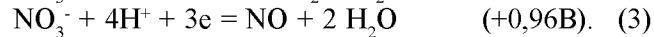
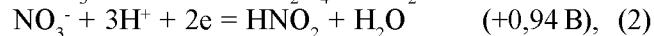
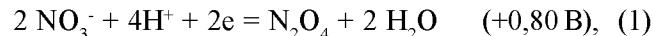


## АКТИВИРОВАННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Изучено взаимодействие палладия с концентрированной азотной кислотой с введением добавок соляной кислоты. Влияние соляной кислоты выражается в резком возрастании величин скоростей реакции. Максимальное возрастание величины скорости растворения палладия достигается при введении  $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соляной кислоты в 12–13 моль·л<sup>-1</sup> раствор азотной кислоты. Результатирующая скорость реакции взаимодействия палладия с азотной кислотой определяется соотношением скоростей пассивирования поверхности палладия растворенным кислородом и ее активирования введением хлорид-ионов или продуктами реакции.

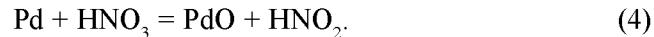
В литературе указано [1–3], что палладий взаимодействует с азотной кислотой. Обобщенные в работах [4–7] данные о скорости коррозии палладия сводятся к тому, что в 0,1 моль·л<sup>-1</sup> азотной кислоте она исчезающе мала, а величина скорости коррозии в 1,0 моль·л<sup>-1</sup> растворе составляет 0,7 г·м<sup>-2</sup>·сут<sup>-1</sup>, т.е.  $7,6 \cdot 10^{-12}$  г-ат·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. В концентрированной азотной кислоте палладий растворяется быстро, при нагревании коррозия ускоряется кислородом и оксидами азота.

В работе [8] установлена связь кинетических и термодинамических характеристик растворения металлов Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Cd, Tl, Ni, Sn, Pb, Cu, Ge, Ag, Hg, Pd в азотной кислоте (1 моль·л<sup>-1</sup> азотная кислота без перемешивания при 25°C или близкой к ней). Сделан вывод, что в ряду слева от таллия процесс лимитируется диффузией, а справа – химической кинетикой реакции непосредственного восстановления кислоты металлом. Это осуществимо, если стандартный потенциал металла отрицательнее потенциалов реакций



Потенциал 0,9 В является нижней границей для взаимодействия металлов с азотной кислотой. Авторы [8] отмечают, что экспериментально наблюдаемые скорости растворения, близкие к расчетным, известны лишь для некоторых металлов, а в большинстве случаев результаты не относятся к истинной изучаемой реакции и осложнены наличием на поверхности металлов оксидных пленок.

Согласно [9] на поверхности палладия идет образование оксидного слоя в результате его взаимодействия с азотной кислотой:

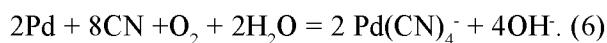


Атомы палладия оксидного слоя сохраняют связь с металлической фазой и таким образом могут защищать металл от действия азотной кислоты. Затем на оксидном слое происходит катодное восстановление азотной кислоты по реакции (2) и далее



Анодом служат участки металлического палладия, свободного от оксидной пленки, причем поверхностная концентрация пассивированных атомов значительно больше концентрации свободных от кислорода поверхностных атомов палладия. Исходя из химических свойств растворение оксидной пленки палладия в азотной кислоте маловероятно. Суммарная скорость лимитируется замедленным гетерогенным химическим процессом выхода ионов палладия из металла в раствор [9].

Формирование на палладии пассивирующих оксидных слоев за счет кислорода раствора обнаружено в ряде работ [10–14], посвященных химическим и электрохимическим реакциям палладия в цианистых растворах. На кинетических кривых фиксировался индукционный период, обусловленный формированием и растворением оксидных пленок. Скорость процесса лимитировалась химической реакцией палладия с кислородом, который непосредственно участвовал в растворении.



В отсутствие кислорода реакция (6) не идет.

По результатам, обобщенным в [15], в системе палладий–кислород адсорбция кислорода из газовой фазы на металлическом палладии уже при низкой температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) является необратимой. На металлическом палладии (чернь) адсорбированный кислород находится в двух формах, каждая из которых характеризуется энергетической однородностью и значительной прочностью связей палладий–кислород. Первая форма слабосвязанного кислорода представляет собой поверхности-хемосорбированный молекулярный, вероятно, заряженный кислород  $\text{O}_2^{2-}$ . Вторая форма прочносвязанного кислорода соответствует атомарному приповерхностному кислороду  $\text{O}^\cdot$ . Содержание кислорода на поверхности палладия незначительно растет при повышении температуры адсорбции от 20 до  $100^\circ\text{C}$  в основном за счет увеличения доли слабосвязанного кислорода первой формы. Следовательно, без специальных приемов десорбции исходная поверхность палладия имеет прочные оксидные слои, сформированные путем необратимой адсорбции кислорода, и их прочность зависит от температуры адсорбции.

Для растворения платиновых металлов обычно применяют концентрированные азотную и соляную кислоты при значительном их избытке от стехиометрически необходимого количества. Быстрое

химическое взаимодействие ведет к безвозвратным потерям реагентов уже на стадии приготовления смеси кислот, что создает проблемы утилизации высокотоксичных веществ и защиты окружающей среды. В связи с ужесточением требований к экологической чистоте технологий, экономичному использованию реагентов и необходимости ускорения процессов изучено взаимодействие в системе  $\text{Pd}-\text{HNO}_3-\text{HCl}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования выполнены в условиях, соответствующих требованиям работы с особо чистыми веществами. Термостатируемую ячейку из стекла, посуду и дистилляторы из кварца отмывали от следов примесей последовательной обработкой содовым раствором, водой, концентрированной соляной кислотой при кипячении и водой. От примесей и адсорбированных ионов хлора отмывали обработкой горячей нитрующей смесью (концентрированная серная кислота, содержащая 15÷30% концентрированной азотной кислоты), затем многократно бидистиллятом. Воду, азотную и соляную кислоты очищали адсорбцией примесей на окисленном активированном угле и двойной перегонкой.

Кинетические измерения при взаимодействии палладия с концентрированной азотной кислотой проводили с введением добавок соляной кислоты в присутствии кислорода воздуха при механическом перемешивании ( $60 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и температуре  $25^\circ\text{C}$ . При изучении кинетики химических реакций использован аффинированный палладиевый порошок ПdАП-1 чистотой 99,969%. Навеска порошка соответствовала получению  $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  раствора палладия. Концентрацию палладия определяли комплексонометрическим методом [16].

Палладий в порошке или в виде пластин растворяется в концентрированной азотной кислоте медленно, и чем выше кислота, тем медленнее протекает реакция. Снятие исходного защитного слоя возможно введением очень низких концентраций хлорид-ионов. Например, без конвективного доступа кислорода, в то время как протекает диффузия растворенного кислорода, достаточно ввести  $10^{-6}\div10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  соляной кислоты для полного растворения палладия.

Кинетические кривые взаимодействия палладия с концентрированной азотной кислотой с введением соляной кислоты приведены на рис. 1.

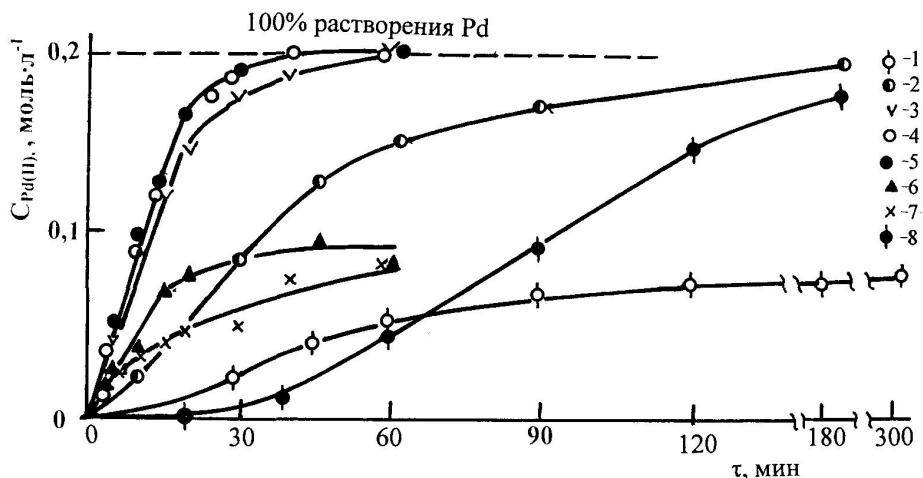


Рис. 1. Изменение концентрации палладия в растворе во время взаимодействия палладия с 12,8 моль·л⁻¹ азотной кислотой при активации введением соляной кислоты, 25 °C. Расчетная концентрация палладия 0,2 моль·л⁻¹ при полном его растворении.

Концентрация соляной кислоты, моль·л⁻¹: 1 – 1·10⁻⁵; 2 – 1·10⁻⁴; 3 – 5·10⁻⁴; 4 – 1·10⁻³; 5, 8 – 2,5·10⁻³; 6 – 0,8; 7 – 1,2;  
8 – растворение палладиевой пластины

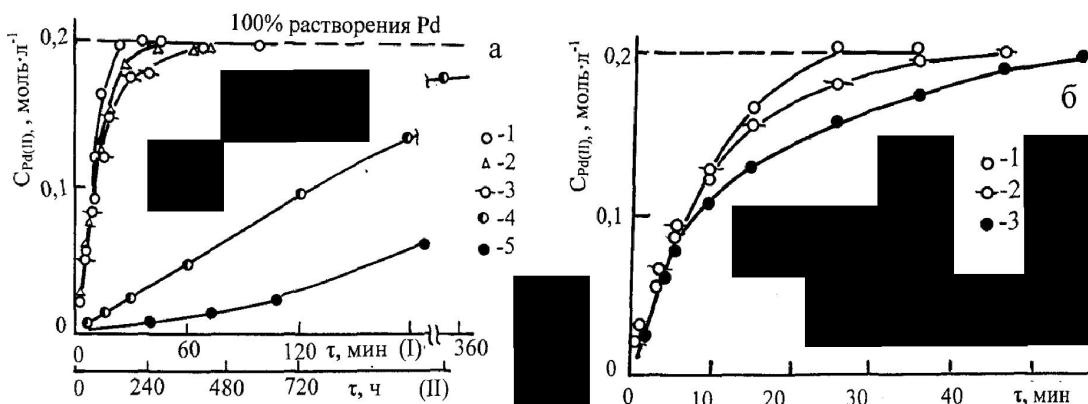


Рис. 2. Изменение концентрации палладия в растворе в течение взаимодействия палладия с азотной кислотой при активации введением 2,5·10⁻³ моль·л⁻¹ соляной кислоты, 25 °C. Расчетная концентрация палладия 0,2 моль·л⁻¹ при полном его растворении.

Концентрация азотной кислоты, моль·л⁻¹, а – 1 – 12,8; 2 – 11,0; 3 – 10,0; 4 – 7,0; 5 – 1,0; б – 1 – 12,8; 2 – 13,4; 3 – 15,0;  
а – (1-4) – шкала 1; (5) – шкала 2

При содержании HCl  $1 \cdot 10^{-5}$  моль·л⁻¹ наблюдается индукционный период, затем рост скорости процесса с последующим резким ее уменьшением (рис. 1, кривая 1). Увеличение концентрации соляной кислоты до  $1 \cdot 10^{-4}$  моль·л⁻¹ приводит к уменьшению индукционного периода и росту скорости, которая, однако, снижается еще до полного растворения палладия (рис. 1, кривая 2). При концентрации соляной кислоты  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·л⁻¹ скорость достигает предельного максимального значения и далее с ее ростом остается постоянной. При полном снятии слоя адсорбированного кислорода должны быть равны скорости реакций палладия с азотной кислотой как для пластины, так и порошка. Тогда изменение концентрации палладия в растворе во времени будет прямо

пропорционально величинам их поверхностей. По данным растворения палладиевой пластины с известной геометрической поверхностью (рис. 1, кривая 8) и порошков при концентрации соляной кислоты  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль·л⁻¹ найдены доступные для реакции поверхности порошков трех партий, см<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>: 16,65; 25,0; 29,0.

При введении стехиометрического количества соляной кислоты для образования хлористого палладия кинетические измерения по принятой методике провести невозможно вследствие выпадения осадка. Если соляная кислота взята в соотношении Pd:Cl=1:4, что достаточно для получения растворимой тетрахлорпалладиевой кислоты, то в начальный период на поверхности образуется незначительный

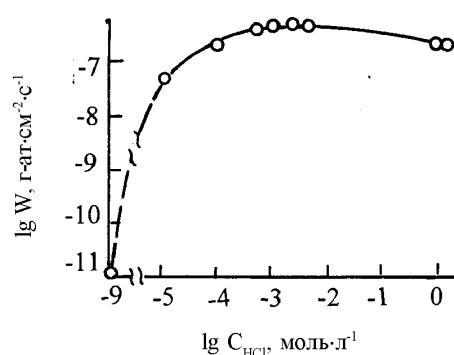


Рис.3. Зависимость логарифма скорости от логарифма концентрации соляной кислоты в реакции взаимодействия палладия с 12,8 моль·л<sup>-1</sup> раствором азотной кислоты, 25 °C

осадок и скорость реакции близка к величине в отсутствие солевого осадка (рис.1, кривая 6). Близкая величина скорости найдена при  $\text{Pd:Cl} = 1:6$ .

В области концентраций соляной кислоты, при которой процесс характеризуется постоянной максимальной величиной скорости, изучено влияние концентрации азотной кислоты (рис. 2).

Кинетические кривые, полученные в случае введения  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соляной кислоты, показывают, что скорость реакции, постоянная в области концентраций азотной кислоты –  $15 \div 11$  моль·л<sup>-1</sup>, слабо снижается при переходе к 10 моль·л<sup>-1</sup> растворам и затем сильно уменьшается с разбавлением кислоты. Следует отметить, что в растворе, содержащем 15 моль·л<sup>-1</sup> азотной кислоты, наблюдается некоторое снижение скорости растворения, обусловленное, вероятно, образованием солевого слоя хлористого палладия, низкая растворимость которого дополнитель но уменьшается с ростом концентрации азотной кислоты.

Зависимость величин логарифмов скоростей гетерогенной реакции от  $\lg C_{\text{HCl}}$  в широком диапазоне изменения концентрации соляной кислоты показывает, что в области  $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> HCl величина  $\lg W$  постоянна; отмечается небольшое ее снижение с ростом концентрации до  $0,8 \div 1,2$  моль·л<sup>-1</sup>, т.е. до отношений концентраций  $\text{Pd:Cl} = 1:4$  и  $1:6$  (рис. 3).

Опыты проводились в воздушной среде, перемешивание обеспечивало доступ кислорода к поверхности палладия и отвод продуктов реакции в глубь раствора. В области очень низких концентраций соляной кислоты ( $10^{-6} \div 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>) палладиевый порошок при перемешивании раствора пассивировался. В отсутствие перемешивания начиналось актив-

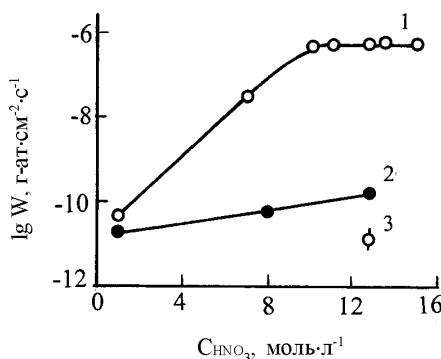


Рис.4. Зависимость логарифма скорости реакции палладия с азотной кислотой от ее концентрации: 1 – при активировании  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соляной кислоты; 2, 3 – без активирования

ное взаимодействие палладия с азотной кислотой, приводящее к полному его растворению. Если после частичного растворения палладия перемешивание возобновлялось, то растворение прекращалось и пассивность сохранялась даже при ограничении доступа кислорода в результате отключения перемешивания. Видно, что для активации достаточно присутствие очень низких концентраций соляной кислоты, но связанные в прочное соединение с растворившимся палладием ионы хлора не активируют окисленную кислородом поверхность.

Активирование реакции при чрезвычайно низкой концентрации «свободных» ионов хлора, равной  $10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>, возможно в отсутствие конвективного переноса кислорода (в опытах без перемешивания). В этом случае следует обратить внимание на то, что значительное обогащение слоя раствора у поверхности ионами палладия должно было бы снизить концентрацию «свободных» ионов хлора, однако пассивирования не наблюдалось. Следовательно, продукты реакции, в частности  $\text{NO}$ , поддерживают поверхность палладия в активном состоянии.

Изменение величин скоростей реакции активированного взаимодействия порошка палладия с азотной кислотой в зависимости от ее концентрации в растворе ( $1 \div 15$  моль·л<sup>-1</sup>) показано на рис.4 (кривая 1) в сравнении с данными для реакции палладия с особо чистой азотной кислотой (кривая 2). Скорости реакции в особо чистых растворах азотной кислоты чрезвычайно малы и слабо возрастают с увеличением ее концентрации. При сравнении этих данных с величиной логарифма скорости для растворения палладиевой пластины (рис.4, точка 3) видно, что палладиевая пластина взаимодействует с азотной

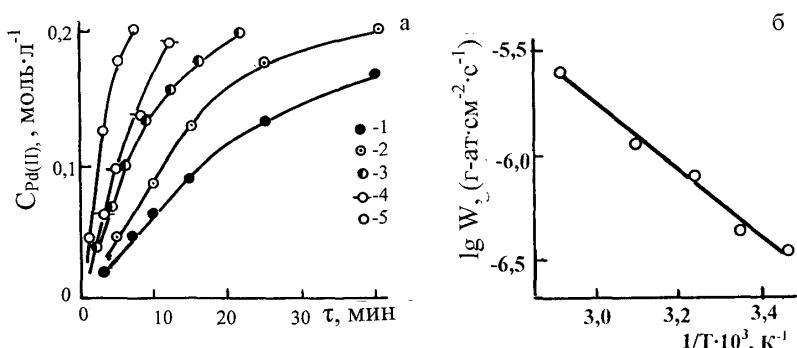


Рис.5 Изменение концентрации палладия в растворе в течение взаимодействия палладия с азотной кислотой при активации введением  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соляной кислоты, а – при температуре, °С: 1 – 15,5; 2 – 25; 3 – 35; 4 – 50; 5 – 70; б – зависимость логарифма скорости реакции от 1/T

кислотой значительно медленнее, т.е. имеет более плотные исходные защитные слои или более чистую поверхность, чем губчатый порошок палладия. Влияние соляной кислоты выражается в резком возрастании величин скоростей реакции в концентрированных растворах азотной кислоты. Эффект активирования реакции резко снижается в области концентраций  $10 \div 1$  моль·л<sup>-1</sup> растворов азотной кислоты, и в разбавленной кислоте величины скоростей активированной и неактивированной реакции отличаются лишь в 2,8 раза. Максимальное возрастание величины скорости в  $3,64 \cdot 10^4$  раз достигается уже при введении  $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соляной кислоты в  $12 \div 13$  моль·л<sup>-1</sup> раствор азотной кислоты в случае растворения палладиевой пластины, для порошка ускорение происходит в  $3,4 \cdot 10^3$  раз.

В области постоянных величин скоростей реакции взаимодействия палладия с азотной кислотой ( $11 \div 15$  моль·л<sup>-1</sup> азотной кислоты,  $\geq 1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соляной кислоты) скорость реакции увеличивается с ростом температуры в диапазоне  $15,5 \div 70^\circ\text{C}$  (рис. 5).

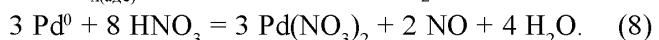
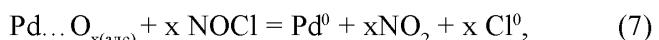
Зависимость логарифма скорости от  $1/T$  прямолинейная, и рассчитанная по уравнению Аррениуса величина энергии активации составляет  $31,4$  кДж·моль<sup>-1</sup>, что указывает на кинетическое ограничение скорости реакции.

Таким образом, результатирующая скорость реакции взаимодействия палладия с азотной кислотой определяется соотношением скоростей пассивирования поверхности палладия растворенным кислородом и ее активирования введением хлорид-ионов или продуктами реакции.

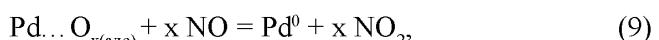
Для поддержания поверхности в активном состоянии при непрерывном конвективном доступе кислорода (перемешивание раствора на воздухе) необходимо присутствие более высокой концентрации соляной кислоты. В наших опытах максимальное снятие оксидного слоя достигается при ее концентрации  $\geq 1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> в растворах  $10 \div 15$  моль·л<sup>-1</sup> азотной кислоты. Снижение концентрации азотной

кислоты, приводящее к усилению гидролиза хлористого нитрозила [17] и неполному снятию защитного слоя, дает резкий спад скорости реакции. В связи с этим величины скоростей активированной и неактивированной реакции в растворе 1 моль·л<sup>-1</sup> азотной кислоты близки между собой.

Процесс активированного взаимодействия палладия с азотной кислотой на воздухе можно представить следующей схемой реакций:



Оксид азота далее может активно вступать в реакции



На начальном этапе хлористый нитрозил снимает адсорбированный кислород, а продукт реакции (8) – оксид азота – непосредственно участвует в реакции с адсорбированным кислородом по (9). Оксид азота может регенерировать хлористый нитрозил по реакциям (9), (10) и защищать чистую поверхность палладия от окисления растворенным кислородом. Согласно схеме оксид азота непосредственно не участвует в окислении палладия, что согласуется с данными [18], где показано, что оксид азота, барботажем подаваемый в различные растворители ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ), не окислял палладий. В подобных условиях палладий взаимодействовал с диоксидом азота и хлористым нитрозилом. В условиях наших опытов вклад взаимодействия  $\text{NO}_2$  и  $\text{NOCl}$  с палладием мал в связи с их низкими концентрациями в растворах. В случае сильно окисленной поверхности и низкой концентрации хлористого нитрозила (при  $1 \cdot 10^{-3} < [\text{HCl}] > 1 \cdot 10^{-6}$ ) на кинетических кривых проявлялся индукционный период, обусловленный наличием и последующим снятием оксидной пленки. При конвективной дос-

тавке кислорода индукционный период при  $10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup> соляной кислоты в растворе длился очень долго – палладий сохранял пассивность в течение 11 ч (длительное испытание не проводилось). Прекращение перемешивания ускоряло реакцию.

По мере накопления палладия в растворе сильное комплексообразование между ионами палладия и хлора приводило к снижению концентрации «свободных» для реакции образования хлористого нитрата ионах хлора. Вследствие этого при небольшой исходной концентрации соляной кислоты ( $5 \cdot 10^{-4}$ ) и конвективной диффузии кислорода растворение замедлялось или практически прекращалось – палладий пассивировался. Ионы хлора, таким образом, являются расходуемым активатором, и получение высококонцентрированных по палладию нитратных растворов в присутствии кислорода необходимо проводить без перемешивания.

Обобщая известные и наши данные о кинетике реакций взаимодействия палладия с азотной кислотой, можно сделать заключение о том, что низкие скорости реакций наблюдались в особо чистых растворах азотной кислоты и в условиях окисления палладия растворенным кислородом, а при ограничении доступа кислорода в неперемешиваемом растворе скорость растворения выше. Заключение о высокой скорости растворения палладия в концентрированной азотной кислоте, содержащееся во многих руководствах, по-видимому, основано на результатах, полученных с недостаточно очищенными от ионов хлора растворами азотной кислоты и палладием (особенно мелкодисперсным).

Максимальная скорость активированной хлорионами реакции ( $4 \cdot 10^{-7}$  г·ат·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) в концентрированной азотной кислоте ( $10 \div 15$  моль·л<sup>-1</sup>) близка к величине  $1,45 \cdot 10^{-7}$  г·ат·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, найденной для реакции взаимодействия палладия с хлорированными солянокислыми растворами [7, 8]. Следует отметить, что активированная следами хлор-ионов реакция является самой быстрой из процессов растворения палладия в азотной кислоте, даже в «царской водке» отмечается уменьшение скорости за счет частичного блокирования поверхности солевыми осадками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М., 1978. 364 с.
2. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев А.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М., 1972. 616 с.

3. Бимини Ф.Е. Аналитическая химия благородных металлов. М., 1969. Ч.1. 297 с.
4. Коррозия металлов / Под.ред. Скорчеллети В.В. М., 1952. Ч.1,2. 1256 с.
5. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М.; Л., 1966. 847 с.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Ч.3. С.412.
7. Коровин Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М., 1976. 240с.
8. Репинский С.М. Кинетика растворения металлов в азотной кислоте // Ж. физ. химии. 1963. Т.37, № 5. С.979-982.
9. Мюллер Р.Л., Афанасьева-Потенун Е.Я. Растворение палладия в азотной кислоте // Ж. неорган. химии. 1957. Т.2, вып.6. С.1306-1316.
10. Каковский И.А., Светлов В.А. Кинетика цианирования сплавов палладия с серебром // Изв. АН ССР. Металлы. 1965. № 3. С.50-58.
11. Светлов В.А., Каковский И.А. Исследование кинетики процесса цианирования палладия и его сплава с серебром // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1967. № 2. С. 68-74.
12. Каковский И.А., Светлов В.А. О кинетике взаимодействия с цианистыми растворами палладия, серебра и серебро-палладиевых сплавов // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1967. № 3. С.36-39.
13. Каковский И.А., Светлов В.А., Халезов Б.Д. Исследование анодной и катодной поляризации палладия в цианистых растворах // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1969. № 3. С.51-57.
14. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М., 1957. 224 с.
15. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата, 1979. 278 с.
16. Юфа Т.П., Осищева А.А., Яблонский Н.Г. // Анализ и технология благородных металлов. М., 1977. С. 201.
17. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.
18. Голубова Е.А., Золотов А.В., Волкова Г.В. Оксиды азота – перспективный окислитель для растворения платиновых металлов // Тезисы докладов XIV Всесоюзного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Новосибирск, 1989. Т.1. С.30.

## Резюме

Палладий мен азот қышқылына тұз қышқылын қосынша енгізгендеңір ерекеттесуі зерттелген. Тұз қышқылының әсері концентрлі азот қышқылындағы реакция жылдамдықтарының күрт өсуімен қорсетіледі. Палладийдің максимальді еру жылдамдығы  $10^{-3}$  моль $\cdot$ Ч $^{-1}$  тұз қышқылын 12–13 моль $\cdot$ Ч $^{-1}$  азот қышқылы ерітіндісіне қосқанда жетеді. Палладий мен азот қышқылының қорытынды реакция жылдамдығы палладий бетінің еріген оттегімен пассивтену жылдамдығымен және оның хлорид иондар немесе реакция өнімдерімен белсенденеү арасындағы байланыспен анықталады.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского  
МОН РК, г. Алматы

Поступила 16.03.2006 г.