## РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДЬ-НИКЕЛЬ И НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН

**В.В. Афонина, О.П. Иванова, Л.В. Шишкина** 390027, ул. Новая 51В, г. Рязань, Россия, ОАО «РЗМКП»

Разработаны новые методики анализов медно-никелевых и никель-молибденовых электролитов на все компоненты и анализов сплавов на процентное содержание легирующих компонентов.

New methods of analyses of the copper-nickel and nickel-molybdenum electrolytes for all components as well as analyses of the alloys for percentage of alloying ingredients are developed.

Новыми видами гальванопокрытий, разрабатываемыми применительно к магнитоуправляемым контактам, являются электрохимические сплавы медь-никель и никель-молибден. Электролиты для осаждения сплавов медь-никель и никель-молибден имеют сложный многокомпонентный состав. В процессе эксплуатации электролитов происходит изменение концентраций компонентов и составов сплавов.

Для поддержания качества покрытия, единообразия внешнего вида, сохранения структуры и свойств покрытия необходимо выдерживание в заданных пределах состава сплава и компонентов электролитов.

Для получения сплава медь-никель используется пирофосфатный электролит, в состав которого входит медь сернокислая, никель сернокислый, калий-натрий виннокислый и пирофосфат калия.

Определение никеля основано на образовании малодиссоциированного комплексного соединения с трилоном Б (соль динатриевая этилендиамин тетрауксусной кислоты) или комплексон ///.

Никель замещает ион водорода в карбоксильных группах и связывается координационно с атомами азота. Эквивалентную точку титрования определяют с помощью индикатора мурексида. В точке эквивалентности раствор меняет окраску на сиреневую. Титрование проводят в щелочной среде, используется буферный раствор I (рН 9,5 – 10).

Определение меди основано на восстановлении меди (//) в медь (/) йодистым калием в кислой среде. При добавлении йодида калия (КЈ) в раствор выпадает осадок белого цвета, и выделяется йод ( $J_2$ ).

$$2 \ Cu^{2^+} + 4 \ J^- = 2 \ CuJ + J_2$$
 белый осадок

Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия  $(Na_2S_2O_3)$  в присутствии индикатора (крахмала).

Для определения калия-натрия виннокислого (KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>\*4H<sub>2</sub>O) используется метод

перманганатометрии; в качестве окислителя применяют раствор марганцевокислого калия. Окисление проводят в слабокислой среде. Марганец  $^{7+}$ , входящий в состав  $KMnO_4$ , восстанавливается в катионы  $Mn^{4+}$ , выпадает бурый осадок в виде  $MnO_2$ .

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2 H_2O$$

Перманганат калия берется в избытке. Избыток  $MnO_4$  титруют тиосульфатом натрия в присутствии индикатора (крахмала) с добавлением 10% раствора KJ.

$$10 \text{ KJ} + 2 \text{ KMnO}_4 + 8 \text{ H}_2 \text{SO}_4 = 6 \text{ K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{ MnO}_4 + 5 \text{ J}_2 + 8 \text{ H}_2 \text{O}$$

Определение иона пирофосфата основано на титровании его соляной кислотой в присутствии смешанного индикатора (метилового оранжевого и метилового синего в соотношении 10:7).

Для получения сплава никель-молибден используется электролит, в состав которого входит натрий молибденовокислый, никель сернокислый, никель хлористый, калий лимоннокислый.

Определение молибдена фотоэлектроколориметрическое. Метод основан на измерении ослабления светового потока  $(L_0)$  при прохождении через исследуемый и стандартный растворы, вследствие избирательного поглощения (абсорбции) световой энергии определяемым веществом. Прошедший через раствор световой поток имеет интенсивность  $L < L_0$ , воспринимается фотоэлементом, в котором световая энергия преобразуется в электрическую. Возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи чувствительного гальванометра. То есть сила электрического тока, возникающая при действии светового потока на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Сущность метода состоит в следующем: определяемый компонент (молибден) при помощи химической реакции переводят в окрашенное соединение, после чего измеряют интенсивность окраски полученного раствора.

Зависимость оптической плотности от концентрации молибдена в растворе выражают графически; на оси абсцисс при этом откладывают значение концентраций, на оси ординат — соответствующую величину оптической плотности раствора.

Для построения графика зависимости оптической плотности от концентрации молибдена с помощью растворения точной навески металлического молибдена в соответствующем растворителе приготовляют стандартные растворы, содержащие то же соединение в известной концентрации, и затем разбавляют его в мерной колбе до определенного объема. С помощью фотоколориметра измеряют оптическую плотность приготовленных стандартных растворов. На основании полученных результатов строят график зависимости оптической плотности от концентрации молибдена (рис. 1).

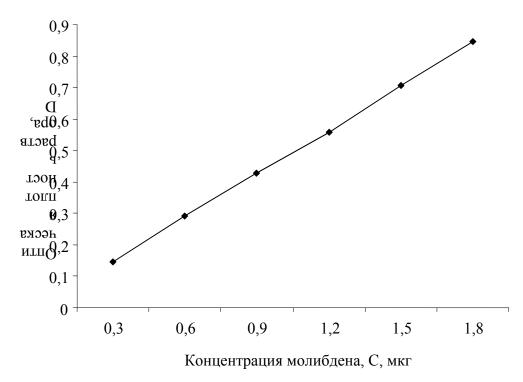


Рис. 1. График зависимости оптической плотности раствора от концентрации молибдена

Молибден образует с роданидом аммония комплексное соединение, окрашенное в желто-оранжевый цвет. Интенсивность окраски измеряют на фотоколориметре с синим светофильтром (460 нм) в кювете с толщиной слоя 50 мм. В качестве восстановителя молибдена применяют тиомочевину, в качестве катализатора — сульфат меди. Содержание молибдена определяют по калибровочному графику зависимости оптической плотности от концентрации молибдена в растворе (рис. 1).

Суммарное содержание никеля определяют трилонометрическим методом в присутствии индикатора – мурексида.

Определение калия лимоннокислого основано на взаимодействии кальция с цитратом с образованием труднорастворимого в воде осадка цитрата кальция  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ .

$$3 \text{ CaCl }_2 + 2 \text{ K}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7 = \text{Ca}_3 (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7)_2 + 6 \text{ KCl}$$

белый осадок

Осадок переводится в раствор соляной кислотой.

$$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + HCl = CaCl_2 + H_3C_6H_5O_7 + H_2O$$

Далее кальций определяют комплексонометрическим методом – титрованием трилоном Б при рН 10 -11 с индикатором эриохромом черным Т. Полученный кальций пересчитывают на калий лимоннокислый трехзамещенный.

Для определения состава сплавов Cu-Ni и Ni-Mo производится осаждение сплавов на образцы в заданном режиме и в электролите заданного состава. Анализ сплавов производят растворением навески в азотной кислоте 1:1 с последующим определением никеля комплексонометрическим методом.