

ВЫТЕСНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ
ВОДОРОДОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ И ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

СООБЩЕНИЕ I

ВЫТЕСНЕНИЕ Pd ИЗ РАСТВОРОВ PdCl₂

В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv

Лаборатория общей химии Академии наук

Введение

Все работы по вытеснению благородных металлов водородом, как правило, преследовали те или иные практические цели, а именно: в большей части работ ставились задачи разделения благородных металлов или их отделения от примесей, как например, работы Bunsen'a,¹ Brunner'a,² Böttger'a,³ Russell'a,⁴ Gore,⁵ В. Н. Ипатьева⁶ и др.; немногие авторы подходили к восстановлению благородных металлов водородом с точки зрения использования этих реакций для газового анализа — например Phillips,⁷ Campbell и Hart⁸ др. и, наконец, к этому же типу практических работ можно отнести многочисленные работы по приготовлению коллоидных катализаторов восстановлением растворов благородных металлов водородом в присутствии различных пептизаторов — работы Paal'a⁹ Skita¹⁰ и др.

Несмотря на значительный экспериментальный материал, до сих пор остается неясным вопрос о механизме процессов восстановления растворов водородом. Характерно в этом отношении то обстоятельство, что ни один из упомянутых авторов не замечал промежуточных стадий при восстановлении растворов солей благородных металлов: отмечали, например, восстановление до черни Pt, Ir из растворов H₂PtCl₆ и H₂IrCl₆ и этим ограничивались, совершенно не указывая на образование промежуточных соединений H₂PtCl₄ и H₂IrCl₄, которые являются довольно устойчивыми и которые по нашим наблюдениям всегда получаются. Никто не интересовался также вопросом о роли такого фактора, как диффузия H₂ в раствор. Между тем этот фактор, судя по немногим указаниям (Just и Kauko¹¹), относящимся хотя и не к взаимодействию H₂ с растворами благородных металлов, играет исключительно важную роль не только с точки зрения выяснения природы процессов в системах жидкость — газ, но и с точки зрения практической. Наконец, большой интерес представлял бы также и вопрос о скоростях восстановления водородом растворов смесей металлов и о зависимости последовательности восстановления отдельных компонентов от их электрохимических свойств, от положения металла в ряду напряжений, от характера ионов, находящихся в растворе, и от окислительно-восстановительных потенциалов.

Из имеющихся в настоящее время работ не только невозможно получить ответы на указанные вопросы, но благодаря многообразию условий, при которых ставились эксперименты различными авторами, нельзя сделать также никаких выводов о механизме процессов восстановления благородных металлов водородом. Без знания же механизма процесса трудно ожидать достаточно ценных практических

результатов. Вот почему все попытки разделения благородных металлов при помощи восстановления их солей как водородом, так и другими восстановителями (Cu—Aoyama,¹² этилен—Ogburn und Brastow¹³) не дали хороших результатов. Исходя из этого, мы считали необходимым, не ставя непосредственной задачей разделение благородных металлов новым методом, выяснить, по возможности, механизм этих процессов сперва на простейших примерах восстановления отдельных металлов, затем на примерах бинарных смесей с тем, чтобы в дальнейшем перейти к более сложным системам.

Основные вопросы, которые интересовали нас в первую очередь, можно формулировать таким образом:

I. Какими факторами определяется скорость восстановления в системах жидкость—газ и, в частности, какова роль диффузии H_2 .

II. Какое влияние оказывают выделяющиеся в процессе восстановления расплавленные металлы на дальнейший ход процессов восстановления.

III. Какова зависимость между положением металлов в ряду напряжений и очередностью их восстановления водородом из смесей растворов солей.

IV. Каков механизм и последовательность восстановления благородных металлов из смесей растворов их солей.

Под углом зрения этих вопросов и ставились все наши эксперименты.

О восстановлении Pd в литературе имеются разноречивые данные: так, Amborg²⁰ указывает, что водород стоит в ряду напряжений слишком близко к Pd, чтобы можно было ожидать осаждения последнего газом; в кислых растворах осаждение даже при нагревании незначительно. H_2 под давлением не оказывает никакого влияния в этом отношении. Большинство же авторов, указывая на возможность полного выделения Pd-черни при пропускании H_2 в раствор $PdCl_2$, дают самые противоречивые данные о скоростях этого процесса. Так, Бунзен¹ осаждал благородные металлы из раствора водородом для освобождения их от всех содержащихся в растворе примесей, причем полное вытеснение происходило при 100° в течение 5—6 дней и в первую очередь осаждались, главным образом, Pt и Pd.

Гоге⁵ указывает, что для полного осаждения $RdCl_2$ из разбавленного раствора $PdCl_2$ необходимо пропускать H_2 в течение 24 часов.

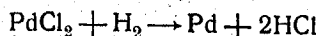
Другие авторы обычно ограничиваются указанием на то, что Pd более или менее быстро или медленно как на холоду, так и при 100° восстанавливается при действии H_2 на растворы $PdCl_2$. Как правило не имеется указаний не только о скорости, но и об условиях опыта: о концентрации, о температуре, о скорости пропускания H_2 , о размешивании, о примесях и пр. Во всяком случае, на основании имеющихся указаний, можно утверждать, что во всех работах скорость процесса определялась в первую очередь скоростью доступа H_2 в раствор и что ни в одном случае не было „гомогенности“ процесса в смысле течения его по всему объему раствора. Не являются исключением в этом отношении также работы сотрудников В. Н. Ипатьева, которые хотя и проводились под высоким давлением, но в обыкновенных бомбах без размешивания, в результате чего реакция происходила, начиная с верхних слоев, постепенно достигая более низких слоев по мере медленной диффузии водорода. Единственные авторы, добившиеся гомогенности при взаимодействии H_2 с растворами $KMnO_4$, Just и Кауко,¹¹ указывают на то, что определяющую скорость процесса роль играет диффузия H_2 в жидкость даже при малых скоростях восстановления $KMnO_4$ водородом. Еще более важной роли диффузии следует ожидать при взаимодействии такого легко восстанавливающегося раствора, как $PdCl_2$.

И, действительно, наши предварительные опыты в обыкновенных бомбах Ипатьева без мешалки наглядно показывают, как проходит процесс восстановления раствора $PdCl_2$ водородом под давлением в 10 атм.; сперва появляется пленка металла в виде черни на поверхности раствора, затем начинает изменяться цвет верхних слоев жидкости от бурого через желтый до бесцветного по мере восстановле-

ния PdCl_2 в верхних слоях. В результате получается градация цветов, характеризующая постепенную диффузию H_2 в жидкость: бесцветный раствор наверху, желтый с разными оттенками в середине и бурый внизу.

Полное осаждение Pd из раствора, благодаря медленной диффузии H_2 в жидкость, происходит при комнатной температуре в течение 3 суток. Исходя из этого, первая наша задача была подыскание равномерного течения реакции между газом и жидкостью по всему объему последней.

1. Роль размешивания и автокатализа в реакции



В целях создания условий „гомогенности“ в смысле равномерного течения реакции по всему объему мы, во-первых, повышали давление H_2 и размешивали раствор под давлением и, во-вторых, распыляли H_2 пропусканием его через пористую пластинку и энергично размешивали смесь.

Методика экспериментов в I случае. под повышенным давлением состояла в следующем: исходный раствор PdCl_2 наливался в стеклянный стакан и помещался в автоклав со стеклянной мешалкой.

Автоклав ставился в масляный термостат и нагревался до 25° . Затем давалось давление H_2 и через определенное время после впуска H_2 автоклав разряжался, осажденный Pd отфильтровывался и взвешивался после высушивания или прокаливания в токе H_2 . Контрольными опытами определялось также количество Pd, оставшееся в растворе.

Метод работы во втором случае. — Опыты при атмосферном давлении проводились с такими же самыми растворами, которые применялись и при опытах под давлением. Методика работы была следующая: в 1-литровый стакан наливалось от 200 до 500 см^3 исходного PdCl_2 , стакан закрывался пробкой с отверстиями, во-первых, для стеклянной мешалки, представляющей воронку с мелкими отверстиями и, во-вторых, для газопроводящей трубки, оканчивающейся на середине дна реакционного сосуда круглой пористой пластинкой от тигля Шотта, через которую впускался H_2 со скоростью около 25 л в час. Скорость размешивания была от 1000 до 1500 об./мин. Стакан находился во время опыта в водяном термостате при 25° . После опыта смесь фильтровалась, высушенный или прокаленный в токе H_2 осадок Pd взвешивался, в нескольких порциях фильтра определялось количество PdCl_2 осаждением $\text{Hg}(\text{CN})_2$ или диметилглиоксимом с последующим прокаливанием этих осадков в H_2 и взвешиванием Pd. Результаты опытов сведены в табл. 1, 2 и 3 и представлены на соответствующих кривых. Ошибки опытов, благодаря потерям на мешалке и т. п., колебались $\pm 2\%$.

Из приведенных данных прежде всего следует, что скорость реакции PdCl_2 с H_2 при прочих равных условиях зависит от скорости диффузии H_2 в жидкость: без размешивания даже под давлением H_2 реакция идет очень медленно, так как протекает не по всему объему одновременно, а лишь по мере диффузии газа в жидкость. Нет также гомогенности и в опытах под давлением в 10 атм. при размешивании со скоростью 500—600 об./мин., хотя размешивание очень сильно ускоряет реакцию: вместо 70 час. для полного осаждения без размешивания требуется только $2\frac{1}{2}$ часа при размешивании при тех же самых прочих условиях опыта.

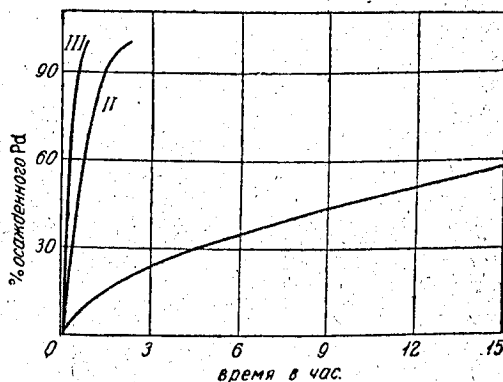


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Объем раств. см ³	Концентр. раств. PdCl ₂ н.	Концентр. HCl н.	Давл. H ₂ в атм.	Продолж. опыта в час.	% вытесн. Pd-черни	Примечание
10	0,1	0,2	10	2	20	Раствор бурый внизу, желтый наверху.
10	0,1	0,2	10	15	58	Тонкий слой, в вер- ху бесцветный, и внизу желтый бурый.
10	0,1	0,2	10	24	70	Слой бесцветного раствора увели- чивается, внизу же желтый.
10	0,1	0,2	10	45	93	
10	0,1	0,2	10	70	100	Весь раствор по- сле опыта бес- цветный.

ТАБЛИЦА 2

Восстановление раствора PdCl₂ водородом при 25° и давлении 10 атм.
в автоклаве с размешиванием в 500—600 об./мин.

Объем раств. см ³	Концентр. PdCl ₂ н.	Концентр. HCl н.	Давлен. H ₂ в атм.	Продолж. опыта в мин.	% осажд. Pd	K ₁ (по автокат. ур-нию)	K ₂ (по ур-нию мономол. реакции)
100	0,1	0,2	10	15	9	0,0014	0,0063
100	0,1	0,2	10	30	28	0,0012	0,0101
100	0,1	0,2	10	45	51	0,0010	0,0158
100	0,1	0,2	10	60	63	0,0009	0,0164
100	0,1	0,2	10	105	95	—	—
100	0,1	0,2	10	150	100	—	—

ТАБЛИЦА 3

Восстановление раствора PdCl₂ при 25° при атм. давл. H₂ с распыле-
нием через шоттовскую пластинку и с размешиванием
около 100 об./мин.

Объем раств. см ³	Концентр. PdCl ₂ н.	Концентр. HCl н.	Давл. H ₂ в атм.	Продолж. опыта в мин.	% охлад. Pd	K ₁ , рассчит. по ур-нию авто- катал. реакции
250	0,1	0,2	1	15	19	0,00215
400	0,1	0,2	1	15	20	0,00230
500	0,1	0,2	1	15	18	0,00210
500	0,1	0,2	1	20	49	0,00228
500	0,1	0,2	1	30	84	0,00213
500	0,1	0,2	1	45	95	—
500	0,1	0,2	1	60	100	—
500	0,01	0,2	1	15	100	—
500	0,01	0,2	1	15	100	—

Это ускорение обуславливается, повидимому, не только за счет насыщения всего объема жидкости водородом, но также за счет автокаталитического действия Pd-черни, выделяющейся в процессе. Предположение об автокаталитическом характере реакции мы сделали прежде всего на том основании, что Pd-чернь является хорошим катализатором при гидрогенизации органических и даже неорганических веществ, благодаря активированию молекулярного H_2 при адсорбции на Pd. Если наша реакция автокаталитическая, то скорость процесса пропорциональна не только концентрации реагирующих веществ, но пропорциональна также количеству получающегося в процессе катализатора. Так как все реакции вытеснения металлов водородом из растворов являются реакциями 1 порядка, то можно было предполагать, что скорость нашей реакции должна подчиниться уравнению

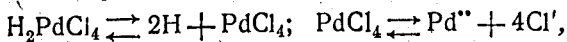
$$K = \frac{1}{at} \ln \frac{ax}{a-x},$$

где a — концентрация $PdCl_2$, x — количество продукта реакции — Pd-черни. При увеличении количества Pd-черни в ходе реакции будет расти и скорость. С этой точки зрения станет понятным, что для равномерного и воспроизводимого хода реакции в нашей среде газ — жидкость — твердое вещество необходимым условием является как насыщение жидкости водородом, так и равномерное распределение на жидкости всей Pd-черни. В противном случае, когда различная часть выделившейся черни будет находиться при недостаточном размешивании на дне сосуда и не будет участвовать в реакции, условия для равномерного течения реакции будут отсутствовать.

Как видно из табл. 2, при недостаточно энергичном размешивании K , рассчитанные по уравнению мономолекулярной реакции ($K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$) растут в ходе реакции, константы же, рассчитанные по уравнению автокаталитической реакции, уменьшаются к концу реакции. Если же рассчитать K скорости при более быстром размешивании (около 1000 об/мин.), то получается вполне удовлетворительная сходимость констант при расчете по автокаталитическому уравнению. Автокаталитический характер реакции $PdCl_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2HCl$ доказан также непосредственным добавлением Pd-черни к исходному раствору $PdCl_2$, что вызывает значительное увеличение скорости реакции.

2. Восстановление Pd из смесей $PdCl_2$ кислотами

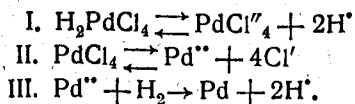
1. $PdCl_2 + HCl$. Исходя из того, что в растворе $PdCl_2$ на ряду с недиссоциированными молекулами в равновесии находятся следующие вещества:



Естественно ожидать перемещения равновесия в сторону уменьшения концентрации ионов Pd^{++} и увеличения $PdCl_4$ и H_2PdCl_4 при добавке соляной кислоты к раствору $PdCl_2$.

Сильную катодную поляризацию при электролизе солянокислых растворов платиновых металлов Grube с сотрудниками, Stelling,¹⁶ Rudolph¹⁷ объясняют уменьшением концентрации ионов соответствующих платиновых металлов, так как добавление HCl' сдвигает равновесие $PdCl_4 \rightleftharpoons Pd^{++} + 4Cl'$ справа налево.

Восстановление растворов хлоридов благородных металлов идет по схеме $MeX + H \rightarrow Me + HX$ и сводится по существу к процессу разряда ионов металла до нейтрального атома за счет электронов водородного атома. Поэтому процессы, происходящие при восстановлении растворов $PdCl_2$ водородом, проще всего представить по аналогии с процессами, происходящими при электролизе, следующим образом:



При увеличении концентрации Cl' смещение равновесия в сторону образования PdCl_4'' должно уменьшить концентрацию Pd ; тем самым замедлить, следовательно, образование Pd -черни. Замедляющее влияние может оказать также и увеличение концентрации H' . Оказалось, что из смесей PdCl_2 с HCl разной концентрации восстановление Pd происходит тем медленнее, чем выше концентрация HCl (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	Объем раств. см^3	Концентр. PdCl_2 н.	Концентр. добавки HCl н.	Продолж. опыта	Т-ра	Давл. H_2 атм.	Скор. размеш. об/мин.	% Pd -черни	Примечание
1	10	0,1	0,2	24 час.	25°	10	Без меш.	70	Опыты в обыкновенной бомбе Ипатьева
2	10	0,1	2	24 "	25	10	"	61	
3	10	0,1	6	24 "	25	10	"	45	
4	10	0,1	11	24 "	25	10	"	20	
5	100	0,1	0,2	90 мин.	25	10	500	73	В автоклаве с размешиванием
6	100	0,1	2	90 "	25	10	500	60	
7	100	0,1	4	90 "	25	10	500	31	
8	100	0,1	6	90 "	25	10	500	12	
9	500	0,1	0,1 0,01	15 "	25	1	от 1000	100	H_2 пропускался через распылитель
10	500	0,01	1	40 "	25	1	" 1000	100	
11	500	0,01	4	70 "	25	1	" 1000	100	
12	500	0,01	6	90 "	25	1	" 1000	100	

Из табл. 4 видно, что при любых условиях опыта с увеличением концентрации HCl в смеси замедляется образование Pd -черни. Наиболее наглядно это показывают опыты при атмосферном давлении H_2 с сильно разбавленными растворами PdCl_2 . Эти опыты проводились по описанной уже ранее методике, с тем лишь видоизменением, что восстановление Pd доводилось до конца, причем о конце реакции можно было судить по полному обесцвечиванию раствора и отсутствию качественных реакций Pd^{++} с KJ . При незначительных же концентрациях HCl в смеси — от 0,01 до 0,1 н., когда в процессе реакции образуется очень мелкая Pd -чернь, маскирующая цвет раствора, время окончания реакции определялось по характерной кривой изменения электропроводности раствора в процессе восстановления $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + 2\text{HCl}$, так как удельная электропроводность реакционной смеси в ходе реакции сперва растет по мере замещения менее подвижных ионов PdCl_4'' и Pd^{++} более подвижными ионами H' , но затем этот рост останавливается, когда все ионы Pd^{++} перешли в Pd -чернь. Например, при восстановлении смеси 0,01 н. PdCl_2 , + 0,1 н. HCl наблюдалось следующее изменение удельной электропроводности во время реакции:

Время пропускания H_2	Уд. электропров. смеси
0	0,0410
5 мин.	0,0423
7 "	0,0431
10 "	0,0447
12 "	0,0462
15 "	0,0495
17 "	0,0500
20 "	0,0501
2 часа	0,0501

Время прекращения увеличения электропроводности смеси, в данном опыте 17 мин. считалось за окончание реакции. После фильтров. Pd -черни фильтрат не давал качественных реакций на Pd^{++} в пробе, даже взятой через 17 и 20 мин.

Следует отметить, что в присутствии NaCl в тех же условиях замедление реакции восстановления Pd значительно меньше, чем в присутствии HCl . Так, например, из смеси 0,01 н. PdCl_2 и насыщенного раствора NaCl , при 25° и скорости размешивания около 1000 об/мин., можно при атмосферном давлении H_2 вытеснить весь Pd в течение 25—30 мин., в то время как из 0,01 н. раствора PdCl_2 без добавок полное восстановление Pd происходит в 15 мин., а из смеси 0,01 н. PdCl_2 с 6 н. HCl — за 90 мин. Следовательно, объяснение замедления восстановления Pd водородом в присутствии HCl необходимо искать не только в смещении равновесия в присутствии ионов Cl^- в сторону образования ионов PdCl_4^{2-} , но также, по видимому, и в обратимости самого процесса: $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{Pd}$, особенно в сильно кислых средах. К этому вопросу мы надеемся вернуться в дальнейших наших работах, здесь же только укажем на тот общеизвестный факт, что мелко-раздробленный Pd , и в частности Pd -чернь медленно растворяется в соляной кислоте на воздухе. Мы наблюдали неоднократно, что Pd , вытесненный из PdCl_2 водородом, или в виде мелкой черни, при малых концентрациях HCl в исходном растворе, или в виде тонких с металлическим серебристым цветом пластинок, частично растворяется постепенно в течение нескольких суток даже в тех растворах HCl , из которых он был вытеснен H_2 полностью.

$\text{PdCl}_2 + \text{HNO}_3$. Опыты проводились с 0,01 н. PdCl_2 в тех же условиях, как и с HCl . Результаты даны в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

№ оп.	Концентр. в смеси растворов	Время полного восстан. Pd	Примечание
1	0,01 н. PdCl_2	15 мин.	Объем раствора 500 см ³ . Размешивание — 1000 об/мин. при 25° . H_2 пропускался через распылитель при атмосферном давлении
2	0,01 н. $\text{PdCl}_2 + 0,1$ н. HNO_3	15 "	
3	0,01 н. $\text{PdCl}_2 + 0,2$ н. HNO_3	20 "	
4	0,01 н. $\text{PdCl}_2 + 1,0$ н. HNO_3	30—35 мин.	
5	0,01 н. $\text{PdCl}_2 + 1,9$ н. HNO_3	40 мин.	
6	0,01 н. $\text{PdCl}_2 + 2$ н. HNO_3	За 2 часа черни нет	
7	0,01 н. $\text{PdCl}_2 + 2,5$ н. HNO_3	То же	
8	0,01 н. $\text{PdCl}_2 + 3$ н. HNO_3	"	

Как видно из табл. 5, при небольших концентрациях HNO_3 восстановление PdCl_2 водородом идет замедленно, так же как и при соответствующих концентрациях HCl . Но, начиная с 2 н. HNO_3 , наблюдается более сильное замедление. Это замедление мы объясняем тем, что HNO_3 , являясь сильным окислителем, при известных концентрациях вступает во взаимодействие с H_2 в первую очередь по сравнению с менее сильным окислителем PdCl_2 . Лишь после того, как часть HNO_3 восстановится водородом, причем, как известно, при низкой температуре это происходит без катализатора очень медленно, начинается одновременное восстановление и PdCl_2 и HNO_3 в присутствии катализатора Pd .

Опыты с другими смесями показывают наличие такого же рода очередности восстановления H_2 смесей 2 окислителей.

Результаты проведенных нами опытов по восстановлению водородом H_2CrO_4 в присутствии Pd -черни и в присутствии PdCl_2 , а также без катализатора — даны в табл. 6.

$\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4$. По литературным данным Wanklyn, Cooper¹⁸ H_2CrO_4 при обыкновенной темп. не восстанавливается H_2 . Восстановление до Cr^{+++} возможно по Ипатьеву и Киселеву¹⁹ под давлением H_2 от 150 до 180 атм. и при $t = 240^\circ$.

Эти результаты говорят о том, что при действии H_2 на раствор H_2CrO_4 в течение 2 час. не происходит восстановления и что Pd -чернь значительно уско-

ТАБЛИЦА 6

№ п.	Концентрации смесей	Продолжит. оп. и результаты	Примечание
1	0,001 н. H_2CrO_4	За 2 ч. восст. нет	Опыты производились в тех же условиях, как с HNO_3
2	0,2 н. Pd-черни + 0,001 H_2CrO_4	За 30 мин. полн. восст.	
3	0,01 н. PdCl_2 + 0,001 н. H_2CrO_4	За 2 ч. полн. восст. Сг в Cg^{+++} и металл, Pd	
4	0,01 н. PdCl_2 + 0,01 н. H_2CrO_4	За 2 ч. частичн. восст. H_2CrO_4	
5	0,01 н. PdCl_2 + 0,05 н. H_2CrO_4	За 2 ч. изменен. не обнаружено	
6	0,01 н. PdCl_2 + 0,1 н. H_2CrO_4	За 2 ч. изменен. нет	

ряет восстановление H_2CrO_4 водородом. Далее оказывается, что из смеси PdCl_2 и H_2CrO_4 вытеснение Pd-черни водородом происходит тем медленнее, чем выше концентрация H_2CrO_4 . Эта задержка реакции между PdCl_2 и H_2 в присутствии H_2CrO_4 , повидимому, объясняется тем, что H_2CrO_4 , так же как и HNO_3 , при достаточной концентрации начинает взаимодействовать с H_2 раньше, чем PdCl_2 , и так как восстановление H_2CrO_4 происходит очень медленно, то в результате наблюдается задержка реакции PdCl_2 с H_2 . Если здесь играют роль окислительные свойства HNO_3 и H_2CrO_4 или их высокие окислительные потенциалы, то менее сильные окислители, как, например, H_3AsO_4 с окислительным потенциалом ниже чем у Pd, не должны задерживать вытеснения Pd водородом. Действительно, из смеси 0,01 н. PdCl_2 с 0,01 н. H_3AsO_4 полностью осаждается водородом Pd-чернь в течение 15—20 мин., т. е. в такое же время, как из чистого 0,01 н. PdCl_2 .

Результаты опытов восстановления водородом смесей растворов PdCl_2 с окислителями могут быть интерпретированы и с других точек зрения, в частности с точки зрения возможного образования различных комплексных солей в смесях. Во всяком случае эти результаты показывают, какую большую роль играют примеси к PdCl_2 при вытеснении Pd водородом.

В наших дальнейших опытах на более простых примерах восстановления H_2 бинарных смесей хлорида Pd с хлоридами других металлов также имеет место известная последовательность при взаимодействии H_2 с компонентами смеси.

3. Восстановление Pd из смесей PdCl_2 с хлоридами других металлов

— При постановке этих опытов мы исходили из того предположения, что последовательность взаимодействия компонентов смеси с H_2 будет определяться потенциалами соответствующих переходов металл — ион — металл. Опыты проводились в тех же условиях, как и со смесями PdCl_2 с кислотами. Результаты в табл. 7.

Как видно из табл. 7, из смесей PdCl_2 с хлоридами металлов, потенциалы которых значительно ниже потенциала Pd/Pd^{++} , а именно с хлоридами Na, Cu, Ni, Fe, Al, восстановление PdCl_2 водородом проходит целиком за 15—20 мин. с образованием Pd-черни, т. е. так же, как и в случае взаимодействия H_2 с PdCl_2 без примесей. Совершенно иную картину имеем при наличии в смесях с PdCl_2 хлоридов металлов, потенциалы которых близки или выше потенциала Pd, как, например, FeCl_3 и HgCl_2 . Оказывается, что осаждение Pd из смесей PdCl_2 и HgCl_2 проходит не полностью и лишь после того, как частично пройдет восстановление $2\text{HgCl}_2 +$

$+ \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HgCl} + 2\text{HCl}$. Так как восстановление растворов HgCl_2 водородом происходит очень медленно, то и осаждение Pd сильно задерживается: вместо 15 мин. в случае с чистым 0,01 н. PdCl_2 даже за 6 часов не удается вытеснить весь Pd из смеси PdCl_2 с HgCl_2 . Точно так же совершенно не удается вытеснить Pd из смеси PdCl_2 с FeCl_3 в течение 6 часов. Причем как в случае с HgCl_2 , так и с FeCl_3 доказано, что задержка в вытеснении Pd водородом происходит благодаря взаимодействию H_2 в первую очередь с более сильным окислителем.

ТАБЛИЦА 7

Концентр. исх. вещ. в смеси	Продолж. пропуск. H_2 и результаты
0,01 н. PdCl_2 + 0,1 н. NaCl	За 15 мин. полное осажд. Pd-черни
0,01 н. PdCl_2 + 0,1 н. NiCl_2	" 15 "
0,01 н. PdCl_2 + 0,1 н. CuCl_2	" 15—20 мин. полн. осажд. Pd "
0,01 н. PdCl_2 + 0,1 н. FeCl_2	" 15—20 " " " "
0,01 н. PdCl_2 + 0,1 н. AlCl_3	" 15—20 " " " "
0,01 н. PdCl_2 + 4 н. AlCl_3	" 15—20 " " " "
0,01 н. PdCl_2 + 0,1 н. HgCl_2	За 6 час. только частичное восст. Pd и част. восст. HgCl_2 до HgCl
0,01 н. PdCl_2 + 0,05 н. FeCl_3	За 6 час. Pd-черни нет, идет только медленное восст. FeCl_3 в FeCl_2

Для выяснения вопроса о последовательности восстановления водородом смесей хлоридов различных металлов были поставлены опыты с учетом изменения потенциалов в ходе процесса восстановления, о чем надеемся сообщить в ближайшее время в следующей статье.

Выводы

1. Определяющим фактором реакции $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + 2\text{HCl}$ фактором является скорость насыщения жидкости водородом. Найдены условия, при которых скорость осаждения Pd не зависит от скорости размешивания и при которых можно в течение 15—20 мин. полностью восстановить Pd-чернь из 0,01 н. раствора PdCl_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении H_2 .

2. Установлен автокаталитический характер этой реакции и определена константа скорости при 25°.

3. В присутствии HCl происходит замедление восстановления Pd благодаря смещению равновесия в сторону образования H_2PdCl_4 и ионов PdCl_4^{2-} , что связано с обеднением раствора ионами Pd²⁺.

4. В присутствии добавок хлоридов других металлов или окислителей наблюдается очередность взаимодействия компонентов смеси с водородом. При добавках с потенциалами, менее благородными, чем у Pd, например CuCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 , в первую очередь восстанавливается H_2 -ом Pd; наоборот при добавках более сильных окислителей, чем PdCl_2 (например, FeCl_3 , HNO_3), в первую очередь взаимодействуют с водородом последние, а восстановление PdCl_2 сильно замедляется.