

电位法测定亚磷酸镍溶度积常数探讨

王国荣*, 袁万钟

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 用电位法测定了亚磷酸镍的溶度积常数 $\log K_0$. 首先设计了一个原电池, 由半电池铂金-饱和甘汞电极和半电池镍-亚磷酸镍·亚磷酸根组成, 测出了不同亚磷酸根离子活度和不同温度下的原电池电动势, 扣除了不同温度下饱和甘汞的电极电势, 即得到镍-亚磷酸镍·亚磷酸根的电极电势 E . 用 E 值通过 Nernst 方程式计算出亚磷酸镍的溶解、沉淀过程的活度平衡常数 $\log K_a$, 再用 Debye-Hückel 方程式将 $\log K_a$ 与离子强度联系起来, 计算出 $\log K_d$, 用 $\log K_d-I$ 作图, 外推 I 趋近于零, 求得了不同温度下的一组 $\log K_0$ 值, 当 298 K (25 °C) 时, $\log K_0 = -4.33$. 再用 $\log K_0$ 与热力学温度的倒数 ($1/T$) 作图, 求得了亚磷酸镍溶解、沉淀过程的 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$, 分别为 $-79.734 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $184.655 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

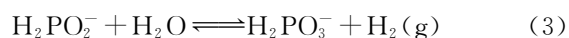
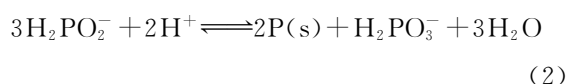
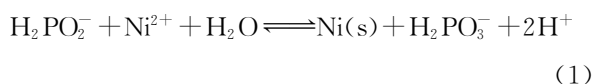
关键词: 化学镀; 镍-磷合金; 亚磷酸镍; 溶度积常数

中图分类号: O646.23 **文献标志码:** A

0 引言

化学镀镍-磷工艺已成为工程材料表面处理的有效技术之一^[1,2].

化学镀镍-磷工艺使用次磷酸钠为还原剂, 在工艺过程中, 次磷酸根参与下列 3 个化学反应, 均有亚磷酸根生成:

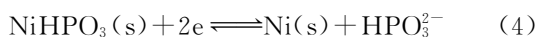


式(1)为镀液中镍盐 Ni^{2+} 还原成金属镍镀层; 式(2)为次磷酸根歧化反应, 生成磷进入镀层中成为 Ni-P 合金; 式(3)为副反应. 上述 3 个化学反应的 $\Delta G^\ominus$ 分别为 -64.855 、 -54.244 和 $-109.014 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[3]. 式(3)的 $\Delta G^\ominus$ 如此之负, 这正是次磷酸钠利用率不高的原因, 一般利用效率在 30% 以下. 由于反应(1)~(3)的存在, 亚磷酸根的浓度随镀液循环使用而逐渐积累, 达到

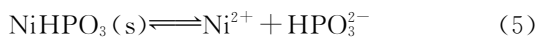
一定浓度时会有亚磷酸镍沉淀生成, 引起镀液浑浊, 使镀层内部结构、表观质量下降, 最后使镀层失效. 因此亚磷酸镍溶度积常数是一个重要数据. 但此数据至今未见文献报道. 本文试图通过电位法测定此数据.

1 电位法测定亚磷酸镍溶度积常数原理

首先用电化学电位法测定反应



的电极电势 $E_{\text{NiHPO}_3/\text{Ni}}$. 进一步计算下式



的溶解沉淀平衡常数, 即 NiHPO_3 的活度溶度积常数 (K_a). 利用 Nernst 方程式

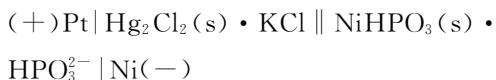
$$E_{\text{NiHPO}_3/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus + \frac{0.05917}{2} (\log K_a - \log a(\text{HPO}_3^{2-})) \quad (6)$$

计算 $\log K_a$. 式中 $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus$ 为镍的标准电极电势, 为 -0.25 V ; $E_{\text{NiHPO}_3/\text{Ni}}$ 为式(4)的测定值; $a(\text{HPO}_3^{2-})$ 为体系内亚磷酸根离子的活度.

收稿日期: 2006-03-04; 修回日期: 2008-09-04.

作者简介: 王国荣* (1934-), 男, 副教授; 袁万钟 (1924-2006), 男, 教授.

为了测定式(4)的电极电势,设计一个原电池:



用高阻抗电位计测定上述原电池的电动势.

经数据处理求得亚磷酸镍活度溶度积常数 $\log K_a$, 然后利用 Debye-Hückel 关系式^[4]

$$\log K_a + \frac{0.5115z^2\sqrt{I}}{1+0.3291z\sqrt{I}} = \log K_d - bI \quad (7)$$

求得不同温度、不同亚磷酸根离子活度下的 $\log K_d$, 进而用 $\log K_d-I$ 作图, 求得 $\log K_0$ (当 $I=0$ 时, $\log K_d \rightarrow \log K_0$).

2 试验部分

2.1 试验用仪器、药品、材料

试验用 HDV-7 型晶体管恒压电位器 1 台、恒温水浴 1 台、PHS-2 型酸度计 1 台、玻璃电极、饱和甘汞电极、Pt 电极、镍电极等;所用药品有亚磷酸、氢氧化钠、硫酸镍等,均为分析纯试剂.

2.2 溶液的配制

配制 1.00 mol/L 的亚磷酸钠溶液. 将 1.00 mol 的亚磷酸用氢氧化钠中和至 $\text{pH}=7.0$, 稀释至 1 L. 密封静置 24 h, 再测 pH 仍使之为 7.0, 此时加入极少量硫酸镍固体粉末, 摇匀有稳定的亚磷酸镍沉淀生成.

配制 1.0 mol/L 的硫酸镍溶液 1 L.

2.3 镍电极的活化及其电势的测定

将两片镍电极放在一定体积的 1.0 mol/L 的硫酸镍溶液中, 用导线与稳压电源的正负极相接并通电, 使其镍电极表面活化, 时间约为 2 h. 经活化过的镍阳极放进前述的 1.00 mol/L 的亚磷酸钠, 并有亚磷酸镍沉淀的溶液上做工作电极. 饱和甘汞电极为参比电极, Pt 为辅助电极, 用 HDV-7 型晶体管恒压电位器测定其电动势, 此值扣除饱和甘汞电极的标准电势(包括温度校正值在内), 即为 $E_{\text{NiHPO}_3/\text{Ni}}$, 下文中简化为 E .

3 数据处理

3.1 亚磷酸在溶液中的电离平衡

亚磷酸为二元弱酸, 其电离平衡常数 $\text{p}K_1 =$

1.796, $\text{p}K_2 = 6.119$ ^[5]. 亚磷酸溶液中各成分的平衡活度与亚磷酸总活度和 pH 有关. 表 1、2 选录了一部分计算结果.

表 1 不同亚磷酸总活度(对应离子强度 I) 溶液中各成分的平衡活度 (298 K, $\text{pH}=7.0$)

Tab. 1 The anions' activities under the condition of different phosphite activities (ionic strength I) (298 K, $\text{pH}=7.0$)

$a/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				I
亚磷酸	H_3PO_3	H_2PO_3^-	HPO_3^{2-}	
0.062 5	0	0.007 37	0.055 2	0.173
0.125 0	0	0.014 50	0.110 5	0.346
0.250 0	0	0.029 10	0.220 9	0.692
0.500 0	0	0.058 10	0.441 9	1.384
1.000 0	0	0.116 20	0.883 8	2.768

表 2 298 K, 不同 pH , 亚磷酸总活度 1.00 mol/L 的溶液中亚磷酸根离子活度

Tab. 2 $a(\text{HPO}_3^{2-})$ in the solution of total phosphite activity is 1.00 mol/L under different pH (298 K)

pH	$a(\text{HPO}_3^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$a(\text{HPO}_3^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
3.0	0.000 72	6.0	0.431 80
4.0	0.007 50	7.0	0.883 80
5.0	0.071 00	8.0	0.987 00

3.2 测定的电极电势 E 与 $\log K_a$ 的计算

在 $\text{pH}=7.0$ 时, 测定不同亚磷酸根离子活度(对应离子强度 I 、不同温度下反应式(4)的电极电势 E , 利用式(6)计算 $\log K_a$, 列于表 3 中.

3.3 亚磷酸镍溶度积常数 $\log K_0$

利用式(6)计算不同温度、不同亚磷酸根离子活度下的 $\log K_a$ 与对应的 I , 代入 Debye-Hückel 公式中进行计算. 式中 $z^2=4$, 对应化学反应式(4); a, b 为参数, 其值分别为 1.302、0.120. 经计算的 $\log K_d$ 列于表 3 中, 对 $\log K_d-I$ 作图, 外推当 $I \rightarrow 0$ 时, 求得不同温度下的 $\log K_0$ 也列于表 3.

3.4 亚磷酸镍沉淀溶解过程中的 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$

依据 $\log K_0 = \frac{-\Delta G^\ominus}{2.303RT}$, $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus -$

$T\Delta S^\ominus$ 关系式将 3.3 中求得的不同温度下的 $\log K_0$, 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线, 由斜率求得 $\Delta H^\ominus$, 由截距求得 $\Delta S^\ominus$, 其值分别为 $-79.734 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $184.655 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

表 3 pH=7.0, 不同温度、不同亚磷酸根离子活度(对应离子强度 I)的有关数据

Tab. 3 The parameters of different phosphite activity (ionic strength I) at different temperature (pH=7.0)

T/K	$\alpha(\text{HPO}_3^{2-})=0.055\ 23(I=0.173)$			$\alpha(\text{HPO}_3^{2-})=0.110\ 50(I=0.346)$			$\alpha(\text{HPO}_3^{2-})=0.220\ 90(I=0.692)$		
	E/V	$\log K_a$	$\log K_d$	E/V	$\log K_a$	$\log K_d$	E/V	$\log K_a$	$\log K_d$
298	-0.368	-5.250	-4.521	-0.400	-6.094	-5.091	-0.435	-6.910	-5.572
308	-0.388	-5.922	-5.179	-0.422	-6.770	-5.767	-0.456	-7.619	-6.281
318	-0.410	-6.666	-5.923	-0.445	-7.548	-6.545	-0.478	-8.362	-7.024
328	-0.432	-7.410	-6.667	-0.465	-8.258	-7.255	-0.500	-9.110	-7.772
333	-0.443	-7.781	-7.038	-0.476	-8.652	-7.559	-0.512	-9.444	-8.106
T/K	$\alpha(\text{HPO}_3^{2-})=0.441\ 90(I=1.384)$			$\alpha(\text{HPO}_3^{2-})=0.883\ 80(I=2.768)$			$I \rightarrow 0$		
	E/V	$\log K_a$	$\log K_d$	E/V	$\log K_a$	$\log K_d$	$\log K_0$		
298	-0.466	-7.630	-5.890	-0.482	-8.000	-5.680	-4.33		
308	-0.488	-8.400	-6.633	-0.505	-8.673	-6.353	-4.75		
318	-0.510	-9.143	-7.481	-0.526	-9.383	-7.063	-5.18		
328	-0.532	-9.887	-8.145	-0.546	-10.059	-7.793	-5.56		
333	-0.542	-10.225	-8.483	-0.560	-10.531	-8.211	-5.80		

4 结果讨论

(1)用电位法测定所设计的原电池在不同亚磷酸根离子活度、不同温度下的电动势,求得反应(4)的电极电势,经式(6)处理得 $\log K_a$. 再经式(7)处理,即不同亚磷酸根离子活度对应的离子强度,求得 $\log K_d$,用 $\log K_d$ - I 作图,并外推 $I \rightarrow 0$ 时求得 $\log K_0$. 在 298、308、318、328、333 K 的 $\log K_0$ 值分别为 -4.33、-4.75、-5.18、-5.56、-5.80. 说明温度升高溶度积减小.

(2)用不同温度时的 $\log K_0$ 对热力学温度 (T) 的倒数即 $\log K_0 - \frac{1}{T}$ 作图,得一直线,由斜率求得亚磷酸镍溶解过程的 $\Delta H^\ominus$, 由截距求得 $\Delta S^\ominus$, 其数值分别为 $-79.734 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $184.655 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 从数据看出,亚磷酸镍溶解过程是放热过程,其溶解度随温度升高而减小,这与前述结论是一致的.

(3)在化学镀镍-磷合金工艺中,提高镀液的 pH,能增大亚磷酸根的离子浓度(见表 2),有利于亚磷酸镍沉淀的生成. 这时生产工艺,如采用沉淀法除去因循环使用镀液积累在镀液中的亚磷酸

根离子具有指导意义. 在稍高的温度(应小于 60 $^\circ\text{C}$)下、稍高的 pH(如 6.0),使镀液中的亚磷酸根离子充分沉淀,趁热过滤,随后将滤液调回到工艺要求的 pH 范围内,再行施镀. 用此法也可回收镍盐.

5 结 论

本文用电位法测定了所设计的原电池在不同亚磷酸根离子活度和不同温度下的电动势,求得了镍-亚磷酸镍·亚磷酸根电极,即反应(4)的电极电势 E , 这些 E 值是该电极的基本理论数据. 用反应(4)的电极电势 E 经相关计算求得了亚磷酸镍在不同温度下的一组溶度积常数 $\log K_0$ 和亚磷酸镍溶解、沉淀过程的 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$. 不同温度下的 $\log K_0$ 和 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 是亚磷酸镍溶解、沉淀过程的基本理论数据. 上述数据对实际操作化学镀镍-磷工艺具有一定的指导意义.

参考文献:

- [1] 李 宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [2] 沃尔夫冈·里德尔. 化学镀镍[M]. 罗守福, 译. 上

- 海：上海交通大学出版社，1996
- [3] 王国荣，刘贵昌，殷德宏，等. 化学镀镍-铜-磷镀层结构与性能的研究[J]. 大连理工大学学报，1990，30(5):609-613
(WANG Guo-rong, LIU Gui-chang, YIN De-hong, et al. Study of construction and properties of chemical plating Ni-Cu-P alloy coating [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 1990, 30(5): 609-613)
- [4] 袁万钟，陈希冠，王国荣，等. 惰性盐对络合平衡的影响[J]. 大连理工大学学报，1966(1):37-44
- [5] POURBAIX M. *Atlas d'Equilibres Electrochimiques* [M]. Paris:Gauthier-Villars, 1963

Exploration of measurement of nickel phosphite's solubility product constant by electric potential method

WANG Guo-rong*, YUAN Wan-zhong

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The measurement of nickel phosphite's solubility product constant $\log K_0$ by electrical potential method is explored. Firstly, a primary cell was designed, which is composed of a half-cell, platinum-saturated calomel electrode, and half-cell nickel-nickel phosphite • phosphite. Different phosphite's activity and the primary cell's electromotive force under the conditions of different temperatures are measured, and electrode potential (E) of nickel-nickel phosphite • phosphite is obtained by deducting the saturated calomel electrode potential. Then the activity equilibrium constant $\log K_a$ of nickel phosphite's solubilizing and precipitating process is calculated by means of value E and via Nernst equation. And then, $\log K_a$ is connected with ionic strength (I) to calculate $\log K_d$ by Debye-Hückel equation. A picture of $\log K_d-I$ is worked out, a group of values of $\log K_0$ are obtained by extrapolating ionic strength (I) to zero. $\log K_0$ is -4.33 when the temperature is 298 K ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Again using $\log K_0$ and the reciprocal of the thermodynamic temperature $\left(\frac{1}{T}\right)$ to work out a picture, the values of $\Delta H^\ominus$ and $\Delta S^\ominus$ in the nickel phosphite's solubilizing and precipitating process are obtained, which are $-79.734\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $184.655\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ respectively.

Key words: chemical plating; Ni-P alloys; nickel phosphite; solubility product constant