
Application Bulletin

Von Interesse für: Metalle, Galvanik

A 10

Potentiometrische Analyse von Anodisierbädern

Zusammenfassung

Das Bulletin beschreibt potentiometrische Titrationsmethoden zur Kontrolle von schwefelsauren und chromsauren Anodisierbädern. Neben den Hauptkomponenten Aluminium, Schwefelsäure und Chromsäure werden auch Chlorid, Oxalsäure sowie Sulfat bestimmt.

Geräte

- SET/MET-Titrino 702, DMS-Titrino 716, GP-Titrino 736, GPD-Titrino 751 oder DMP-Titrino 785 oder Titroprocessor 726 oder 796 mit Dosino 700 oder Dosimat 685
- Magnetrührer 2.728.0040

Die benötigten Zubehörteile sind unter den einzelnen Bädern aufgeführt.

1. Schwefelsaures Anodisierbad

Zubehör

- Wechseleinheiten 6.3014.223 (für Natronlauge eventuell mit Reagenzflasche 6.1608.040 aus Polyethylen)
 - Kombinierte LL-pH-Glaselektrode 6.0222.100 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
 - Ag-Titrode 6.0430.100 mit Ag₂S-Überzug
 - Pt-Titrode 6.0431.100
-

Reagenzien

- Titriermittel: Natronlauge, c(NaOH) = 1 mol/L
- Titriermittel: Silbernitrat-Lösung, c(AgNO₃) = 0,1 mol/L
- Titriermittel: Kaliumpermanganat-Lösung, c(KMnO₄) = 0,02 mol/L (0,1 N)
- Schwefelsäure, w(H₂SO₄) = 10%
- Mangan(II)-sulfat-Monohydrat MnSO₄ * H₂O, p.a.

Analyse**a) Bestimmung von Schwefelsäure und Aluminium**

Ca. 50 mL dest. Wasser werden im Becherglas vorgelegt und 2,0 mL Badprobe zugegeben. Unter Verwendung der kombinierten pH-Glaselektrode titriert man mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ bis über den zweiten Äquivalenzpunkt.

Berechnung

Der erste Äquivalenzpunkt entspricht dem H_2SO_4 -Gehalt, die Differenz zwischen dem zweiten und ersten Äquivalenzpunkt dem Al^{3+} -Gehalt.

1 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ entspricht 49,04 mg H_2SO_4 bzw. 8,994 mg Al^{3+}

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\% \text{Al}^{3+} = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch bis zum ersten EP in mL

EP2 = Titrimittelverbrauch bis zum zweiten EP in mL

C00 = 2,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 49,04

C02 = 8,994

C03 = 0,1 (Umrechnungsfaktor für %)

b) Bestimmung von Chlorid

50,0 mL Badprobe werden im Becherglas mit ca. 50 mL dest. Wasser verdünnt und unter Verwendung der Ag-Titrode mit Ag_2S -Überzug mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ titriert.

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht 3,545 mg Cl^-

$$\% \text{Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 50,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 3,545

C02 = 0,1 (Umrechnungsfaktor für %)

c) Bestimmung von Oxalsäure

50,0 mL Badprobe werden im Becherglas mit 10 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ und ca. 0,5 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt und unter Verwendung der Pt-Titrode mit $c(\text{KMnO}_4) = 0,02$ mol/L titriert.

Berechnung

1 mL $c(\text{KMnO}_4) = 0,02$ mol/L entspricht 4,502 mg Oxalsäure

% Oxalsäure = $\text{EP1} \cdot \text{C01} \cdot \text{C02} / \text{C00}$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 50,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 4,502

C02 = 0,1 (Umrechnungsfaktor für %)

2. Chromsaures Anodisierbad

Zubehör

- Wechseleinheiten 6.3014.223
- Pt-Titrode 6.0431.100 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
- Ag-Titrode 6.0430.100 mit Ag_2S -Überzug
- W-Elektrodenstift 6.1248.050 mit Elektrodenschaft 6.1241.030 und Elektrodenkabel 6.2114.000 sowie Pt-Elektrodenstift 6.1248.000 mit Elektrodenschaft 6.1241.030 und Elektrodenkabel 6.2106.020

Reagenzien

- Titrimittel: Natriumthiosulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ mol/L
- Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$
- Kaliumiodid, p.a.
- Ethanol
- Titrimittel: Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,01$ mol/L
- Bariumchlorid-Lösung, $c(\text{BaCl}_2) = 0,05$ mol/L:
12,214 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in $c(\text{HCl}) = 0,1$ mol/L gelöst und auf 1 L aufgefüllt.
- Titrimittel: $c(\text{EGTA}) = 0,05$ mol/L:
19,02 g Ethylenglykol-bis-(2-aminoethyl)-tetraessigsäure werden in 250 mL $c(\text{NaOH}) = 1$ mol/L gelöst und nach dem Abkühlen mit dest. Wasser auf 1 L aufgefüllt.
- Pufferlösung pH = 10,5:
10 g NH_4Cl und 60 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 L aufgefüllt.
- Stark saurer Kationenaustauscher (z.B. Dowex 50)

Analyse**a) Bestimmung von Chromsäure**

10,0 mL Badprobe werden in einen 100-mL-Messkolben pipettiert, mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt und gut gemischt. 2,0 mL dieser Verdünnung (entsprechend 0,2 mL Originalprobe) pipettiert man in ein Becherglas und versetzt mit 40 mL dest. Wasser, 1 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ und ca. 1 g Kaliumiodid. Anschließend wird unter Verwendung der Pt-Titrode mit $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ titriert.

Berechnung

1 mL $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht 3,333 mg CrO_3

$$\% \text{CrO}_3 = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 0,2 (eingesetztes Probenvolumen in mL Originalprobe)

C01 = 3,333

C02 = 0,1 (Umrechnungsfaktor für %)

b) Bestimmung von Chlorid

5,0 mL Badprobe werden in ein Becherglas pipettiert. Man versetzt mit je 20 mL dest. Wasser und Ethanol, gibt 1 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu und kocht während 5 min, um sämtliches Cr(VI) zu Cr(III) zu reduzieren (im Abzug arbeiten!). Nach dem Abkühlen wird unter Verwendung der Ag-Titrode mit Ag_2S -Überzug mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ titriert.

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ entspricht 0,355 mg Cl^- bzw. 0,5844 mg NaCl

$$\text{mg/L Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\text{mg/L NaCl} = \text{EP1} * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 5,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 0,355

C02 = 0,5844

C03 = 1000 (Umrechnungsfaktor in mL/L)

c) Bestimmung von Sulfat

1,0 mL Badprobe wird in ein Becherglas pipettiert. Man versetzt mit je 20 mL dest. Wasser und Ethanol, gibt 1 mL konz. HCl zu und kocht während 5 min, um sämtliches Cr(VI) zu Cr(III) zu reduzieren (im Abzug arbeiten!). Nach dem Abkühlen perkoliert man durch eine Kationenaustauschersäule in einen 100-mL-Messkolben, spült gut mit dest. Wasser nach, füllt zur Marke auf und mischt.

20 ... 50 mL der vorbereiteten Badlösung (entsprechend 0,2 ... 0,5 mL Originalprobe) werden in ein Becherglas pipettiert und mit 5,00 mL $c(\text{BaCl}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ versetzt. Unter Rühren lässt man die Mischung 3 min reagieren. Dann gibt man 10 mL Pufferlösung $\text{pH} = 10,5$ zu und titriert den Ba^{2+} -Überschuss unter Verwendung der W- und Pt-Elektrode mit $c(\text{EGTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ zurück (MET-Modus).

Berechnung

1 mL $c(\text{EGTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ entspricht 4,803 mg SO_4^{2-} bzw. 4,904 mg H_2SO_4

$$\text{g/L SO}_4^{2-} = (\text{C30} - \text{EP1}) * \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{g/L H}_2\text{SO}_4 = (\text{C30} - \text{EP1}) * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 0,2 ... 0,5 (eingesetztes Probenvolumen in mL Originalprobe)

C01 = 4,803

C02 = 4,904

C30 = 5,00 [zugesetztes Volumen an $c(\text{BaCl}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ in mL]

Literatur

- Metrohm Application Bulletin Nr. 130
Potentiometrisch indizierte Chloridtitrationen
Metrohm AG, Herisau.
- Metrohm Application Bulletin Nr. 140
Instrumentelle Sulfatbestimmung
Metrohm AG, Herisau.
- P. W. Wild
Moderne Analysen für die Galvanotechnik
Eugen Leuze Verlag, Saulgau, 1972.

Abbildungen

```
'fr
785 DMP Titrimo           02287  785.0010
user                      th
date 2000-02-07         time 16:32      5
card label:             785
U(init)                 322 mV MET U      AB89 a
smp1 size                2.00 ml
EP1                      4.203 ml          222 mV
EP2                      6.995 ml          19 mV
EP3                      8.684 ml         -218 mV
H2SO4                   10.31 %
Al                       1.26 %
stop V reached
=====
```

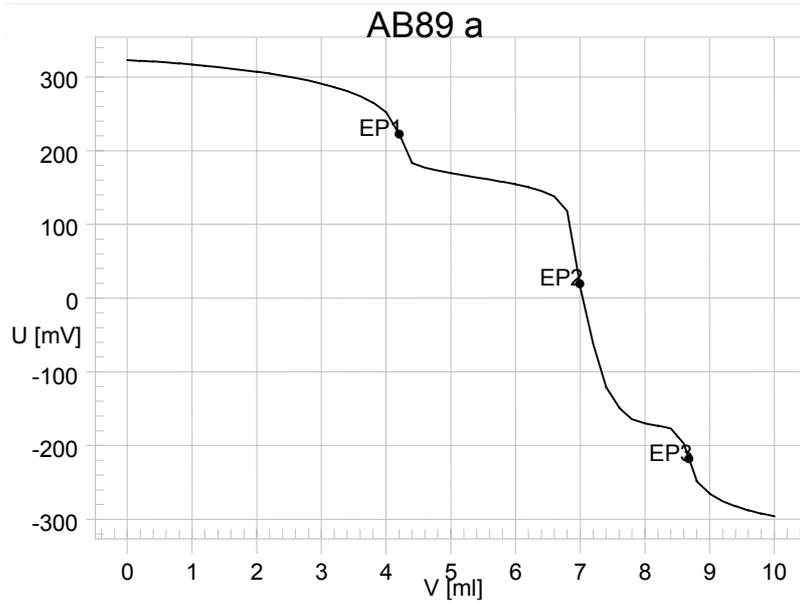


Abb. 1: Resultatblock und Titrationskurve für die Bestimmung von Schwefelsäure und Aluminium in einem schwefelsauren Anodisierbad.

```
'pa
785 DMP Titrimo          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 09:29      6
MET U                   AB89 c
parameters
>titration parameters
V step                  0.1 ml
dos.rate                max. ml/min
signal drift           40 mV/min
equilibr.time          28 s
start V:               OFF
pause                  30 s
meas.input:            1
temperature             25.0 °C
>stop conditions
stop V:                abs.
stop V                  3 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
limit smpl size:       OFF
activate pulse:         OFF
=====
```

Abb. 2: Parametereinstellungen für die Oxalsäurebestimmung.

```
'fr
785 DMP Titrimo          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 09:29      6
card label:             785
U(init)                 -134 mV MET U    AB89 c
smpl size               50.0 ml
EP1                     1.762 ml          -563 mV
Oxalic a                 0.0159 %
stop V reached
=====
```

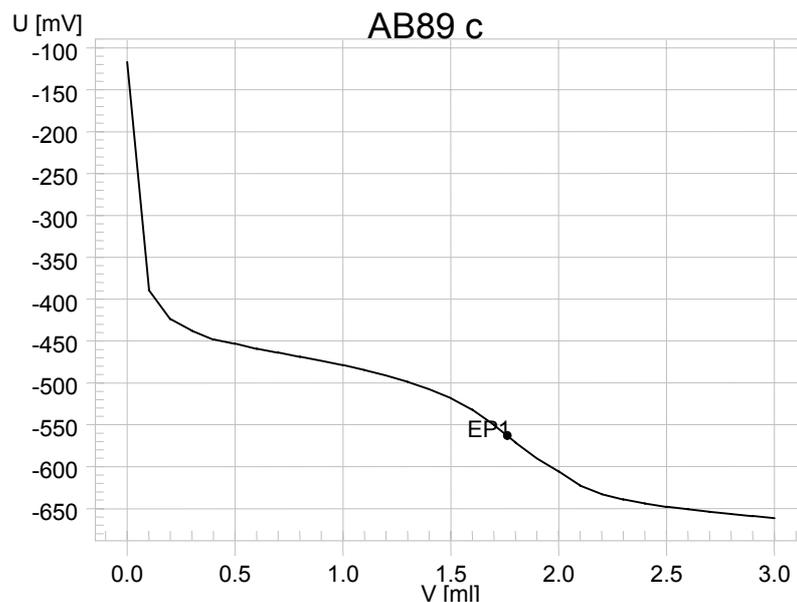


Abb. 3: Resultatblock und Titrationskurve für die Bestimmung von Oxalsäure in einem schwefelsauren Anodisierbad.

```

'pa
785 DMP Titrino          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 11:46    13
MET U                   AB89 A
parameters
>titration parameters
V step                  0.1 ml
dos.rate                max. ml/min
signal drift           30 mV/min
equilibr.time         32 s
start V:               OFF
pause                  0 s
meas.input:            1
temperature            25.0 °C
>stop conditions
stop V:                abs.
stop V                 11 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
limit smpl size:       OFF
activate pulse:        OFF
=====
    
```

Abb. 4: Parametereinstellungen für die Chromsäurebestimmung.

```

'fr
785 DMP Titrino          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 11:46    13
card label:            785
U(init)                9 mV MET U     AB89 A
smpl size               0.20 ml
EP1                     8.883 ml      159 mV
CrO3                    14.80 %
stop V reached
=====
    
```

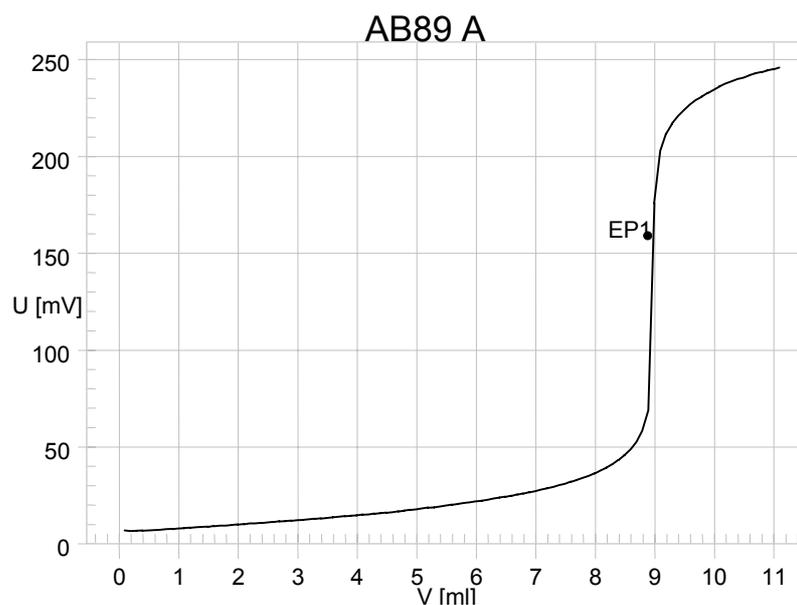


Abb. 5: Resultatblock und Titrationskurve für die Bestimmung von Chromsäure in einem chromsauren Anodisierbad.

```
'pa
785 DMP Titrimo           02287   785.0010
user                       th
date 2000-02-09          time 14:29       7
MET U                      AB89 C
parameters
>titration parameters
  V step                    0.05 ml
  dos.rate                  max. ml/min
  signal drift              50 mV/min
  equilibr.time             26 s
  start V:                  OFF
  pause                     30 s
  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                       10 mV
  EP recognition:          greatest
  fix EP1 at U             OFF mV
  pK/HNP:                  OFF
>preselections
  req.ident:                OFF
  req.smpl size:           OFF
  limit smpl size:         OFF
  activate pulse:          OFF
=====
```

Abb. 6: Parametereinstellungen für die Sulfatbestimmung.

```
'fr
785 DMP Titrimo           02287   785.0010
user                       th
date 2000-02-09          time 14:29       7
card label:               785
U(init)                   380 mV MET U     AB89 C
smpl size                 0.2 ml
EP1                       4.846 ml         397 mV
SO4 2-                    9.99 g/l
H2SO4                     10.20 g/l
stop V reached
=====
```

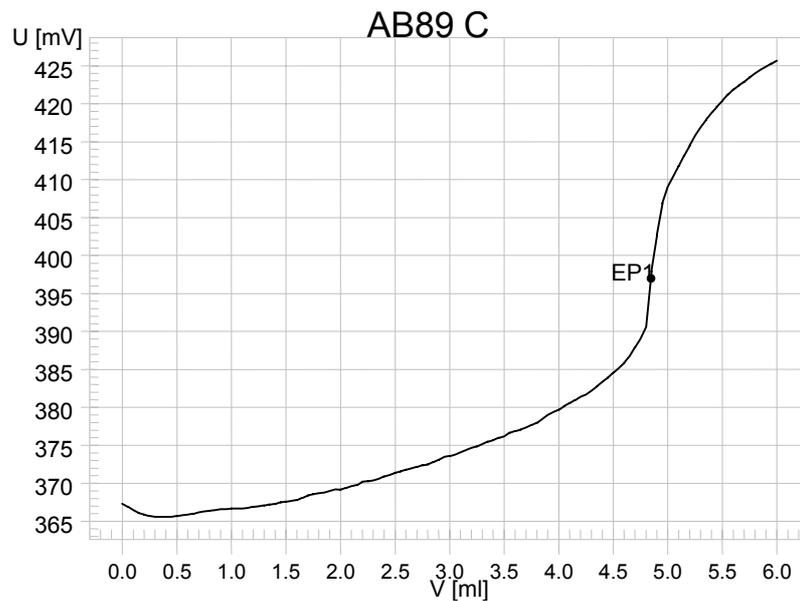


Abb. 7: Resultatblock und Titrationskurve für die Bestimmung von Sulfat in einem chromsauren Anodisierbad.