Cd aus dem Cyanidkomplex freizusetzen) und anschliessend mit c(Na<sub>2</sub>EDTA) = 0.1 mol/L titriert. Photometer

**Berechnungen:**

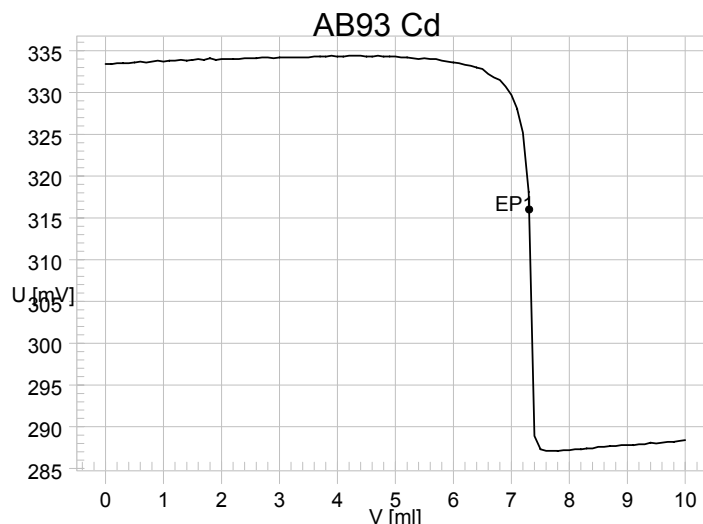
1 mL c(Na<sub>2</sub>EDTA) = 0.1 mol/L = 11.241 mg Cd  
 g/L Cd = EP1 \* C01 / C00  
 C00 = Probeneinmass in mL  
 C01 = 11.241

**Abbildungen:**

<pre>'pa 751 GPD Titrimo      05268  751.0011 date 2000-05-30    time 16:01    5 MET U                AB93 Cd parameters &gt;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               60 s   dos.element:        internal D0   meas.input:         1   temperature         25.0 °C</pre>	<pre>&gt;stop conditions   stop V:             abs.   stop V              10 ml   stop U              OFF mV   stop EP             9   filling rate        max. ml/min &gt;statistics   status:             OFF &gt;evaluation   EPC                 30 mV   EP recognition:     greatest   fix EP1 at U        OFF mV   pK/HNP:             OFF &gt;preselections   req.ident:          OFF   req.smpl size:      OFF   activate pulse:     OFF =====</pre>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**Abb. 1** Parameterreport Titrimo für Cd-Bestimmungen

```
'fr
751 GPD Titrimo      05268  751.0011
date 2000-05-30    time 16:01    5
U(init)            325 mV MET U    AB93 Cd
smpl size          2.0 ml
EP1                7.308 ml        316 mV
Cadmium            41.07 g/l
stop V reached
=====
```



**Abb. 2** Titrationskurve Cd photometrisch

**1.2. Mittels potentiometrischer Titration (Cu-ISE)**

**Reagenzien:**

- $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$ ,  $c = 0.1 \text{ mol/L}$  (Merck Nr. 105217)
- Pufferlösung  $\text{pH} = 10$ ; siehe unter 1.1
- $w(\text{HNO}_3) = 65\%$

**Analyse:**

***Im Abzug arbeiten, giftige HCN wird freigesetzt!!!***

In einen Kjeldahl-Kolben werden 5.0 mL Badprobe und ca. 10 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  eingemessen. Unter Umschwenken versetzt man vorsichtig mit  $\text{HNO}_3$ , bis die Lösung stark sauer reagiert. Man erhitzt und kocht über der Flamme, bis alles Cyanid zerstört und entfernt ist. Nach dem Abkühlen wird mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  in einen 50 mL Messkolben gespült, zur Marke aufgefüllt und gemischt.

10.0 ... 20.0 mL der behandelten Probelösung (entsprechend 1 ... 2 mL Originalbad) werden in ein Becherglas pipettiert und mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf ca. 40 mL ergänzt. Man fügt 5 mL Pufferlösung  $\text{pH} = 10$  und 1 mL  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$  zu und lässt unter Rühren 1 min reagieren. Anschliessend wird mit  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$  im MET-Modus des Titrators titriert. Cu-ISE.

**Berechnungen:**

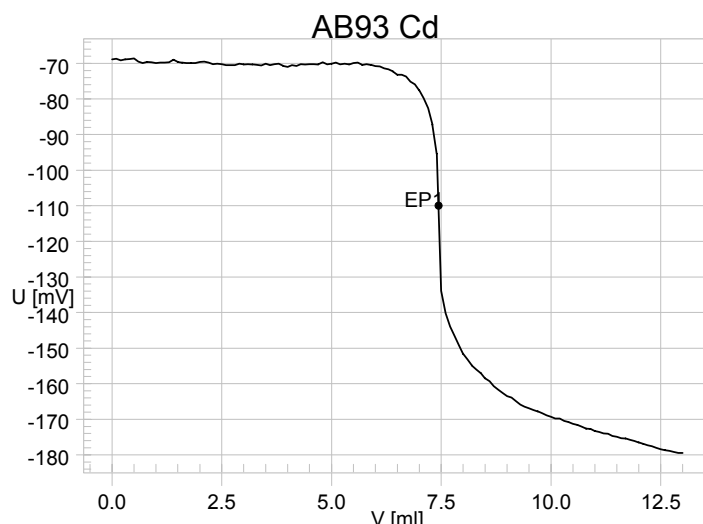
$1 \text{ mL } c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = 11.241 \text{ mg Cd}$   
 $\text{g/L Cd} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$

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

$\text{C01} = 11.241$

**Abbildungen:**

```
'fr
751 GPD Titrino          05268  751.0011
date 2000-05-31        time 09:38    2
U(init)                -67 mV MET U  AB93 Cd
smp1 size              2.0 ml
EP1                    7.438 ml      -110 mV
Cadmium                41.81 g/l
stop V reached
=====
```



**Abb. 3** Titrationskurve Cd potentiometrisch

## 2. Bestimmung von freier NaOH und Carbonat

### Reagenzien:

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

### Analyse:

In ein Becherglas gibt man ca. 50 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und 2.0 mL Badprobe. Nach Zugabe von 5 mL  $\text{BaCl}_2$  - Lösung titriert man mit  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$  bis kurz nach dem zweiten Endpunkt. Komb. pH-Glaselektrode.

### Berechnungen:

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

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

$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} / \text{C00}$

C00 = Probeneinmass in mL (2)

C01 = 40

C02 = 106

### Bemerkungen:

- Die Titration muss nach Erreichen des zweiten Endpunktes gestoppt werden, da sonst giftige HCN entstehen kann. Am besten arbeitet man im Abzug!

### Abbildungen:

<pre>'pa 751 GPD Titrino      05268  751.0011 date 2000-05-31    time 12:42    3 DET U              AB93 OH- parameters &gt;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>&gt;stop conditions   stop V:              abs.   stop V               6 ml   stop U               OFF mV   stop EP              9   filling rate         max. ml/min &gt;statistics   status:              OFF &gt;evaluation   EPC                  5   EP recognition:      2   fix EP1 at U        OFF mV   pK/HNP:              OFF &gt;preselections   req.ident:           OFF   req.smpl size:       OFF   activate pulse:      OFF -----</pre>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**Abb. 4** Parameterreport Titrino für NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

```
'fr
751 GPD Titrino      05268  751.0011
date 2000-05-31    time 12:42    3
U(init)             -309 mV DET U  AB93 OH-
smpl size            2.0 ml
EP1                  1.963 ml          -209 mV
EP2                  3.409 ml          -33 mV
NaOH                  39.26 g/l
Na2CO3                76.64 g/l
manual stop
-----
```

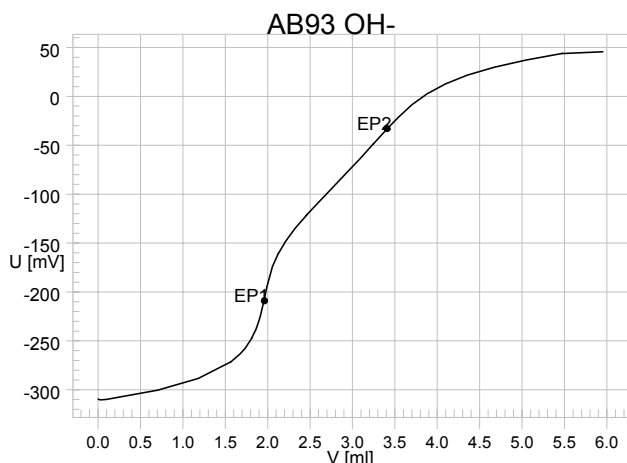


Abb. 5 Titrationskurve NaOH / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### 3. Bestimmung von Gesamtcyanid

**Reagenzien:**

- c(AgNO<sub>3</sub>) = 0.1 mol/L
- c(NaOH) = 2 mol/L
- w(Kaliumiodid) = 10%

**Analyse:**

In ein Becherglas gibt man ca. 50 mL dest. H<sub>2</sub>O und 2 mL NaOH. Dann versetzt man mit 1.0 mL Badprobe und 2 mL KI-Lösung und titriert mit c(AgNO<sub>3</sub>) = 0.1 mol/L. Ag-Titrode.

**Berechnungen:**

1 mL c(AgNO<sub>3</sub>) = 0.1 mol/L = 5.204 mg CN oder 9.802 mg NaCN oder 13.024 mg KCN

g/L „Cyanid“ = EP1 \* C01 / C00

C00 = Probeneimass in mL (1)

C01 = 5.204 oder 9.802 oder 13.024

**Abbildungen:**

<pre>'pa 751 GPD Titrimo      05268  751.0011 date 2000-05-31    time 13:15    5 DET U                AB93 CN- parameters &gt;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>&gt;stop conditions   stop V:              abs.   stop V               13 ml   stop U               OFF mV   stop EP              9   filling rate         max. ml/min &gt;statistics   status:              OFF &gt;evaluation   EPC                  5   EP recognition:      greatest   fix EP1 at U        OFF mV   pK/HNP:              OFF &gt;preselections   req.ident:           OFF   req.smpl size:       OFF   activate pulse:      OFF =====</pre>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Abb. 6 Parameterreport Titrimo für die Cyanidbestimmung

```

'fr
751 GPD Titrino           05268   751.0011
date 2000-05-31         time 13:15   5
U(init)                204 mV DET U   AB93 CN-
smp1 size              2.0 ml
EP1                    10.019 ml           20 mV
Cyanid                 13.03 g/l
stop V reached
    
```

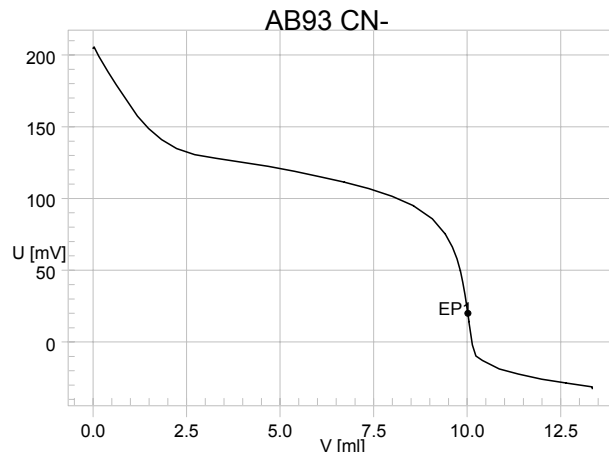


Abb. 7 Titrationskurve Gesamtcyanid

#### 4. Berechnung des freien Cyanids

Für dessen Berechnung muss vom Gesamtcyanid der Anteil des an das Cd gebundenen Cyanids abgezogen werden. Nach der Formel  $K_2Cd(CN)_4$  entspricht dies pro g Cd = 0.926 g CN

$$\text{Freies Cyanid; g/L CN} = (\text{g/L Gesamt-CN}) - (\text{g/L Cd} * 0.926)$$

#### Literatur

- Metrohm Application Bulletin Nr. 101
- Metrohm Ti Application Note No. T-22, T-23, T-24
- 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