ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 76, № 7, с. 660–668

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.242.6

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА(II, IV) В ЭЛЕКТРОЛИТАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Sn, Cu–Sn, Ni–Sn

© 2021 г. А. А. Кудако[a], М. Г. Галуза[b, *], Т. Н. Воробьева[a, b]

[a] *Белорусский государственный университет, химический факультет ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Республика Беларусь*

[b] *Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем" ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Республика Беларусь*

**e-mail: haluzamg@gmail.com*

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.
После доработки 31.01.2021 г.
Принята к публикации 19.02.2021 г.

Разработана методика раздельного определения содержания Sn(II) и Sn(IV) в диапазоне 0.05–0.25 М в кислых водных и этиленгликолевых растворах в присутствии Ni(II), Cu(II), F^-, ПАВ (ОС-20), лимонной или щавелевой кислот. Использовано прямое иодатометрическое титрование Sn(II) до и после восстановления Sn(IV) алюминием. Методика применима при анализе электролитов для осаждения олова и сплавов Ni–Sn и Cu–Sn и позволяет отслеживать изменение концентраций Sn(II и IV) в результате окислительно-восстановительных процессов в электролитах и гидролиза соединений олова. Мешающее влияние меди заключается во взаимодействии Cu(II) со Sn(II) и Al с образованием ионов Cu(I), реагирующих с иодат-ионами и устраняется введением щавелевой кислоты. Относительная погрешность определения концентрации олова в отсутствие ионов меди(II) и при наличии других компонентов не превышает 2.2%, а в присутствии Cu(II) – 4.3%.

Ключевые слова: олово, никель, медь, титриметрия, иодатометрия, водный электролит, этиленгликолевый электролит.

DOI: 10.31857/S0044450221070082

Покрытия различных изделий электрохимически осажденным оловом и сплавами Ni–Sn и Cu–Sn обладают такими ценными свойствами, как коррозионная устойчивость и способность к пайке, благодаря которым они широко применяются в электронике и электротехнике, а также в качестве защитно-декоративных покрытий [1–5]. Для осаждения сплавов обычно используют водные электролиты, содержащие помимо солей двухвалентных металлов (хлориды или сульфаты) дополнительные компоненты: различные лиганды, ПАВ, антиоксиданты, стабилизаторы, регуляторы pH, блескообразователи и т.д. [6]. Такие добавки необходимы для регулирования электродных потенциалов металлов и соотношения металлов в сплавах, управления структурой покрытий, замедления окисления Sn(II) растворенным кислородом и другими компонентами растворов (например, ионами Cu(II)), подавления гидролиза соединений Sn(II и IV). Продукты окисления и гидролиза соединений олова(II) ухудшают качество покрытий и делают электролит непригодным для дальнейшей эксплуатации. Для замедления этих нежелательных процессов рекомендуются неводные, в частности гликолевые, электролиты, в том числе на основе соединений олова(IV), что позволяет осаждать покрытия из более стабильных растворов с меньшим числом добавок [7–10].

По мере эксплуатации электролитов, несмотря на наличие стабилизирующих добавок, содержание соединений Sn(II и IV) изменяется в результате окислительно-восстановительных процессов на электродах и в объеме электролитов, а также гидролиза соединений олова. Эти изменения негативно влияют на скорость осаждения, выход металлов по току, качество покрытий. Для контроля состава электролитов необходимы надежные методы раздельного определения содержания Sn(II и IV) в растворах при их совместном присутствии, а также при наличии ионов никеля и меди и распространенных добавок: фторидов, ПАВ, лимонной или щавелевой кислот.

Известен ряд методов определения олова [11], однако многие из них обладают существенными

недостатками. Так, высокоточные и весьма чувствительные инструментальные методы анализа – атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный – не позволяют раздельно определять олово в разной степени окисления. Молекулярно-абсорбционный анализ с такими широко используемыми органическими реагентами, как фенилфлуорон или его производные, пирокатехиновый фиолетовый, гематоксилин, позволяет определять четырехвалентное олово, поскольку последнее, в отличие от олова(II), образует с указанными веществами окрашенные комплексы [12–14]. Однако эти реагенты неселективны, поскольку связывают также ионы других многовалентных металлов, например Fe, Ti, Al, Sb, с образованием окрашенных соединений. Избавиться от мешающего влияния посторонних ионов можно путем их маскирования или предварительного отделения самого олова с последующим его определением соответствующими методами. Для повышения чувствительности фотометрического анализа требуется создание определенной среды: значение pH должно лежать в конкретном диапазоне, посторонние анионы в растворе должны отсутствовать. В частности, фторид-ионы, которые присутствуют в широко используемых фторидно-хлоридных электролитах осаждения сплава Ni–Sn, занижают концентрацию олова при его фотометрическом определении с фенилфлуороном [11]. К заниженным результатам приводит также наличие в растворе комплексона III, щавелевой, винной и лимонной кислот.

Раздельное определение Sn(II и IV), казалось бы, можно осуществить полярографическим методом [15–17]. Однако методики анализа, позволяющие улучшить разрешение полярографических волн или пиков ступенчатого восстановления олова ($Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+} \rightarrow Sn^{0}$), требуют устранения мешающего влияния кислорода, а также наличия определенного фона, которому не всегда удовлетворяет состав анализируемого электролита.

Подчеркнем, что методики определения олова с использованием указанных выше физико-химических методов разработаны в основном для анализа руд и минералов, металлов, их сплавов, горных пород и т.д. и не предусматривают изначальное нахождение аналита в растворе. Ни один из перечисленных методов не позволяет обнаружить и определить олово в составе коллоидной фазы, накапливающейся в Sn(II)-содержащих электролитах в результате гидролиза.

Достаточно простым и нашедшим применение методом определения содержания олова является окислительно-восстановительное титрование. В качестве окислителя при анализе электролитов осаждения олова и его сплавов часто используют иод [18]. Для определения содержания олова(IV) его предварительно восстанавливают Fe, Ni, Al, Pb, Sb или Zn до Sn(II) и титруют полученный раствор. Окислительно-восстановительное титрование обладает важным преимуществом – позволяет косвенно определить содержание коллоидного олова [19].

Несмотря на частое использование иода как окислителя, иодометрия характеризуется рядом недостатков, которые могут быть источниками погрешностей при анализе [20]. Во-первых, иод легко улетучивается из растворов, хотя летучесть снижают введением избытка иодида, в результате чего образуются трииодид-ионы. Во-вторых, иодид-ионы окисляются кислородом воздуха. Данный процесс ускоряется под действием солнечного света, поэтому титрование нельзя проводить на прямом свету, а растворы, содержащие иодид-ионы, следует хранить в темной посуде. В-третьих, основной индикатор в иодометрии – раствор крахмала – нельзя применять для обнаружения иода в сильнокислых средах, которые обычно используются в водных электролитах с целью подавления гидролиза солей олова. Причина этого – гидролиз крахмала в сильнокислой среде, в результате чего вместо характерного для адсорбционного комплекса иода с крахмалом синего цвета в точке эквивалентности раствор приобретает фиолетовую или бурую окраску.

Другой окислитель – иодат калия – лишен указанных недостатков. Его растворы стабильны и могут храниться длительное время. При использовании иодата калия в окислительно-восстановительном титровании конец реакции зависит от кислотности среды [20]. В слабокислой среде продуктом восстановления иодата является иод, который появляется вследствие окисления титрантом промежуточно образующихся иодид-ионов:

$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O, \quad (1)$$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O. \quad (2)$$

В данных условиях для обнаружения иода можно использовать крахмал. В сильнокислой среде (при введении в раствор избытка соляной кислоты) выделившийся иод окисляется иодатом до хлорида иода ICl:

$$IO_3^- + 2I_2 + 6H^+ \rightarrow 5I^+ + 3H_2O. \quad (3)$$

Для этого случая суммарная реакция восстановления иодата описывается следующим уравнением:

$$IO_3^- + 6H^+ + Cl^- + 4e \rightarrow ICl + 3H_2O. \quad (4)$$

ICl, в отличие от I_2, бесцветен, поэтому конец титрования можно определить по исчезновению бурой окраски иода в растворе. Следует отметить, что реакция (4) не протекает в присутствии суль-

фатов. Таким образом, иодатометрию можно с успехом использовать для анализа как слабо-, так и сильнокислых водных электролитов.

Отметим, что в литературе не описаны методики определения олова в неводных электролитах, что обусловливает актуальность задачи разработки методики анализа неводных оловосодержащих растворов.

Цель исследования – разработать методику раздельного определения содержания Sn(II и IV) в водных и этиленгликолевых растворах в присутствии Ni(II), Cu(II), F^-, ПАВ (ОС-20), лимонной или щавелевой кислот с использованием иодатометрического титрования, что важно для анализа электролитов, применяемых в гальванотехнике для осаждения олова и его сплавов с никелем или медью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Дигидрат хлорида олова(II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ марки ч. д. а. (более 98%); пентагидрат хлорида олова(IV) $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ч. (более 98%); фторид аммония NH_4F о.с.ч. (более 99%); гексагидрат хлорида никеля(II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ч. (более 98%); дигидрат хлорида меди(II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ч. (более 98%); моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ марки “пищ.” (99.9 мас. % основного вещества); дигидрат щавелевой кислоты $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ч. (более 98%); препарат ОС-20 синтетический (ПАВ); иодат калия KIO_3 ч. д. а. (более 99%); гранулированный алюминий марки ч. (более 98%); этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$ ч. (99.8 мас. % основного вещества); дистиллированная вода; 36%-ная соляная кислота ч. д. а.

Оборудование. Аналитические весы Pioneer PA214C (точность $\pm 10^{-4}$ г); мерные колбы емк. 50 мл (точность ±0.12 мл) и 1000 мл (точность ±0.8 мл); пипетки объемом 5 мл (точность ±0.02 мл); бюретка объемом 25 мл (точность ±0.1 мл).

Приготовление растворов для анализа. Готовили растворы с концентрацией Sn(II) или Sn(IV) не менее 0.05 М, близкой к концентрации реальных электролитов для осаждения олова и его сплавов, используемых в гальванотехнике [1, 5, 6, 8–10, 21, 22]. При меньшей концентрации погрешность определения возрастает из-за нечеткого изменения окраски иода вблизи конечной точки титрования даже при использовании раствора титранта с концентрацией, по порядку величины соответствующей анализируемому раствору. Составы приготовленных для анализа электролитов представлены в табл. 1.

Взвешенную на аналитических весах навеску кристаллогидрата $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в небольшом количестве 36%-ной HCl, полученный раствор количественно переносили в мерную

Таблица 1. Состав анализируемых растворов

Номер раствора	Состав (концентрация, М)
	Растворитель – вода
1	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05)
2	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10)
3	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.20)
4	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.05)
5	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.10)
6	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10); NH_4F (0.71)
7	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.05); NH_4F (0.71)
8	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05); ОС-20 (1.0 г/дм^3)
9	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.42); NH_4F (0.71)
10	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.05); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.42); NH_4F (0.71)
11	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.01); $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (0.05)
12	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10); $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (0.10)
13	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.25); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05); $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (0.25)
14	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.05); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.01); $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (0.30)
15	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.10); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10); $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (0.40)
16	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.25); $CuCl_2 \cdot H_2O$ (0.05) $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (0.60)
	Растворитель – этиленгликоль
17	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05)
18	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10)
19	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.20)
20	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.05)
21	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.10)
22	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05); $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (0.35)
23	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.05); $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (0.35)
24	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.42)
25	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.05); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.42)
26	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.01)
27	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.10)
28	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.25); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05)

колбу емк. 50 мл и доводили до метки подкисленной дистиллированной водой или этиленгликолем (**ЭГ**). При приготовлении водного электролита на основе $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ поступали так же, а в случае этиленгликолевого раствора $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ растворяли непосредственно в ЭГ.

В ряд растворов при их приготовлении помимо соединений Sn(II и IV) вводили дополнительные компоненты. Например, в электролиты для осаждения сплавов Ni–Sn вводили $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, NH_4F, препарат ОС-20, а также лимонную кислоту, стабилизирующую, по нашим данным, гликолевый электролит для осаждения покрытий Ni–Sn.

В электролиты для осаждения сплавов Cu–Sn добавляли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и щавелевую кислоту, моделируя электролиты бронзирования, применяемые в промышленности [23]. При приготовлении модельных растворов для определения Sn(II) в присутствии Cu(II) в водной среде к раствору щавелевой кислоты с концентрацией, примерно равной предполагаемой молярной концентрации $SnCl_2$, приливали раствор $SnCl_2$, предварительно растворенного в 36%-ной HCl, а затем вводили раствор $CuCl_2$. Добавление щавелевой кислоты способствовало связыванию ионов Sn(II) в смешанный хлоридно-оксалатный комплекс и тем самым предотвращало их участие в восстановлении ионов Cu(II) в процессе эксплуатации и анализа электролита. Известно, что реакция взаимодействия Sn(II) и Cu(II) протекает в водных растворах в отсутствие лигандов согласно уравнению реакции

$$Sn^{2+} + 2Cu^{2+} = Sn^{4+} + 2Cu^{+} \quad (5)$$

и приводит к образованию нерастворимых в воде, но растворимых в кислотах солей Cu(I) [11].

Раствор титранта (KIO_3) готовили в мерной колбе емк. 1000 мл растворением точной навески иодата калия в дистиллированной воде.

Определение олова(II). Пипеткой отбирали 5 мл анализируемого раствора, добавляли 5 мл 36%-ной HCl и титровали 0.05 М раствором KIO_3. В ходе титрования вначале происходит выделение иода в соответствии с реакциями (1) и (2), и раствор приобретает коричневую окраску. Далее при добавлении раствора KIO_3 по каплям анализируемый раствор постепенно становится более светлым и в конечной точке титрования окраска иода исчезает, что указывает на образование бесцветного ICl по реакции (3). Суммарное уравнение титриметрической реакции:

$$\begin{gathered} KIO_3 + 2SnCl_2 + 6HCl \rightarrow \\ \rightarrow ICl + 2SnCl_4 + KCl + 3H_2O. \end{gathered} \quad (6)$$

Обычно для определения конечной точки титрования после того как в анализируемом растворе появляется I_2 к нему добавляют неполярный растворитель (например, четыреххлористый углерод или хлороформ), который окрашивается иодом в фиолетовый цвет [20, с. 542]. В конечной точке титрования фиолетовая окраска исчезает. В данной работе указанные растворители не применяли, поскольку исчезновение окраски иода достаточно четко фиксируется визуально, особенно при наличии окрашенных ионов Ni(II) или Cu(II). В этом случае анализируемый раствор в точке эквивалентности приобретает светло-зеленую окраску, характерную для растворов хлоридов никеля и меди. В отсутствие этих ионов анализируемый раствор в конечной точке титрования приобретает устойчивую желтую окраску.

Определение олова(IV). Отбирали 5 мл анализируемого раствора, приливали 10 мл 36%-ной HCl и добавляли гранулированный алюминий для восстановления четырехвалентного олова до двухвалентного. Количество введенного алюминия для анализа растворов с концентрацией соли Sn(IV) 0.05 и 0.10 М составляло 0.5 и 1.0 г соответственно. Избыток алюминия необходим в связи с его расходом на восстановление не только Sn(IV), но и ионов водорода. Раствор подогревали до полного растворения алюминия, затем охлаждали до комнатной температуры и анализировали. Этиленгликолевые растворы, содержащие 0.10–0.20 моль/л Sn(IV), предварительно разбавляли дистиллированной водой в два раза для снижения их вязкости.

Молярную концентрацию Sn(II) рассчитывали по формуле

$$c\left(Sn^{2+}\right) = \frac{c\left(KIO_3\right)V\left(KIO_3\right)}{V\left(Sn^{2+}\right)} \times 2, \quad (7)$$

где $V(Sn^{2+})$ – объем отобранной для анализа аликвоты, л; $c(KIO_3)$ – концентрация титранта, М; $V(KIO_3)$ – объем раствора титранта к моменту достижения конечной точки титрования, л. Множитель 2 введен с учетом электрохимических эквивалентов реагирующих веществ в соответствии с реакцией (6).

Концентрацию Sn(IV) в растворах, содержащих Sn(II), рассчитывали как разность между значениями, полученными до и после восстановления.

Судя по полученным результатам иодатометрического титрования, наличие фторид-ионов, ОС-20, ионов никеля(II) и лимонной кислоты (при анализе ЭГ растворов) в электролитах не мешает определению Sn(II и IV). В присутствии ионов меди(II) в объеме электролита происходит частичное окисление Sn(II) до Sn(IV) и частичное восстановление Cu(II) до Cu(I) согласно реакции (5). Кроме того, образующиеся ионы Cu(I) участвуют в окислительно-восстановительном титровании. В связи с этим методику определения олова(II) и

олова(IV) в присутствии ионов меди(II) пришлось модифицировать.

Определение олова(II) в присутствии меди(II). Использовали водные щавелевокислые растворы, в которых, как описано выше, олово(II) связывается в комплекс и практически не восстанавливает медь(II). В случае ЭГ растворов добавка щавелевой кислоты не требовалась, поскольку, учитывая данные работ [7, 24], ЭГ может выступать в роли лиганда, связывая двухвалентное олово в комплексное соединение.

Определение олова(IV) в присутствии меди(II). В водные растворы вводили щавелевую кислоту в избытке, достаточном для образования не только оксалатного комплекса олова(IV), но и малорастворимого оксалата меди(II) [25]. Последний осаждался и после отделения от маточного раствора центрифугированием не мешал определению олова. Концентрацию щавелевой кислоты подбирали таким образом, чтобы она примерно в два раза превышала суммарную концентрацию Sn(IV) и Cu(II) в растворе. Исключение составлял раствор, содержащий 0.05 моль/л хлорида олова(IV) и 0.01 моль/л хлорида меди(II), когда для образования малорастворимого оксалата меди(II) необходим был пятикратный избыток щавелевой кислоты. При восстановлении Sn(IV) до Sn(II) использовали избыток алюминия и 36%-ной HCl по сравнению с растворами в отсутствие ионов Cu(II) (табл. 2).

Каждый приготовленный раствор анализировали не менее пяти раз. По полученным экспериментальным данным рассчитывали среднее значение, доверительный интервал среднего значения (P = 0.95), относительное стандартное отклонение s_r и относительную погрешность среднего арифметического значения концентрации $\varepsilon_{отн}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения Sn(II и IV) в свежеприготовленных водных (№№ 1–16 в табл. 1) и ЭГ растворах (№№ 17–28 в табл. 1) представлены в табл. 3–5. Из приведенных данных следует, что при анализе растворов $SnCl_2$ в отсутствие ионов других металлов, фторид-ионов и ПАВ, а также в их присутствии (№№ 1–3, 6, 8, 9, 11–13, 17–19, 22, 24, 26–28 в табл. 3–5) найденное содержание олова(II) меньше введенного в раствор. Недостаток Sn(II) составляет от 5.0 до 8.0 мол. % в зависимости от количества введенного хлорида олова(II). В то же время концентрации Sn(IV), введенного в растворы и найденного титриметрическим методом в отсутствие ионов других металлов, полностью совпадают (№№ 4, 5, 7, 20, 21, 23 в табл. 3). Стоит отметить, что ионы никеля(II), фторид-ионы и ПАВ не влияют на результаты анализа (№№ 6–10, 24, 25 в табл. 3 и 5). Относительная погрешность среднего арифметического значения концентрации не превышает 2.2%.

Таблица 2. Объем соляной кислоты и масса алюминия, используемые при определении Sn(IV) в водных электролитах осаждения сплава Cu–Sn

Номер раствора	Введено	
	V(HCl), мл	m(Al), г
14	25	1.5
15	30	2.0
16	35	2.5

Полученные результаты могут указывать на наличие примеси Sn(IV) в исходном реактиве (дигидрате хлорида олова(II)) или на образование этой примеси в результате окисления Sn(II) в процессе приготовления раствора и при непродолжительном его хранении до проведения анализа (не более 20 мин). Чтобы проверить это предположение, свежеприготовленные растворы электролитов анализировали после обработки их алюминием по методике, используемой для определения Sn(IV).

Из табл. 4 видно, что после восстановления Sn(IV) до Sn(II) алюминием найденная титриметрическим методом концентрация олова соответствует концентрации введенной в раствор соли олова(II) или лишь незначительно меньше нее. Так, разница в результатах анализа свежеприготовленных растворов электролитов до и после восстановительной обработки алюминием составляет 0.002–0.014 М (2.0–7.0 мол. % от введенного в раствор количества соединения олова). Этот факт подтверждает наличие в свежеприготовленных растворах соединений Sn(IV), которые либо содержатся в исходном реактиве $SnCl_2{\cdot}2H_2O$, либо образуются в процессе растворения и непродолжительного хранения. Напомним, что полностью исключить процесс гидролиза соединений Sn(II) и окисления в случае ЭГ-растворов невозможно, поскольку они не деаэрированы и содержат до 6.0 мас. % воды, которая вносится при растворении в ЭГ кристаллогидратов.

Отметим, что в некоторых случаях суммарное содержание Sn(II и IV) оказывается на 0.5–3.0 мол. % меньше количества введенного в раствор $SnCl_2$ (табл. 4). Этот факт можно объяснить образованием коллоидных частиц продуктов гидролиза соединений Sn(II) и особенно Sn(IV), олово в которых титриметрически не определяется [19]. Судя по величине такого “недостатка”, количество соединений олова, содержащихся в коллоидной фазе, в водных растворах несколько больше, чем в гликолевых. Это обусловлено разной степенью гидролиза соединений олова(II и

Таблица 3. Результаты определения концентрации введенных в раствор электролита Sn(II) или Sn(IV) в отсутствие ионов других металлов ($n = 5$, $P = 0.95$)

Номер раствора	Введено олова(II или IV), М	Найдено олова(II), М	Недостаток, %	s_r, %	$\varepsilon_{отн}$, %
Водные растворы					
1	0.050 Sn(II)	0.047 ± 0.001	6.0	2.38	2.13
2	0.100 Sn(II)	0.095 ± 0.001	5.0	1.18	1.05
3	0.200 Sn(II)	0.190 ± 0.002	5.0	1.18	1.05
4	0.050 Sn(IV)	0.050*	0.0	0.00	0.00
5	0.100 Sn(IV)	0.100*	0.0	0.00	0.00
6	0.100 Sn(II)	0.094*	6.0	0.00	0.00
7	0.050 Sn(IV)	0.050*	0.0	0.00	0.00
8	0.050 Sn(II)	0.046 ± 0.001	8.0	2.43	2.17
Этиленгликолевые растворы					
17	0.050 Sn(II)	0.046*	8.0	0.00	0.00
18	0.100 Sn(II)	0.094 ± 0.001	6.0	1.19	1.06
19	0.200 Sn(II)	0.185 ± 0.001	7.5	0.60	0.54
20	0.050 Sn(IV)	0.050*	0.0	0.00	0.00
21	0.100 Sn(IV)	0.100*	0.0	0.00	0.00
22	0.050 Sn(II)	0.050*	0.0	0.00	0.00
23	0.050 Sn(IV)	0.050*	0.0	0.00	0.00

* В пяти параллельных экспериментах результаты анализа совпали.

Таблица 4. Результаты определения Sn(IV) в Sn(II)-содержащих растворах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Номер раствора	Введено Sn(II), М	Найдено Sn(II), М	Найдено Sn(II) после восстановления алюминием, М	Найдено Sn(IV), М	Доля Sn(IV) от введенного количества Sn(II), %
Водные растворы					
1	0.050	0.047	0.050*	0.003	6.0
2	0.100	0.095	0.097 ± 0.001	0.002	2.0
3	0.200	0.190	0.195 ± 0.001	0.005	2.5
9	0.050**	0.046	0.049 ± 0.001	0.003	6.0
Этиленгликолевые растворы					
17	0.050	0.046	0.050*	0.004	8.0
18	0.100	0.094	0.099 ± 0.001	0.005	5.0
19	0.200	0.185	0.199 ± 0.001	0.014	7.0

* В пяти параллельных экспериментах результаты анализа совпали.

** Помимо $SnCl_2$ раствор содержит 0.42 моль/л $NiCl_2$ и 0.71 моль/л NH_4F.

IV) в водных растворах и гликолевых растворах с малым содержанием воды.

Исследование возможности раздельного определения олова(II и IV) способствовало обнаружению интересного и практически важного явления – влияния добавки лимонной кислоты в гликолевый электролит оловянирования на основе $SnCl_2$ (№ 22 в табл. 3). Оказалось, что в присутствии лимонной кислоты определяемое содержание Sn(II) соответствует введенному количеству хлорида олова(II) несмотря на обнаруженную в предыдущих опытах примесь Sn(IV). В гликолевом растворе аналогичного состава, но без лимонной кислоты Sn(IV) присутствует (№ 17 в табл. 3). Ста-

Таблица 5. Результаты определения молярной концентрации Sn(II) и Sn(IV) в растворах в присутствии Ni(II) и Cu(II) ($n = 5$; $P = 0.95$)

Номер раствора	Введено олова(II) или олова(IV), М	Найдено олова(II), М	Недостаток (–)/ избыток (+), %	s_r, %	$\varepsilon_{отн}$, %
Водные растворы					
9	0.050 Sn(II)	0.046*	–8.0	0.00	0.00
10	0.050 Sn(IV)	0.050*	0.0	0.00	0.00
11	0.050 Sn(II)	0.047 ± 0.001	–6.0	3.55	2.13
12	0.100 Sn(II)	0.091 ± 0.002	–9.0	2.22	2.20
13	0.250 Sn(II)	0.238 ± 0.002	–4.8	0.69	0.84
14	0.050 Sn(IV)	0.052 ± 0.002	+4.0	3.14	3.85
15	0.100 Sn(IV)	0.105 ± 0.004	+5.0	3.62	3.81
16	0.250 Sn(IV)	0.249 ± 0.002	–0.4	0.80	0.80
Этиленгликолевые растворы					
24	0.050 Sn(II)	0.047 ± 0.001	–6.0	2.38	2.13
25	0.050 Sn(IV)	0.050*	–0.0	0.00	0.00
26	0.050 Sn(II)	0.047 ± 0.001	–6.0	2.46	2.13
27	0.100 Sn(II)	0.093 ± 0.004	–7.0	3.72	4.30
28	0.250 Sn(II)	0.236 ± 0.002	–5.6	0.71	0.85

* В пяти параллельных экспериментах результаты анализа совпали.

билизирующее влияние лимонной кислоты объясняется связыванием Sn(II) в цитратный комплекс, в котором олово(II) устойчиво к окислению кислородом воздуха. Факт образования прочных комплексов хелатного типа двухвалентного олова с дигидро-, гидроцитрат- и цитратионами в водном растворе $SnCl_2$ хорошо известен [26, 27], а небольшое количество воды, содержащееся в анализируемых гликолевых растворах, достаточно для диссоциации лимонной кислоты.

Определение Sn(II и IV) в присутствии Cu(II) в водных растворах. Соединения меди(II) вводят в электролиты для осаждения сплава Cu–Sn. Для оценки влияния меди(II) на иодатометрическое определение Sn(II и IV) анализировали водный раствор, содержащий 0.25 моль/л $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и 0.05 моль/л $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Выбор олова в высшей степени окисления обусловлен необходимостью исключить реакцию (5). Результаты эксперимента показали, что на стадии восстановления Sn(IV) алюминием до Sn(II) происходит также восстановление Cu(II) до Cu(I) и Cu(0). Это заметно по образованию металлической меди, а также по образованию оранжевого осадка гидроксида меди(I) при добавлении 10%-ного раствора NaOH. Образующиеся в анализируемом растворе ионы Cu(I), как указано выше, мешают определению олова в водных растворах, поскольку также окисляются титрантом KIO_3.

Для устранения мешающего влияния Cu(II) в анализируемый водный раствор олова(IV) вводили избыток щавелевой кислоты, связывающей Cu(II) в малорастворимый оксалат меди(II). После удаления осадка раствор анализировали, как описано выше, предварительно восстанавливая Sn(IV) до Sn(II) (№№ 14–16 в табл. 5). Видно, что отклонение от введенного содержания олова(IV) не превышает 5.0 мол. %, относительная погрешность среднего значения концентрации достигает 4.3%. Следовательно, такой метод определения содержания Sn(IV) в присутствии ионов Cu(II) в водных растворах вполне приемлем. Погрешность эксперимента понижается с увеличением молярной концентрации Sn(IV) от 0.05 до 0.25 М и уменьшением молярной концентрации $CuCl_2$ от 0.05 до 0.01 М.

Щавелевокислые водные электролиты бронзирования используются на практике, поэтому интересно было проанализировать водные растворы, содержащие ионы олова(II), меди(II) и оксалат-ионы. Результаты анализа таких растворов представлены в табл. 5 (№№ 11–13). Занижение результата определения олова(II) по сравнению с введенным в раствор количеством $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ составляет 4.8–9.0 мол. %. Эта величина примерно совпадает с величиной недостатка Sn(II) в водных растворах в отсутствие добавок.

Определение Sn(II и IV) в присутствии Cu(II) в этиленгликолевых растворах. В случае присутствия в ЭГ-растворе Sn(II) и Cu(II) можно было ожидать протекания окислительно-восстановительной реакции (5) и значительного уменьшения содержания Sn(II) по сравнению с введенным. Однако установлено, что недостаток Sn(II)

достигает лишь 7.0 мол. %, как и в отсутствие ионов Cu(II) (№№ 26–28 в табл. 5). По-видимому, замедление окисления Sn(II) в гликолевом электролите обусловлено образованием комплексного соединения двухвалентного олова с ЭГ. Поскольку при титриметрическом анализе раствор следует подкислять, можно предположить, что это комплексное соединение разрушается при снижении pH и результаты анализа не искажаются.

Анализ ЭГ-растворов, содержащих Sn(IV) и Cu(II), показал, что на стадии восстановления олова(IV) алюминием протекает также восстановление меди(II). В результате на второй стадии анализа в присутствии образовавшихся ионов Cu(I) расходуется более чем на 15% больше титранта. Для устранения этого недостатка испытали введение в раствор лигандов для образования цитратных, трилонатных и оксалатных комплексов меди(II), однако предотвратить образование меди(I) не удалось. Таким образом, определение концентрации олова(IV) в ЭГ-растворах в присутствии $CuCl_2$ оказалось невозможным.

Стоит отметить, что занижение результатов определения олова(II) в максимальной степени и наименьшая воспроизводимость результатов характерны для водных растворов с одинаковыми концентрациями солей олова(II, IV) и меди(II) – 0.1 М (№№ 12 и 15 в табл. 5). Такие растворы практически не используют в промышленности. Во всех других анализируемых Sn(II)-содержащих водных и ЭГ растворах недостаток обнаруживаемого олова(II) не превышает 6.0–7.0 мол. %, как и в отсутствие ионов меди(II) (№№ 11, 13, 14, 16, 26, 28 в табл. 5). В Sn(IV)-содержащих водных растворах результат определения завышен на 5.0 мол. %, что, возможно, обусловлено неполным удалением Cu(II) при осаждении оксалат-ионами.

* * *

Таким образом, разработанная методика прямого иодатометрического титрования позволяет раздельно определять содержание Sn(II) и Sn(IV) в хлоридных кислых водных и этиленгликолевых электролитах в концентрационном диапазоне 0.05–0.25 М, используемом в реальных растворах. Наличие ионов Ni(II), F^-, ПАВ (ОС-20) и лимонной кислоты не мешает определению олова. Занижение результатов определения Sn(II) на 5.0–8.0 мол. % обусловлено наличием до 7.0 мол. % Sn(IV), образующегося при хранении реактива и/или в результате окисления Sn(II) в свежеприготовленных растворах. Мешающее влияние меди заключается во взаимодействии Cu(II) со Sn(II) и Al с образованием ионов Cu(I), в результате чего титрант KIO_3 частично затрачивается на окисление Cu(I). Устранить это влияние в водных растворах позволяет введение щавелевой кислоты, которая в Sn(II)-содержащих электролитах связывает олово(II) в комплексное соединение, а в Sn(IV)-содержащих растворах приводит к образованию малорастворимого оксалата меди(II). При анализе таких растворов отклонение определяемой концентрации олова(II) от реальной не превышает 9.0 мол. %. В неводных электролитах олово(II) образует комплекс с ЭГ и практически не взаимодействует с медью(II). В этом случае недостаток определения Sn(II) не превышает 7.0 мол. %, но анализ Sn(IV)-содержащих ЭГ растворов в присутствии Cu(II) в таких условиях невозможен. Относительная погрешность определения олова в отсутствие ионов меди(II) и при наличии других компонентов не превышает 2.2%, а при наличии Cu(II) – 4.3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Subramanian B., Mohan S., Jayakrishnan S.* Selective area deposition of tin–nickel alloy coating – an alternative for decorative chromium plating // J. Appl. Electrochem. 2007. V. 37. № 2. P. 219.
2. *Subramanian B., Mohan S., Jayakrishnan S.* Structural, microstructural and corrosion properties of brush plated copper–tin alloy coatings // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 1145.
3. *Зенин В., Рягузов А., Бойко В., Гальцев В., Фоменко Ю.* Припои и покрытия для бессвинцовой пайки изделий микроэлектроники // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 5. С. 46.
4. *Медведев А.* Покрытия под пайку // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 4. С. 18.
5. *Хмыль А.А., Ланин В.Л., Емельянов В.А.* Гальванические покрытия в изделиях электроники. Минск: Интегралполиграф, 2017. 480 с.
6. *Гальванотехника*: Справочник / Под ред. Гинберга А.М., Иванова А.Ф., Кравченко Л.Л. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
7. *Maltanava H.M., Vorobyova T.N., Vrublevskaya O.N.* Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 254. P. 388.
8. *Anicai L., Petica A., Costivici S., Priteasa P., Visan T.* Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids – Evaluation of corrosion behavior // Electrochim. Acta. 2013. V. 114. P. 868.
9. *Abbott A.P., Alhaji A.I., Ryder K.S., Horne M., Rodopoulos T.* Electrodeposition of copper–tin alloys using deep eutectic solvents // Trans. Inst. Met. Finish. 2016. V. 94. № 2. P. 104.
10. *Pallaro M., Moretto F.L., Panzeri G., Magagnin L.* Sn-Cu codeposition from a non-aqueous solution based on ethylene glycol for wafer-bonding applications: Direct and pulse electroplating // Trans. Inst. Met. Finish. 2018. V. 96. № 5. P. 265.
11. *Спиваковский В.Б.* Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 251 с.

12. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
13. *Kurihara H., Kuwabara H.* Spectrophotometric determination of tin(IV) with phenylfluorone and dodecyltrimethylammonium bromide // Bunseki Kagaku. 1984. V. 33. P. E199.
14. *Costa A.C., Teixeira S.G., Ferreira L.C.* Spectrophotometric determination of tin in copper-based alloys using pyrocatechol violet // Talanta. 1995. V. 42. P. 1973.
15. *Mukoyama T., Yamane T., Kiba N., Tanaka M.* Polarographic determination of tin in copper-, aluminum- and zirconium-base alloys // Analyt. Chim. Acta. 1972. V. 61. P. 83.
16. *Somer G., Arslantas A.* Simultaneous determination of tin, lead and molybdenum by differential-pulse polarography // Analyst. 1994. V. 119. P. 1257.
17. *Ünal Ü., Somer G.* Simultaneous determination of trace Sn(II) and Sn(IV) using differential pulse polarography and application // Turk. J. Chem. 2011. V. 35. P. 73.
18. *Вячеславов П.М.* Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
19. *Рева О.В., Воробьева Т.Н.* Процессы окисления, гидролиза и образования коллоидных частиц в растворах $SnCl_2$ // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 5. С. 718.
20. *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ: в 3-х тт. Т. 3: Практическая часть. Методы окисления–восстановления. М.: Госхимиздат, 1961. 840 с.
21. *Воробьева Т.Н., Кудако А.А.* Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni–Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 28.
22. *Воробьева Т.Н., Галуза М.Г., Врублевская О.Н., Понятовский О.В., Веретенникова Е.А.* Электрохимическое осаждение сплава медь–олово из гликолевых электролитов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2019. № 2. С. 69.
23. *Гусева Д.А., Никольский В.М., Сапрунова Т.В., Логинова Е.С.* Щавелевокислый электролит для осаждения сплава медь–олово. Патент РФ № 2613838. Заявка 2015154462 от 18.12.2015, опубл. 21.03.2017.
24. *Knetsch D., Groeneveld W.L.* Alcohols as Ligands. III. Complexes of ethylene glycol with some divalent metal halides // Inorg. Chim. Acta. 1973. V. 7. № 1. P. 81.
25. *Медь.* Методы определения олова (с изменениями № 1, 2, 3): ГОСТ 13938.8-78. М.: Изд-во стандартов, 2000. 14 с.
26. *Han C., Liu Q., Ivey D.G.* Kinetics of Sn electrodeposition from Sn(II)–citrate solutions // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 8332.
27. *Tselesh A.S., Lee H.K., Koo S.B., Vorobyova T.N.* Study on factors affecting the microstructure on tin coatings cemented on zinc. Part 1 // Trans. Inst. Met. Finish. 2006. V. 84. № 4. P. 206.