

文章编号: 1004-0609(2005)03-0327-07

钯(II)氯配离子在一些化学反应中的 两种反应现象与机理^①

陈 景

(云南大学 化学与材料工程学院, 昆明 650091)

摘 要: 在一些冶金化学反应中, PdCl_4^{2-} 配离子常随反应剂混合方式的不同或盐酸浓度的不同, 显现出两种反应现象。通过分析 PdCl_4^{2-} 与 Na_2S 的沉淀反应、与铜的置换反应、溶剂萃取反应及离子交换反应过程, 研究了这些反应中发生的两种反应机理。研究结果表明: 其原因是 PdCl_4^{2-} 在六种铂族金属的氯配离子中, 具有最低的热力学稳定性和最大的动力学活性, 它极易发生水合反应, 导致溶液中出现多种水合氯合配合物物种, 它们以不同的反应机理与反应剂发生反应。

关键词: 钯; PdCl_4^{2-} ; 反应机理; 物理化学

中图分类号: O 641

文献标识码: A

Two different phenomena and mechanisms of PdCl_4^{2-} in some chemical reactions

CHEN Jing

(School of Chemistry and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Two different experimental phenomena on PdCl_4^{2-} in some chemical reactions, for example, Na_2S deposition, Cu cementation, solvent extraction and ion exchange were observed, which lies on the ways of reactant blending and the HCl concentration. Those different phenomena suggest that two different mechanisms occur during the reactions. The results show that PdCl_4^{2-} have the lowest thermodynamics stability and the highest kinetics activity in all six platinum group metal chloride complexes, which results in PdCl_4^{2-} easily to be hydrated and different complex ions presenting in the solution, therefore PdCl_4^{2-} reacts according to different reaction mechanisms.

Key words: palladium; PdCl_4^{2-} ; reaction mechanism; physical chemistry

钯在周期表中的位置是第 5 周期 VIII- C 族, 其金属性质类似铂, 但其化学稳定性比铂差, 细粉态可溶于热浓硫酸和浓硝酸, 而铂仅溶于王水。在盐酸介质中钯可形成四价的 PdCl_6^{2-} 及二价的 PdCl_4^{2-} 两种氯配阴离子, 前者在水溶液中加热时, 会释放一个氯分子自动还原为二价的 PdCl_4^{2-} ^[1], 但远不如 PtCl_6^{2-} 配离子稳定。 PdCl_4^{2-} 在热力学稳定性和动力学惰性方面也远不如相应结构的 PtCl_6^{2-} ^[2, 3]。

本文作者在长期的科研实践中观察到 PdCl_4^{2-}

与一些试剂的反应会出现两种反应现象, 存在两种反应机理。本文概括地介绍了这些反应, 并从理论上解释两种反应机理产生的原因。

1 反应现象

1.1 Pd(II) 氯配离子与硫化钠反应的两种反应现象

在室温下将 Na_2S 溶液缓慢滴入装有电磁搅拌

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374060; 20471051)

收稿日期: 2004-08-27; 修订日期: 2005-01-13

作者简介: 陈 景(1935-), 男, 教授, 中国工程院院士。

通讯作者: 陈 景, 男, 教授; 电话: 0871-5032180; E-mail: chjing@ynu.edu.cn.

的 H_2PdCl_4 溶液中时, 体系立即变为混浊胶态, 随着 Na_2S 量的增加, 有一个从胶态突然凝聚的反应终点^[4], 此时沉淀颗粒粗大, 易于沉降。溶液滤出分析时, Pd 含量已降至比色分析的下限以下 ($< 0.0003 \text{ g/L}$)。此反应不受酸度影响, 即使 H_2PdCl_4 溶液中的盐酸浓度达到 6 mol/L , 沉淀仍快速形成, 而且嗅不到 H_2S 气的臭味。反应终点消耗的 Na_2S 与 H_2PdCl_4 的摩尔比为 1: 1, 显然此反应可以改进为一种滴定纯 H_2PdCl_4 浓度的容量分析方法(见表 1)。当黑色 PdS 形成后, 再加入大量过量的 Na_2S 时, 黑色沉淀不会再被 Na_2S 溶液溶解。

如果不是将 Na_2S 溶液滴到 H_2PdCl_4 中, 而是将 H_2PdCl_4 溶液迅速加入到大量过量的 Na_2S 溶液中, 则不会出现黑色沉淀, 沸水浴中加热 1 h 后, 获得的是棕色透明的硫代配合物溶液, 反应剂混合方式不同产生的两种不同实验现象列入表 2。两种反应现象显然暗示着发生了两种不同的反应机理。

1. 2 Pd(II) 氯配离子在铜置换反应中的两种反应现象

本文作者用旋转圆盘法研究铜置换钯的动力学

时, 发现随 Pd(II) 溶液中盐酸浓度的不同, 出现了两种不同的反应现象^[5]。

实验方法为: 剪取厚 1 mm, $d20 \text{ mm}$ 的纯铜片一块, 圆心钻孔, 用聚四氟螺栓固定在由旋转圆盘电极仪改装的聚四氟转轴上, 转速为数字显示。反应器用夹套玻璃制成, 容积 150 mL, 用精密恒温槽通循环水控温在 $(50 \pm 0.2) ^\circ\text{C}$ 。每次实验吸取 10 mL 钯浓度为 0.010 mol/L 的储备液于红外灯下烘干, 用预定酸度和氯离子浓度的溶液 100 mL 溶解并转入反应器, 放入带铜片的搅拌器后开始旋转反应, 按预定时间吸取 2 mL 反应液, 经小漏斗滤入 10 mL 容量瓶中, 小心洗净滤纸并使样品液达容量瓶刻度, 再用化学法分析钯浓度及铜浓度。实验研究了盐酸浓度、圆盘转速及有无氮气保护对反应速率的影响。

当 H_2PdCl_4 溶液中盐酸浓度为 0.01 mol/L , 即 $\text{pH} \approx 2$ 时, 铜片放入后立即变黑, 1 min 内出现细粒钯黑, 溶液混浊, 呈黑色不透明。5 min 时凝聚出海绵态钯, 溶液变清亮。10 min 时反应完全, 溶液过滤后分析测得, Pd 浓度 $< 0.0003 \text{ g/L}$, 经过计算, 进入溶液中 Cu 的摩尔数与置换出 Pd 的摩尔

表 1 不同酸度溶液中 Na_2S 沉淀 Pd(II) 的结果

Table 1 Results of precipitating Pd(II) in different acidity solutions by Na_2S

No.	Volume/ mL	Pd concentration/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Solution acidity	pH after reaction	Na_2S volume/ mL	$c(\text{Na}_2\text{S}) /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Pd concentration in raffinate/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$n(\text{Pd}) : n(\text{S})$
1	20	0.011 6	6 mol/L HCl	~ 0	1.30	0.2	< 0.0003	~ 1: 1
2	20	0.011 6	1 mol/L HCl	~ 0	1.30	0.2	< 0.0003	~ 1: 1
3	20	0.011 6	pH 0.51	0.52	1.30	0.2	< 0.0003	~ 1: 1
4	20	0.011 6	pH 1.05	1.31	1.30	0.2	< 0.0003	~ 1: 1
5	20	0.011 6	pH 2.07	2.58	1.30	0.2	< 0.0003	~ 1: 1

100 mg NaCl was added into each sample to restrain hydration reaction of PdCl_2^{2-}

表 2 改变反应剂混合方式的实验现象

Table 2 Experimental phenomenon of different ways of blending reactants

Pd quantity/ mg	Na_2S concentration/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Na_2S volume/ mL	Ways of blending	Experimental phenomenon
24.7	2.0	50	The 0.4 mL Na_2S solution is added into the H_2PdCl_4 solution, and then the rest Na_2S solution is added after the PdS deposited completely. The admixture is heated in boiling water for 1 h.	The black PdS precipitation is indissoluble, and the upper solution is clear and colorless.
24.7	2.0	50	All the H_2PdCl_4 solution is rapidly added into Na_2S solution and the admixture is heated in boiling water for 1 h.	No precipitation is observed and the solution is brown and clear.

数之比为 1∶1。

当盐酸浓度为 5.0 mol/L 时, 铜片放入后从紫铜色逐渐变为灰色, 溶液一直清亮, 无钯黑产生, 明显观察到铜片上产生 H₂ 气泡, 240 min 时样品液分析算出 Pd 的置换率为 66%。Cu 片上的 Pd 最后呈银灰色, 有龟裂纹。置换过程中, 溶液内 Pd 和 Cu 浓度的变化及置换率列于表 3, 不同盐酸浓度测定的置换动力学曲线如图 1 所示。

表 3 5.0 mol/L HCl 中 Cu 置换 Pd(II) 的实验结果

Table 3 Results of Cu cementation of Pd(II) in 5.0 mol/L HCl solutions				
Time/ min	Quantity of Pd reduced/ mol	Quantity of Cu dissolved/ mol	Cementation rate (η) / %	$\Delta n(\text{Cu}) / \Delta n(\text{Pd})$
10	0.000 6	0.003 1	6.2	5.2
20	0.001 2	0.004 9	12.4	4.1
40	0.002 2	0.010 2	22.7	4.6
60	0.003 1	0.016 5	32.0	5.3
120	0.004 8	0.030 5	49.5	6.4
240	0.006 4	0.046 5	66.0	7.3

The temperature is (50±0.2) °C, and the rotary rate is 700 r/min.

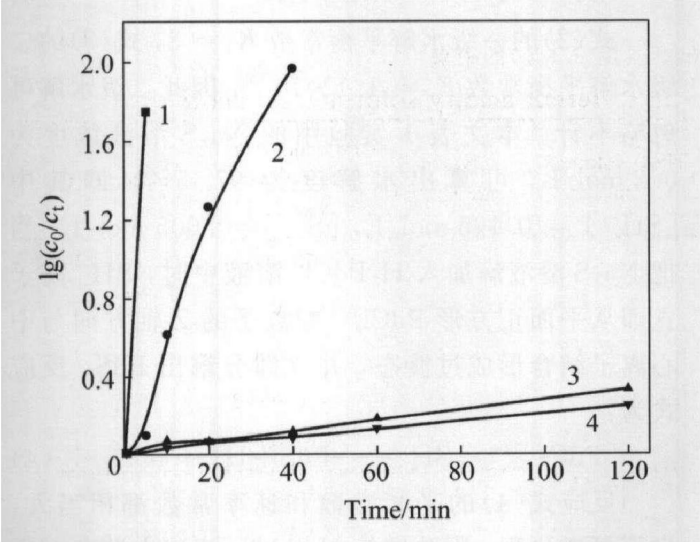


图 1 不同酸度下置换速率与时间的关系

Fig. 1 Effects of reaction time on cementation rate by copper under different solution acidity conditions

1—0.01 mol/L HCl solution; 2—0.1 mol/L HCl solution;
3—3.0 mol/L HCl solution; 4—5.0 mol/L HCl solution

上述情况表明: 在 0.01 mol/L 和 5.0 mol/L 两种盐酸浓度下进行的 Cu 置换 Pd(II) 的反应现象差异很大, 前者在 10 min 内即完成反应, 溶入溶液中的 Cu 与置换为金属的 Pd 的摩尔比为 1∶1, 可推知进入溶液中的 Cu 为二价阳离子; 后者在 6 h

时置换率仅 66%, 由于出现放 H₂ 反应, 置换反应后 $\Delta n(\text{Cu}) / \Delta n(\text{Pd})$ 高达 7.3。

1.3 Pd(II) 氯配离子在亚砷萃取反应中的两种反应现象

亚砷的分子式为 R₂SO, 其结构有平面三角型和四面体型。通常认为对于 Ni²⁺、Co²⁺ 和 Fe²⁺ 等重金属离子, 亚砷以平面三角型的氧原子与其配位; 对于 Pt(II)、Pd(II) 等贵金属离子, 亚砷则以处于四面体型一个顶点的硫原子进行配位。用作萃取剂的亚砷有二正辛基亚砷(DOSO)、二异辛基亚砷、二正庚基亚砷、二正己基亚砷、及二(2-乙基己基)亚砷, 稀释剂常用芳烃或 1, 1, 2-三氯乙烷(TCE)。本文作者^[6]及其他研究者^[7, 8]研究水相盐酸浓度对亚砷萃取 Pd(II) 的影响时, 无论是二正辛基、二异辛基或二(2-乙基己基)亚砷均发现萃取分配系数对盐酸浓度的曲线在 [HCl] 为 2 mol/L 处出现“凹谷”, 本文作者获得的二正辛基亚砷的萃取率曲线如图 2 所示。萃取条件为: 用苯溶解 DOSO 作有机相, 相比 V_o∶V_w=1∶1, 水相体积 10 mL, 室温下在 60 mL 分液漏斗中手摇振荡混相 10 min。

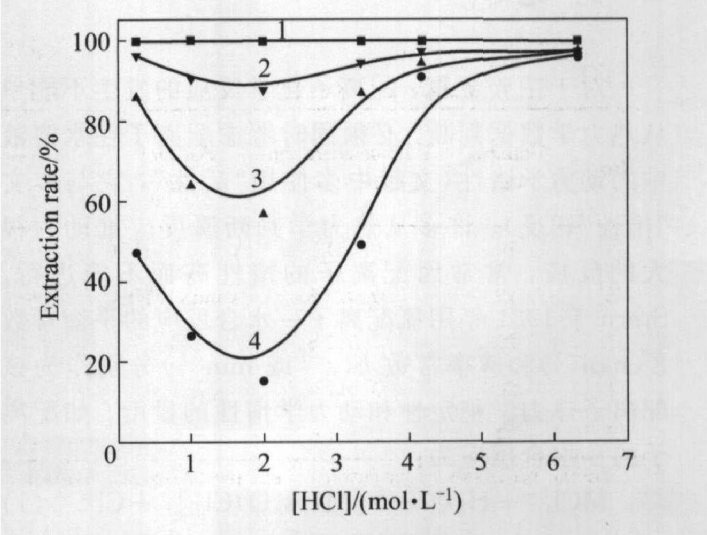


图 2 盐酸浓度对 DOSO 萃取 Pd (II) 的影响

Fig. 2 Effect of HCl concentration on Pd (II) extraction by DOSO

[DOSO]_(org) (mol/L): 1—1.00; 2—0.85; 3—0.50; 4—0.20

图 2 中曲线 3 和 4 表明: 当待萃液中的盐酸浓度<2.0 mol/L 时, 萃取率随 HCl 浓度的增大而降低。当 HCl 浓度大于 2.0 mol/L 后, 萃取率又随 HCl 浓度的增大而升高。详细地研究还表明, 在凹谷左边的低酸度下, H⁺ 浓度对萃取率的影响很小, 但 Cl⁻ 浓度对萃取率的影响很大; 萃取过程吸热, 萃取率随温度的升高而增高。但在凹谷右边的高酸

度下,影响萃取的因素发生逆转,萃取率对 H^+ 浓度很敏感,但 Cl^- 浓度对萃取率的影响较小;萃取过程放热,温度的升高不利于萃取。

图 2 还表明,随着有机相中 DOSO 浓度的增大,萃取曲线上的凹谷愈来愈小,当 DOSO 浓度大于 1 mol/L 后,凹谷完全消失。

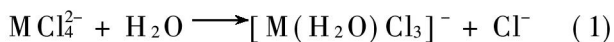
显然,在萃取率曲线凹谷的两边发生了两种机理不同的萃取反应。

1.4 Pd(II) 氯配离子在离子交换树脂交换时的两种反应现象

少量的 H_2PdCl_4 溶液在低酸度下进行离子交换时, Pd(II) 的氯配离子既可以全部被阴离子交换树脂吸附,也可以全部被阳离子交换树脂吸附,原因是 Pd(II) 的氯配离子其水合及氯合反应十分迅速, $PdCl_4^{2-}$ 及 $[Pd(H_2O)Cl]_3^-$ 物种可被阴离子树脂吸附,而 $[Pd(H_2O)_3Cl]^+$ 及 $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ 物种则可被阳离子交换树脂吸附。在溶液流经离子交换柱的时间过程中,快速的转化反应可以导致 Pd(II) 的配离子全部吸附到阴树脂或全部吸附到阳树脂。

2 讨论

对于铂族金属,配离子化学反应的发生不能单从热力学数据判断,必须同时考虑配离子在水溶液中的动力学惰性(文献中多使用“活性”,它与本文“惰性”相反)。许多从热力学判断属反应推动力很大的反应,常常因配离子的惰性高而不能进行。Stern 于 1981 年用氯配离子一水合反应的平衡常数 $K(\text{mol}^{-1})$ 和速率常数 $k(\text{s}^{-1} \text{ 或 } \text{min}^{-1})$ 分别作为该配离子热力学稳定性和动力学惰性的量度。如配离子的一水合反应为:



在上式中平衡常数 K 值愈小则 MCl_4^{2-} 的热力学稳定性愈大,而反应速率常数 k 值愈大则配离子

的动力学惰性愈小。实际上 K 值取对数后, $\lg K$ 即为 MCl_4^{2-} 的一级不稳定常数。

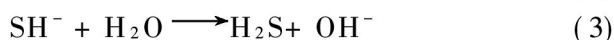
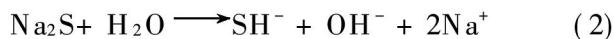
对于 Pd(II) 的氯配离子,总积累稳定常数 $\lg \beta_4 = 11.5$, 比总积累稳定常数 $\lg \beta_4 = 16.0$ 的 Pt(II) 氯配离子更容易发生水合反应,随水溶液中 Cl^- 浓度的不同,迅速生成 $[Pd(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$ 这一系列具有不同电荷的物种。根据氯离子与 Pd(II) 配位的逐级稳定常数: $\lg \beta_1 = 4.47$ 、 $\lg \beta_2 = 7.74$ 、 $\lg \beta_3 = 10.02$ 和 $\lg \beta_4 = 11.5$, 可以计算出不同盐酸浓度溶液中氯离子与 Pd(II) 配位的各种物种分布百分数,如表 4 所列。

此外, Pd(II) 配合物的取代反应动力学惰性在六个铂族金属元素中最小, Grant 于 1990 年归纳出贵金属配合物取代反应动力学惰性的相对大小顺序,结果列于表 5。

根据 $PdCl_4^{2-}$ 配离子热力学稳定性和动力学惰性最小,很容易解释本文给出的 4 类反应现象。

2.1 硫化钠与 Pd(II) 反应的两种机理

硫化钠在水中极易水解,反应式为:



式(2)的一级水解平衡常数 $K_1 = 8$, 式(3)的二级水解平衡常数 $K_2 = 1.1 \times 10^{-7}$, 因此二级水解可忽略不计。本文表 1 实验用的 Na_2S 溶液浓度为 0.2 mol/L , 可算出水解度为 97.5%, 即其中 $[SH^-] = 0.195 \text{ mol/L}$, $[S^{2-}] = 0.005 \text{ mol/L}$ 。当把 Na_2S 溶液滴加入 H_2PdCl_4 溶液中时, SH^- 离子立即从平面正方形 $PdCl_4^{2-}$ 配离子的 Z 轴方向与中心离子结合形成过渡态,并立即分解出 PdS, 反应式为:



反应式(4)的平衡常数和速率常数都相当大,为不可逆过程,因此即使 H_2PdCl_4 溶液中游离 HCl 浓度高达 6 mol/L , Na_2S 溶液滴入后其中的 SH^-

表 4 不同盐酸浓度下 Pd(II) 氯配离子的分布

Table 4 Distributions of Pd chlorocomplexes in HCl solutions with different concentrations (%)

$[HCl]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[Pd(H_2O)_4]^{2+}$	$[Pd(H_2O)_3Cl]^+$	$[Pd(H_2O)_2Cl_2]$	$[Pd(H_2O)Cl_3]^-$	$[PdCl_4]^{2-}$
0.01	~ 0	4.40	27.13	60.8	7.7
0.10	0	0.30	1.94	43.4	54.6
1.00	0	~ 0	0.03	7.6	92.6
3.00	0	0	~ 0	2.6	97.4
5.00	0	0	~ 0	1.6	98.4

表 5 铂族金属配合物取代反应的动力学惰性

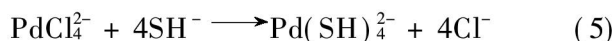
Table 5 The kinetics inertia data of platinum group metal in ligand substituted reactions

Ru		Rh		Pd	
Ru(III) $10^3 - 10^4$		Rh(III) $10^3 - 10^4$		Pd(II) 1	
Ru(IV) $10^5 - 10^6$					
Os		Ir		Pt	
Os(III) $10^7 - 10^9$		Ir(III) $10^4 - 10^5$		Pt(II) $10^3 - 10^5$	
Os(IV) $10^{10} - 10^{12}$		Ir(IV) $10^8 - 10^{10}$		Pt(IV) $10^{10} - 10^{12}$	

The Grant's kinetics activity data were reciprocated to define as the kinetics inertia data in this paper, and Pd(II) is taken as 1.

离子立即被消耗掉, 不会产生形成 H_2S 的反应, 因而嗅不到 H_2S 臭味。到达反应终点时可观察到溶液突然凝聚的原因, 具体参见文献[4]。

当改变反应剂混合方式, 将 H_2PdCl_4 溶液快速倾入到化学计量过量的 Na_2S 溶液中时, 发生如下反应:

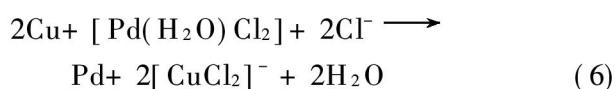


此种情况下, 反应过程无沉淀出现, 将反应产物在沸水浴中加热 1h 后, 获得的棕色透明溶液, 可能是如 PdS_2^{2-} 的硫代盐溶液。

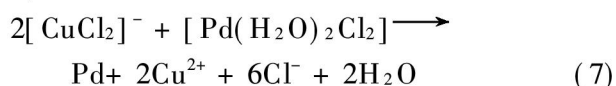
2.2 铜置换 Pd(II) 的两种反应机理

在低酸度下, 当 H_2PdCl_4 溶液的 $pH = 2$ 时, 其中 $[H^+] \approx 0.01 \text{ mol/L}$, 根据表 4, 溶液中配离子的物种 $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$ 占 27.13%, $[Pd(H_2O)-Cl_3]^-$ 占 60.8%。

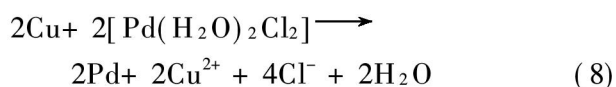
当铜片放入溶液后, 铜片表面可以优先发生与中性配合物的反应:



式(6)产生的 $CuCl_2$ 在液相中可立即发生还原 Pd(II) 的反应



总反应式为

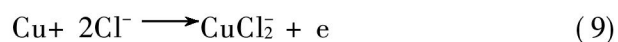


Cu 片放入溶液后发生式(6)的反应, 溶液立即变黑, 反应式(7)在液相中进行因而使溶液混浊, 总反应表明置换出的 Pd 与进入溶液中的 Cu 的摩尔比为 1:1, Cu 最终以正二价离子进入溶液, 这些都与观察到的实验现象及测定数据相符。

当然, $[Pd(H_2O)_2Cl_3]^-$ 也可以引发与上述反应

类似的一系列反应, 而且随着式(6)的进行, $[Pd(H_2O)_2Cl_3]^-$ 也可转化为 $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$ 中性配合物, 实际情况很复杂, 但总的反应过程属于 Cu 使 Pd(II) 发生化学还原的反应。

在高酸度下, 当盐酸浓度在 3.0~5.0 mol/L 时, 由于 Cl^- 浓度高, 铜片放入溶液后, Cu 片表面将发生以下反应:



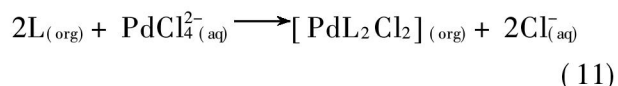
式(9)使铜片带上一定负电荷后则可以吸附 H^+ , 以吸附的 H^+ 为桥再吸附 $PdCl_4^{2-}$, 然后发生电子转移, 并在铜片表面沉积一部分钯:



此后, 在铜片上形成 Cu-Pd 微电池, 式(9)及式(10)分别以阳极反应和阴极反应而继续进行。式(9)产生的 $CuCl_2$ 在高酸度下还可转化为 $CuCl_3^-$, 甚至有 $CuCl_3^{2-}$, 它们因带负电荷高而产生牢固的水化层, 难于在液相中与 $PdCl_4^{2-}$ 发生反应。由于反应只在铜片表面上发生, 产生的钯逐渐镀在铜面上呈银灰色, 溶液则始终保持清亮而不混浊。随着镀层的增厚, 铜离子向溶液中的转移受到障碍, 在 60 min 后, 反应速度有所降低。此外, 由于 H^+ 在金属钯表面析氢的过电位很低, 还出现了在钯镀面上产生氢气泡的阴极反应, 因此铜置换 Pd(II) 在高酸度下是电化学过程, 溶解的铜和析出的钯的摩尔比在 60 min 时即达到 5.3:1, 如表 3 所列。在盐酸溶液中铜置换铂族金属时出现放氢反应的原因, 本文作者有专门的研究报道^[9, 10]。

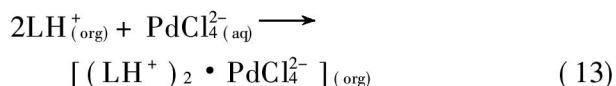
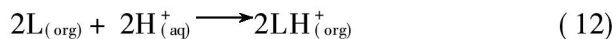
2.3 亚砷萃取 Pd(II) 的两种反应机理

研究表明, 盐酸浓度 < 2.0 mol/L 时的萃取属配体取代机理, 萃取反应式为:

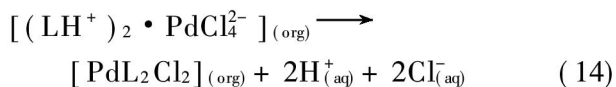


式(11)中的 L 表示亚砷分子。式(11)与 H^+ 浓度无关, 但与 Cl^- 浓度有关, 盐酸浓度低时, 水相中 Cl^- 浓度也很低, 有利于萃取反应的进行。式(11)属有机相和水相间的界面反应, 速度缓慢, 升高温度有利于反应进行。此外, 低酸度下溶液中的 $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$ 物种增多, 它也有利于亚砷分子进入 Pd(II) 氯配离子的内界配位。低酸度下萃取获得的饱和萃合物可以在低温下干燥, 其组分分析得到的摩尔比 $n(Pd):n(Cl):n(S)$ 为 1:2.1:1.9, 接近 1:2:2, 与式(11)的产物结构基本吻合。

HCl 浓度大于 2.0 mol/L 后的萃取属于离子缔合机理, 萃取反应式为:



从式(12)和(13)看出,首先是亚砷分子发生质子化反应,或者说成是氢离子被有机分子溶剂化,同时水相中的 PdCl_4^{2-} 配离子跟随而进入有机相。盐酸酸度愈高则愈有利于式(12)和(13)的进行,而且是 H^{+} 离子浓度的影响非常显著。离子缔合机理的萃取反应速率很快。过程放热,进入有机相中的离子缔合物还会发生式(14)的转化反应:



高酸度下萃取获得的饱和萃合物是一种不能干燥的糊状物,无法作准确的组分分析。但饱和萃合物中 Pd 的浓度达 0.33 mol/L,亚砷(DOSO)的浓度为 0.1 mol/L,溶剂化数为 3,因此萃合物的组分可能为 $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2] \cdot [\text{H}^{+}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{L}) \cdot \text{Cl}^{-}]$ 。

从图 2 还可看出,随着有机相中 DOSO 浓度的增大,萃取率曲线上出现的凹谷愈来愈小,当 $[\text{DOSO}] > 1 \text{ mol/L}$ 后,凹谷完全消失,因为从式(11)及式(12)看出两种机理的反应速率均与有机相中 DOSO 浓度有关。DOSO 浓度增大后,两种机理的反应都可以快速进行。

2.4 离子交换树脂吸附 Pd(II) 的两种反应现象

用阳离子或阴离子交换树脂处理含 Pd(II) 氯配离子的溶液时,通常是在低酸度下(例如 $\text{pH} = 1$)进行,根据表 4 所列数据, Pd(II) 氯配离子可以被阴离子交换树脂完全吸附。对于阳离子交换树脂,虽然此条件下配阳离子物种 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{+}$ 含量不多,但随着它被吸附后配离子物种间的平衡被破坏,新的配阳离子又将产生,因此只要树脂柱足够长,交换液的流速适当放慢, Pd(II) 也可被阳离子交换树脂完全吸附。

3 结语

在涉及沉淀、置换、萃取及离子交换的一些湿法冶金化学反应过程中,钯(II)的氯配离子 PdCl_4^{2-} 常常显现出特殊的反应行为。本文作者列举的 4 种反应表明,随着反应剂混合方式的不同,或溶液中盐酸浓度的不同,反应常会经历不同的机理,出现不同的反应现象。在铂族金属的各种氯配离子中, PdCl_4^{2-} 具有最低的热力学稳定性和最大的动力学活性,导致它极易发生水合反应,形成带

不同电荷的各种水合氯合配离子,从而导致化学反应机理的复杂化。

需要加以指出的是,具有类似结构的 Pt(II) 氯配阴离子 PtCl_4^{2-} , 由于热力学稳定性高和动力学活性小,其反应行为与 PdCl_4^{2-} 差异很大。如 Na_2S 溶液滴加到 H_2PtCl_4 溶液中时,不会出现沉淀,明显地有 H_2S 放出,最后生成一种 SH^{-} 和 S^{2-} 的配合物溶液; Cu 片放入 H_2PtCl_4 溶液中时,低酸度下反应很慢,不会有黑色沉淀产生,高酸度下则析 H_2 反应比置换 Pd(II) 时明显;亚砷萃取时,低酸度下 DOSO 完全不萃取 Pt(II),当 H^{+} 浓度为 0.1 mol/L 时,即使萃取混相时间长达 30 min, Pt(II) 也不被萃取,只有当 HCl 浓度大于 4.0 mol/L 后, PtCl_4^{2-} 才明显地可萃入有机相;对于离子交换树脂的交换反应, PtCl_4^{2-} 只能被阴离子交换树脂吸附,而决不会被阳离子交换树脂吸附。

PdCl_4^{2-} 与 PtCl_4^{2-} 两种配阴离子反应行为有显著差异的根本原因来自 Pd 属于轻铂族, Pt 属于重铂族,两者的原子半径相同,但后者的外电子层多了 14 个 4f 电子,使两者结构相似的配离子的反应行为差异很大,对此本文作者在文献[11]中有详细的研究讨论。

REFERENCES

- [1] 陈景,孙常焯. 氯化铵反复沉淀法分离钯中贱金属[J]. 稀有金属, 1980, 3: 35-42.
CHEN Jing, SUN Chang-zhuo. Separation of base metals from palladium by using NH_4Cl precipitation[J]. Rare Metals, 1980, 3: 35-42.
- [2] 陈景. 铂族金属配合物稳定性与原子结构的关系[J]. 贵金属, 1984, 3: 1-10.
CHEN Jing. Relationship between chemical stability of platinum-group metal complexes and their atomic structure[J]. Precious Metals, 1984, 3: 1-10.
- [3] 陈景. 再论轻重铂族元素配合物化学性质的差异[J]. 贵金属, 1994, 3: 1-8.
CHEN Jing. Difference in chemical properties of light and heavy platinum-group metals[J]. Precious Metals, 1994, 3: 1-8.
- [4] 陈景,杨正芬. 贵金属氯配离子与硫化钠的两种反应机理及应用[J]. 有色金属, 1980, 4: 39-46.
CHEN Jing, YANG Zheng-fen. Two different mechanism occurred when precious metal chloride anions reacted with Na_2S [J]. Nonferrous Metals. 1980, 4: 39-46.
- [5] 陈景,崔宁. 盐酸介质中铜置换钯的两种反应机

- 理[J]. 贵金属, 1993, 4: 1 - 9.
- CHEN Jing, CUI Ning. Two different reaction mechanisms on Cu cementation of palladium in HCl solutions [J]. Precious Metals, 1993, 4: 1 - 9.
- [6] 张永柱, 陈 景, 谭庆麟. 二正辛基亚砷萃取钯(II) 的动力学和机理[J]. 贵金属, 1988, 4: 10 - 23.
- ZHANG Yong-zhu, CHEN Jing, TAN Qing-lin. Study on the kinetics and the mechanism of extracting palladium(II) by di- π -noctyl sulfoxide(DOSO) [J]. Precious Metals, 1988, 4: 10 - 23.
- [7] 王国平, 朱沁华, 王汉章. 二(2-乙基己基) 亚砷萃取钯(II) 的机理及萃合物的组成和结构[J]. 无机化学学报, 1987, 3(2): 108 - 112.
- WANG Guo-ping, ZHU Qin-hua, WANG Han-zhang. Mechanism of extraction of palladium(II) with di-(2-ethylhexyl) sulfoxide composition and structure of extracted complex[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 1987, 3(2), 108 - 112.
- [8] 朱沁华, 刘国兴, 王汉章. 高酸度下二(2-乙基己基) 亚砷萃取钯的机理研究[J]. 无机化学学报, 1988, 4 (3): 70 - 74.
- ZHU Qin-hua, LIU Guo-xing, WANG Han-zhang. Study on mechanism of extracting palladium(II) by di (2-ethylhexyl) sulfoxide at high acidity[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 1988, 4(3): 70 - 74.
- [9] CHEN Jing, CUI Ning, et al. Hydrogen evolution reaction of copper catalyzed by platinum in hydrochloric acid[J]. Chinese Science Bulletin, 1989, 34(6): 522 - 523.
- [10] 陈 景, 潘 诚, 崔 宁. 铂钯钌铑的氢过电位比较研究[J]. 贵金属, 1992, 1: 14 - 18.
- CHEN Jing, PAN Cheng, CUI Ning. Study on the comparison of hydrogen over potential between platinum, palladium and rhodium[J]. Precious Metals, 1992, 1: 14 - 18.
- [11] 陈 景. 铂族金属化学冶金理论与实践[M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 1995.
- CHEN Jing. The Platinum Group Metal Chemical Metallurgy Theory and Practice [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1995.

(编辑 何学锋)