

Термодинамические свойства хлоридных комплексов палладия в водных растворах

Н. А. Полотнянко¹, И. Л. Ходаковский^{1,2}

¹Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Дубна

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

polot.nat@gmail.com, igor-kho@yandex.ru

На основании экспертных оценок литературных данных по термодинамическим свойствам веществ системы Cl–Pd(aq) рекомендованы ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных частиц состава $[PdCl_n]^{2-n}$, определен стандартный электродный потенциал полуэлемента $PdCl_4^{2-}/Pd(k)$ $E^\circ_{298.15} = 0.646 \pm 0.007$ В, которому соответствует величина $\Delta_f G^\circ_{298.15} = -400.4 \pm 1.4$ кДж/моль для иона $PdCl_4^{2-}(aq)$. На основании калориметрических исследований рассчитано $\Delta_f H^\circ_{298.15} PdCl_4^{2-}(aq) = -524.6 \pm 1.6$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ_{298.15} Pd^{2+}(aq) = 189.7 \pm 2.6$ кДж/моль. Используя принятые значения общей константы устойчивости иона $PdCl_4^{2-}$ и стандартного электродного потенциала полуэлемента $PdCl_4^{2-}/Pd(k)$ определена величина $\Delta_f G^\circ_{298.15} = 190.1 \pm 1.4$ кДж/моль для иона $Pd^{2+}(aq)$.

Ключевые слова: термодинамика, электрохимия, хлоридные комплексы палладия, ион палладия

Ссылка: Полотнянко, Н. А., И. Л. Ходаковский (2012), Термодинамические свойства хлоридных комплексов палладия в водных растворах, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

В работе Ходаковского и др. [Ходаковский и др., 2007] в результате критического анализа литературных данных было рекомендовано значение стандартного электродного потенциала полуэлемента $Pd^{2+}/Pd(k)$: $E^\circ_{298.15} = 0.911 \pm 0.005$ В, которому соответствует величина $\Delta_f G^\circ Pd^{2+}(aq) = 175.87 \pm 0.96$ кДж/моль. Это значение совпадает с величинами, приведенными в фундаментальных термодинамических справочниках [Медведев и др., 1972, Wagman et al., 1982], а также в работе [Sassani et al., 1998]. Но оно существенно отличается (не меньше чем на 6 кДж/моль) от $\Delta_f G^\circ Pd^{2+}(aq) = 182.9 \pm 1.7$ кДж/моль, которое получено в результате анализа данных по растворимости $PdO(k)$ в кислых растворах хлорной кислоты [Полотнянко и др., 2012]. Целью настоящей работы является установление возможных причин выявленного несоответствия.

Константы устойчивости хлоридных комплексов Pd(II)

Результаты изучения процессов образования хлоридных комплексов Pd(II) потенциометрическим методом зависят от принятых значений стандартного потенциала $Pd^{2+}/Pd(k)$, который имеет значительную неопределенность. Следовательно, для нахождения термодинамических ступенчатых констант устойчивости целесообразно использовать результаты экспериментальных определений констант только спектрофотометрическим методом [Boily et al., 2005, Elding, 1972, Леванда, 1968, Бирюков и др., 1964, Шленская и др., 1964, Droll et al., 1957 и др.]. Однако недостаточное количество измерений при разных ионных силах и большой разброс концентрационных констант, полученных разными авторами, не позволяют получить линейную зависимость $\lg K_i = f(I)$.

Детальная работа, в которой подробно изучена устойчивость хлоридных комплексных соединений Pd (II) в температурном интервале 5 -125 °С, была опубликована в 2005 году Бойли и Сьюардом [Boily et al., 2005].

Значение $\Delta_f G^\circ_{298.15} = -65.44 \pm 0.37$ кДж/моль в реакции:



рассчитанное по термодинамической константе равновесия $\lg \beta_4^\circ_{298.15} = 11.464 \pm 0.064$ ($I = 0$ m) [Boily et al., 2005], сегодня является наиболее надежным для термодинамики соединений палладия в водных растворах. Оно находится в хорошем согласии с $\lg \beta_4^\circ_{298.15} = 11.29 \pm 0.3$ ($I = 0$ m), определенным по данным растворимости $Pd(OH)_2$ (аморф) в водных растворах KCl [Middlesworth et al., 1999]. Очевидно, что значение $\lg \beta_4^\circ_{298.15} = 11.464 \pm 0.064$ должно быть зафиксировано во всех последующих термодинамических расчетах по выбору значений термодинамических величин для иона Pd^{2+} и его хлоридных комплексов. Также для

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

дальнейших расчетов в настоящей работе используем значение $\Delta_r H^\circ_{298.15} = -46.0 \pm 2.0$ кДж/моль для реакции (1), полученное интерполяцией из уравнений температурных зависимостей термодинамических констант устойчивости хлоридных комплексов палладия, определенных спектрофотометрическим методом в работе [Boily et al., 2005].

Стандартный электродный потенциал полуэлемента $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\kappa)$ при 25°C

Стандартная свободная энергия Гиббса образования иона PdCl_4^{2-} может быть вычислена по результатам определения стандартного электродного потенциала полуэлемента $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\kappa)$, в котором протекает реакция:



Обзор литературных данных показал, что чаще всего исследователи [Templeton et al., 1943, Гринберг и др., 1963, Фасман и др., 1965, Голодов и др., 1968, Леванда и др., 1968, Кравцов и др., 1966, Кравцов и др., 1969, Николаева и др., 1976] определяли стандартные потенциалы и константы устойчивости в различных условиях опытов, полученные ими данные трудно сопоставимы между собой. Следует отметить, что большое расхождение имеющихся экспериментальных данных по изучению равновесия реакции (1) может быть связано не только с различной средой растворов (HCl, KCl, HClO₄, H₂SO₄), но и с влиянием дисперсности частиц.

В работе [Белоусов и др., 2005] исследована зависимость термодинамических свойств от дисперсности палладия с помощью измерений электродного потенциала электрода $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\kappa)$ в водных растворах 1М HCl при 60°C. Было установлено, что равновесие с участием компактного палладия достигалось за 60–150 мин в зависимости от концентрации Pd(II) в растворе, а высокодисперсного палладия – 20–60 мин.

На основании полученной в работе [Белоусов и др., 2005] зависимости потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\kappa)$ от дисперсности металлического палладия, а также используя результаты исследований [Weißmüller et al., 1995], нами вычислены значения $\Delta_r G^\circ_{298.15} = 3.1 \pm 0.7$ кДж/моль и $\Delta_r H^\circ_{298.15} = 5.4 \pm 0.8$ кДж/моль для нанокристаллического палладия (Pd(нк)). Следовательно, требуют пересчета полученные потенциалы в работе [Templeton et al., 1943], т.к. в них в качестве палладиевого электрода был использован губчатый нанокристаллический палладий.

Результаты вычислений с использованием уравнения теории Дебая-Хюккеля [Васильев, 1982] ($\Delta z^2 = 2$, $a^\circ \cdot V = 1.2$, $A = 0.5107$), представлены в табл.1 и на рис. 1.

Таблица 1. Результаты расчета стандартного потенциала полуэлемента $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\kappa)$ при 25°C

Источник	Среда	I, m	Кол-во опытов	E ₁ , В	E ₁ + RT/nF·D ₁ , В
[Николаева и др., 1976]	HCl	1.0	?	0.629	0.6350
[Голодов и др., 1968]	KCl, HClO ₄	1.0	?	0.580	0.5865
[Леванда и др., 1968]	HCl	3.4	?	0.612	0.6197
[Фасман и др., 1965]	HCl	1.0	?	0.589	0.5950
[Templeton et al., 1943]	HCl, HClO ₄	1.0	13	0.636*	0.6420
		2.0	19	0.630*	0.6369
		4.02	24	0.612*	0.6197

*Учтена дисперсность палладия.

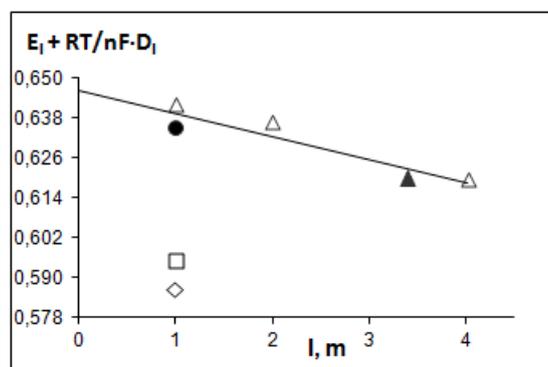


Рис. 1 Результаты определения потенциала полуэлемента $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\kappa)$ при 25°C. Условные обозначения: ● – [Николаева и др., 1976], ◇ – [Голодов и др., 1968], ▲ – [Леванда и др., 1968], □ – [Фасман и др., 1965], Δ – [Templeton et al., 1943].

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как видно из рис.1, стандартный потенциал для реакции (2) равен $E^{\circ}_{298.15} = 0.646 \pm 0.007$ В, что соответствует $\Delta_r G^{\circ}_{298.15} = -124.65 \pm 1.35$ кДж/моль. Полученное значение $\Delta_r G^{\circ}_{298.15}$ для реакции (2) позволяет вычислить $\Delta_r G^{\circ}_{298.15} \text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq}) = -400.4 \pm 1.4$ кДж/моль.

Так как для реакции (1) по данным работы [Boily et al., 2005] $\lg \beta_4^{\circ}_{298.15} = 11.464 \pm 0.064$ и $\Delta_r G^{\circ}_{298.15} = 65.44 \pm 0.37$ кДж/моль, то, используя рекомендованное в (Cox et al. 1989) значение $\Delta_r G^{\circ}_{298.15} \text{Cl}^-(\text{aq}) = -131.251 \pm 0.10$ кДж/моль, получаем для иона $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$ величину $\Delta_r G^{\circ}_{298.15} = 190.1 \pm 1.4$ кДж/моль. Этому значению соответствует стандартный потенциал палладиевого электрода $E^{\circ}_{298.15} = 0.985 \pm 0.007$ В.

Стандартная энтальпия образования и энтропия иона $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$

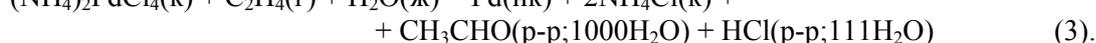
Термодинамические свойства иона $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$, рекомендованные в фундаментальных справочниках и обзорных источниках, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Термодинамические величины для $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ при 25°C и $P = 1$ атм

Источник	$S^{\circ}_{298.15}$	$\Delta_r H^{\circ}_{298.15}$	$\Delta_r G^{\circ}_{298.15}$
размерность	Дж/(моль·К)	кДж/моль	
[Sassani et al., 1998]	<u>-49.0</u> ¹	-625.38 ²	-427.31
[Wagman et al., 1982]	167	-550.2	-417.1
[Медведев и др., 1972]	296.98±11.7	-522.2±1.3	-427.6±3.3

¹Подчеркнуты значения, полученные путем оценки. ²Курсивом даны значения, вычисленные по уравнению: $\Delta_r G^{\circ}_{298.15} = \Delta_r H^{\circ}_{298.15} - 298.15 \Delta_r S^{\circ}_{298.15}$.

Более надежное значение стандартной энтальпии образования иона $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ может быть получено по результатам работы Эванса и Мортимера [Evans et al., 1976], в которой калориметрическим методом определено $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} = -841.0 \pm 1.1$ кДж/моль для $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4(\text{к})$. Эта величина вычислена, используя значение $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} = -96.7 \pm 1.1$ кДж/моль для реакции:



Используя $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль [Cox et al. 1989], $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) = 54.467 \pm 0.334$ кДж/моль [Медведев и др., 1970], $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к}) = -314.216 \pm 0.334$ кДж/моль [Медведев и др., 1968], $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{CH}_3\text{CHO}(\text{p-p}; 1000\text{H}_2\text{O}) = -210.66$ кДж/моль [Evans et al., 1976], $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{HCl}(\text{p-p}; 111\text{H}_2\text{O}) = -165.893$ кДж/моль [Медведев и др., 1968, Cox et al. 1989] и оцененное нами значение $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{Pd}(\text{нк}) = 5.4 \pm 0.8$ кДж/моль, находим $\Delta_r H^{\circ}_{298.15}(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4](\text{к}) = -835.4 \pm 1.3$ кДж/моль.

Эванс и Мортимер [Evans et al., 1975] определили также значение $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} = 48.54 \pm 0.34$ кДж/моль для реакции:



Принимая энтальпию разбавления $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4(\text{p-p}; 1850\text{H}_2\text{O})$ равной энтальпии разбавления раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, по данным справочника [Медведев и др., 1968], находим $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} = 44.3 \pm 1.0$ кДж/моль для реакции:



Используя величины $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{NH}_4^+(\text{aq}) = -133.26 \pm 0.25$ кДж/моль и $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{Cl}^-(\text{aq}) = -167.080 \pm 0.10$ кДж/моль [Cox et al. 1989], получаем значения $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq}) = -524.6 \pm 1.6$ кДж/моль и $\Delta_r H^{\circ}_{298.15} \text{Pd}^{2+}(\text{aq}) = 189.7 \pm 2.6$ кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 06-05-64513, 07-05-01108 и 11-05-01034.

Литература

Белоусов, О. В. и др. (2005). Окислительно-восстановительный потенциал системы $d\text{Cl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ в зависимости от дисперсности металлического палладия, *Вестн. Краснояр. гос. Унив., Естественные науки*, № 2, сс. 18–21.

Бирюков, А. А. и др. (1964). Спектрофотометрическое исследование высших хлоридных и бромидных комплексных соединений палладия, *Вест. Моск. Унив.*, т.19, сс. 81–86.

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Васильев, В. П. (1985). Термодинамические свойства растворов электролитов, *М. "Высшая школа"*, сс. 167–173.
- Голодов, В. А. и др. (1968). Исследование физико-химических свойств ацидокомплексов палладия (II) в воднодиоксидных средах, *Ж. Неорг. Хим.*, т. 13, № 12, сс. 3306–3310.
- Гринберг, А. А. и др. (1963). О константах нестойкости палладиевых комплексов соединений типа $K_2[PdX_4]$, *ДАН СССР*, т. 153, № 6, сс. 1327–1329.
- Гринберг, А. А. и др. (1967). К вопросу о константах нестойкости галогенидных комплексов палладия, *Ж. Неорг. Хим.*, т. 12, № 5, сс. 1171–1174.
- Кравцов, В. И. и др. (1966). Исследование механизма анодного растворения и электроосаждения палладия в хлоридных электролитах, *Электрохимия*, т. 2, № 10, сс. 1138–1143.
- Кравцов, В. И. и др. (1969). Потенциометрическое исследование устойчивости хлоридных комплексов двухвалентного палладия в растворах серной и хлорной кислоты, *Вест. Лен. Унив.*, № 22, сс. 124–130.
- Леванда, О. Г. (1968). Влияние ионной силы на константу устойчивости иона тетрахлолопалладоата (II) в воде, *Ж. Неорг. Хим.*, т. 13, № 12, сс. 3311–3313.
- Леванда, О. Г. и др. (1968). Потенциометрическое исследование комплексообразования палладия (II) с ионами хлора, *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, № 10, сс. 2368–2370.
- Медведев, В. А. и др. (ред. Глушко В.П.) (1968-1972). Термические константы веществ, *АН СССР ВИНТИМ*.
- Николаева, Н. М. и др. (1976). Влияние температуры на стандартные потенциалы галогенидных комплексов Pd (II), *Изв. Сиб. Отд. АН СССР*, № 7, Сер. химия, вып. 3, сс. 44-47.
- Полотнянко, Н. А., и др. (2012). О растворимости оксида и гидроксида палладия при 25°C, *Вестн. Отд. наук о Земле РАН*, 4.
- Фасман, А. Б. и др. (1965). Реакционная способность комплексных соединений Pd^{II} в водных растворах, *Ж. Неорг. Хим.*, т. 10, № 6, 1338–1343.
- Ходаковский, И. Л. и др. (2007). Термодинамические свойства $Pd^{2+}(aq)$, $PdO(k)$ и $Pd(OH)_2(am)$ при 25°C, *Эл. научно-информ. ж. «Вестн. Отд. наук о Земле РАН»*, т. 25, №1.
- Шленская, В. И. и др. (1964). Спектрофотометрическое исследование комплексообразования палладия (II) с хлор- и бром-ионами, *Вест. Моск. Унив.*, т. 9, № 3, сс. 65–68.
- Boily, J.-F. et. al. (2005). Palladium(II) chloride complexation: Spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 5 to 125°C and theoretical insight into Pd-Cl and Pd-OH₂ interactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 69, № 15, pp. 3773–3789.
- Cox, J. D. et. al. (1989). CODATA Key values for thermodynamics Hemisphere Publishing Corp., New York.
- Droll, H. A. et. al. (1957). Studies on coordination compounds. XV. Formation constants for chloride and acetylacetonate complexes of palladium(II), *J. Phys. Chem.*, Vol. 61, pp. 1000–1004.
- Elding, L. I. (1972). Palladium(II) halide complexes. II. Acid hydrolyses and halide anations of palladium(II) chloro and bromo aqua complexes, *Inorg. Chim. Acta*, Vol.6, pp. 683–688.
- Evans, A. et. al. (1975). Enthalpies of formation of trans-PdCl₂(SEt₂)₂ and trans-PdCl₂(SeEt₂)₂. *J. Chem. Thermodynamics*, 7, № 4, pp. 363–368.
- Evans, A. (1976). Enthalpy of formation of (NH₄)₂PdCl_{4(k)}, *J. Chem. Thermodynamics*, 8, № 5, pp. 499–501.
- van Middlesworth, J. M. et. al. (1999). The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: An experimental solubility study at 25–85 degrees C and 1 bar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 63, pp. 1751–1765.
- Sassani, D. C. et. al. (1998). Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions and complexes to 1000°C and 5 kbar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, pp. 2643–2671.
- Templeton, D. H. et. al. (1943). The formal Electrode Potentials of Palladium in Aqueous Hydrochloric and Perchloric Acid Solutions. Stability of Chloropalladite Ion, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 65, pp. 1608–1612.
- Wagman, D. D. et. al. (1982). The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 11, Suppl. 2, p. 2–183.

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Weißmüller, J. et. al. (1995). Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and EXAFS, *Nanostruct. Mater*, Vol. 6, № 1 – 4, 105–114.