

УДК 541.183.5+621.039.85

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. С. ВАХИДОВ, М. Н. БАКИРОВ

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ ФОСФОРА НА МЕДИ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 11 II 1974)

Кислородсодержащие анионы фосфора до недавнего времени считались поверхностно-инактивными (¹, ²). В последние годы установлена адсорбируемость анионов ортофосфорной (³⁻⁵) и пирофосфорной (⁶) кислот в определенных условиях на твердых металлах. Катодное восстановление анионов или молекул фосфорноватистой (H_3PO_2) и фосфористой (H_3PO_3) кислот до элементарного фосфора, по-видимому, также связано с их адсорбцией на поверхности электрода (⁷). Однако в литературе отсутствуют какие-либо данные о поверхностной активности этих анионов и молекул.

Нами изучена адсорбция фосфористой и фосфорной кислот с меченым атомом P^{32} по методике, предложенной в (⁸), при свободной аэрации. Активность экспонированных в исследуемом растворе образцов измерялась торцовым счетчиком МСТ-17 на установках Б-2 и ДП-100А. Исследуемые образцы медной (МО) фольги толщиной 0,1 мм и диаметром 20 мм после механической очистки и обезжиривания смесью Эшча подвергались предварительной катодной поляризации в 1 N NaOH при плотности тока 0,16 а/см² в течение 30 мин., что обеспечивало высокую воспроизводимость опытных данных (⁹).

Адсорбция изучалась в условиях электрохимической поляризации металл-адсорбента в растворе, содержащем исследуемые анионы. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Потенциал поляризации поддерживался с помощью потенциостата П-5827. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. В работе все потенциалы приведены в пересчете к нормальному водородному электроду.

При катодной поляризации (−0,25 в) адсорбция фосфат-ионов на предварительно обработанной меди быстро возрастает в течение первых 2–3 десятков минут, затем достигает некоторого предельного значения (рис. 1, 1). Анодная поляризация (0,10 в) усиливает адсорбцию анионов фосфорной кислоты (кривая 3). Без внешней поляризации металла адсорбция исследуемых анионов вначале происходит несколько медленнее (2), но со временем достигает примерно той же величины, что и при электрохимической поляризации адсорбента. Адсорбция фосфит-ионов на неполяризованной меди выше (4), нежели анионов ортофосфорной кислоты.

Оба исследованных аниона адсорбируются на гладкой меди в соответствии с изотермой Фрейндлиха (рис. 2):

$$\Gamma = 3,2 \cdot 10^{-8} C^{0,5} \quad \text{для } \text{H}_3\text{PO}_3; \quad \Gamma = 5,0 \cdot 10^{-8} C^{0,6} \quad \text{для } \text{H}_3\text{PO}_4,$$

где Γ — количество адсорбированных ионов, г-мол/см² видимой поверхности, C — концентрация раствора кислоты, г-мол/л.

Адсорбируемость частиц фосфористой, как и ортофосфорной кислоты, сильно изменяется в зависимости от pH раствора (рис. 3). В области низких pH величины адсорбции H_3PO_3 (кривая 1) и H_3PO_4 (2) мала и возрастает в интервале pH от 2 до 6–7. В области более высоких pH снижение кислотности приводит к падению адсорбируемости исследуемых анионов.

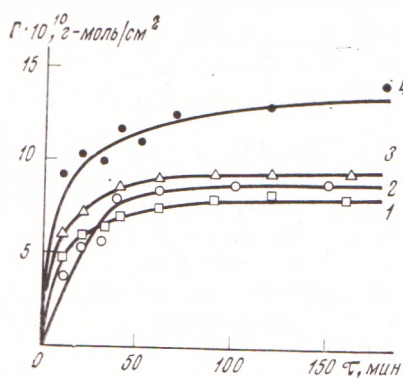


Рис. 1

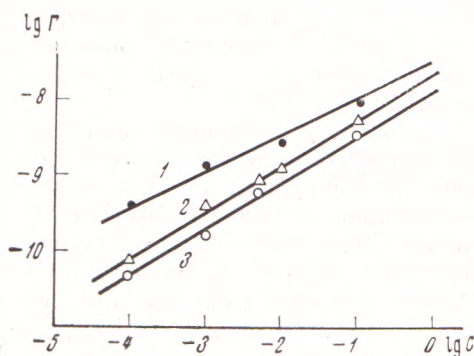


Рис. 2

Рис. 1. Временная зависимость количества адсорбированных из 0,005 M растворов H_3PO_4 (1–3) и H_3PO_3 (4) ионов на поляризованной (1, 3) и неполяризованной (2, 4) меди при температуре 20° С и pH 2,95. Потенциал поляризации –0,25 (1) и 0,10 в (3)

Рис. 2. Адсорбция фосфит- (1) и фосфат- (2, 3) ионов на меди за 30 мин. в зависимости от концентрации растворов H_3PO_3 и H_3PO_4 соответственно. Потенциал поляризации –0,25 (2) и 0,20 в (3)

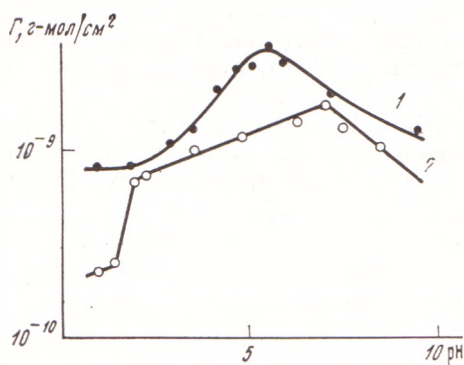


Рис. 3

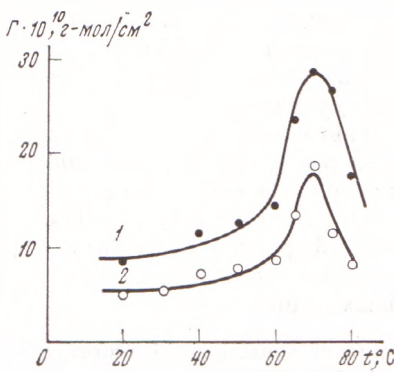


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость адсорбции фосфит- (1) и фосфат- (2) ионов на поляризованной (2) и неполяризованной (1) меди от pH раствора при температуре 20° С. Потенциал поляризации –0,25 в

Рис. 4. Влияние температуры на адсорбцию анионов фосфористой (1) и фосфорной (2) кислот на меди за 30 мин. Концентрация кислот по 0,005 M. Потенциал поляризации –0,25 в

Повышение температуры от 20 до 70° вызывает экспоненциальное повышение адсорбции исследуемых ионов на твердом металле (рис. 4), что свидетельствует, очевидно, о химическом взаимодействии адсорбата с адсорбентом. Однако при более высоких температурах адсорбируемость фосфитов и фосфатов снижается.

Экспериментальные данные свидетельствуют о сложном характере адсорбции анионов фосфора на меди. Молекулы и анионы многоосновных кислот H_3PO_3 и H_3PO_4 при одинаковых условиях обладают различными поверхностно-активными свойствами. Ступени диссоциации H_3PO_3 при 25° определяются следующими величинами pH ⁽¹⁰⁾.



Аналогичным образом I, II, III ступени диссоциации H_3PO_4 соответствуют pH 2,03, 7,19, 12,03 ⁽¹⁰⁾. Таким образом, изломы кривых рис. 3 хорошо совпадают со значениями pH ступеней диссоциации исследуемых

кислот. Более низкая константа I ступени диссоциации H_3PO_3 ($1,60 \cdot 10^{-3}$ ⁽¹¹⁾), по сравнению с аналогичной константой H_3PO_4 ($7,52 \cdot 10^{-3}$ ⁽¹¹⁾), обуславливает менее резкий переход Г, рН-кривой для H_3PO_3 в области рН 2.

Согласно уравнениям диссоциации H_3PO_3 и H_3PO_4 и рис. 3, можно предположить, что на межфазовой границе металл—раствор сильнее всего адсорбируются однозарядные анионы H_2PO_3^- и H_2PO_4^- . Поверхностная активность молекул H_3PO_3 и H_3PO_4 или их многозарядных анионов в рассматриваемых условиях значительно ниже. Следовательно, говоря об адсорбции анионов фосфористой и ортофосфорной кислот, следует подчеркивать, о каком из анионов речь идет, или необходимо указывать значение рН, при котором изучается адсорбция.

Анионы H_2PO_3^- и H_2PO_4^- адсорбируются на межфазовой границе металл—раствор, по-видимому, путем образования химической связи типа О...М с поверхностными атомами адсорбента (Cu). Повышение температуры благоприятствует хемосорбции рассматриваемых анионов на меди (рис. 4). Однако при температурах $\sim 70^\circ$ и более медь интенсивно окисляется растворенным в воде кислородом или даже молекулами воды, покрываясь слоем закиси ⁽¹²⁻¹⁴⁾. Изменение природы поверхностного слоя металла и появление окисла снижает, очевидно, взаимодействие адсорбат-ионов с атомами меди и ослабляет адсорбцию анионов фосфора на металле при повышенных температурах. Не исключается также другая причина, связанная с изменением диссоциирующей способности воды и ионного состава раствора фосфористой и фосфорной кислот, отмечаемые при температурах около 70° ⁽¹⁵⁾.

Таким образом, наибольшей адсорбируемостью на меди из водного раствора обладают, по-видимому, анионы первой ступени диссоциации фосфористой и ортофосфорной кислот. Адсорбируемость молекул H_3PO_3 и H_3PO_4 и анионов HPO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} заметно ниже.

Фосфористая кислота и ее анионы характеризуются более высокими поверхностно-активными свойствами, нежели H_3PO_4 и ее анионы в одинаковых условиях.

Уфимский авиационный институт
им. Орджоникидзе

Поступило
8 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Скорчеллетти, Теоретическая электрохимия, М.—Л., 1970, стр. 372. ² Н. В. Федорович, Б. Б. Дамаскин, Руководство к практикуму по теоретической электрохимии, ч. 1, М., 1965, стр. 15. ³ V. E. Kazarinov, N. A. Balašova, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 30, 4184 (1965). ⁴ Дж. Пирцхалава, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, т. 6, 110 (1970). ⁵ А. А. Яковлева, В. И. Алфимов, В. И. Веселовский, Электрохимия, т. 8, 1510 (1972). ⁶ Т. Я. Ваграмян, Н. А. Балашова, Н. Т. Кудрявцев, Электрохимия, т. 8, 1669 (1972). ⁷ Р. С. Вахидов, Сборн. тр. Всесоюзн. межвуз. научн. конф. по теории процессов цветной металлургии, Алма-Ата, 1971, стр. 372. ⁸ Н. А. Балашова, Н. С. Меркулова, Тр. Инст. физ. химии АН СССР, в. 6, 12 (1957). ⁹ М. Н. Бакиров, Р. С. Вахидов, Тр. Уфимск. авиац. инст., т. 65, 77 (1973). ¹⁰ M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimique, Paris, 1963, p. 506. ¹¹ Справочник химика, т. 3, М.—Л., 1964, стр. 78. ¹² Г. А. Емельяненко, ДАН, т. 105, 1003 (1955); ЖФХ, т. 32, 2119, 2479 (1958); т. 35, 393 (1961). ¹³ Т. Улиг, Коррозия металлов, М., 1968, стр. 268. ¹⁴ Ф. Тодт, Коррозия и защита от коррозии, М.—Л., 1966, стр. 272. ¹⁵ S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., B. 4, 96 (1889).