

О растворимости оксида и гидроксида палладия при 25 °С

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

Проведено согласование литературных данных по термодинамическим свойствам веществ и частиц в водном растворе, существующих в гетерогенной системе PdO–H₂O, и рекомендованы константы равновесия реакций растворения оксида и гидроксида палладия в воде.

Полученное в настоящей работе значение $\Delta_f G^\circ_{298.15}$ для Pd²⁺(aq) существенно отличается (не меньше чем на 6 кДж/моль) от величин, приведенных в фундаментальных термодинамических справочниках и основанных на экспериментальных данных по измерению потенциала палладиевого электрода при 25 °С.

Ключевые слова: термодинамика, оксид палладия, растворимость, ион палладия

Ссылка: Полотнянко, Н. А., И. Л. Ходаковский (2012), О растворимости оксида и гидроксида палладия при 25 °С, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Настоящее исследование является продолжением систематического анализа экспериментальных данных, посвященного определению ключевых термодинамических величин палладия и его соединений [Ходаковский и др., 2007, Смирнова и др., 2010, Ходаковский и др., 2011]. Надежное значение свободной энергии Гиббса образования PdO(к) [Смирнова и др., 2010] позволяет, используя данные по его растворимости в кислых водных растворах, получить независимую от электрохимических измерений потенциала Pd²⁺/Pd(к) оценку величины $\Delta_f G^\circ_{298.15}$ для иона Pd²⁺(aq).

В системе PdO–H₂O устойчивыми являются два соединения PdO(к) и Pd(OH)₂(аморф) в отличие от других переходных металлов, например, Ni и Co, для которых кристаллические соединения Me(OH)₂ более стабильны, чем их аморфные формы. К настоящему времени Pd(OH)₂(к) не был синтезирован. Свежеосажденный гидроксид палладия (II) имеет светло-желтую окраску, темно-бурый Pd(OH)₂, образующийся в результате процесса «старения», чрезвычайно медленно растворяется даже в концентрированной хлорной кислоте при кипячении [Алимарин и др., 1970].

В работе [Oh et al., 2007] исследованы процессы низкотемпературного окисления СО с использованием гидратированного и безводного оксида палладия. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) был сделан вывод, что H₂O присутствует в гидратированном оксиде палладия в виде гидроксильных групп, а не молекулярной воды.

Паркером и др. [Parker et al., 2010] детально исследована структура гидратированного оксида палладия с применением комбинации методов порошковой рентгенографии, нейтрографии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов и инфракрасной спектроскопии. Результаты их исследований показали, что гидратированному оксиду соответствует формула PdO·H₂O, а не Pd(OH)₂. Наилучшее описание свойств PdO·H₂O достигнуто в рамках модели, представляющей материал в виде частиц нанокристаллического PdO диаметром ~ 180 нм с одним слоем гидроксил-ионов, увенчанных 4–7 слоями воды.

Растворимость свежеосажденного гидроксида палладия в воде и водных растворах определялась в работах [Izatt et al., 1967, Набиванец и др., 1970, Набиванец и др., 1971, Middlesworth et al., 1999] (см. табл. 1).

Изатт и др. [Izatt et al., 1967] определили константу равновесия реакции (3) $pK^\circ = 2.65 \pm 0.09$, но не привели доказательств преобладания в изученных растворах моноядерных комплексов Pd(OH)₂⁰(aq). Скорее всего, в условиях изучения растворимости свежеосажденного

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: О РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА

аморфного гидроксида палладия в работе [Izatt et al., 1967] в воде образовывались нейтральные полиядерные комплексы типа $Pd_n(OH)_{2n} \cdot mH_2O$, причем численные значения n и m не известны.

Набиванцем и др. [Набиванец и др., 1970] была исследована растворимость аморфного гидроксида палладия, осажденного из коллоидных растворов, имеющих различные значения pH (от 1 до 14) при температуре 17–18°C и $I = 0.1 \text{ m}$ ($NaClO_4$). Авторами было установлено, что через месяц растворимость $Pd(OH)_2$ (аморф) в интервале $pH = 3\text{--}11$ постоянна и равна $(4.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$ моль/л. Таким образом, для реакции (3) $pK^{\circ}_{290.15} = 5.40 \pm 0.08$. Это значение на три порядка ниже константы равновесия, установленного в работе [Izatt et al., 1967]. К сожалению, Набиванец и др. привели полученные данные по растворимости гидроксида палладия главным образом в графической форме, численные значения, представленные только в узком интервале $pH = 1.55\text{--}2$, позволяют рассчитать термодинамическую константу равновесия реакции (1) $pK^{\circ}_{290.15} = 1.33 \pm 0.18$.

Таблица 1. Константы равновесия реакций растворения $Pd(OH)_2$ (аморф) и PdO (к) в водных растворах

Среда	Время эксп-та	T, K	I, m	pK	Ссылка
(1) $Pd(OH)_2(\text{аморф}) + 2H^+ = Pd^{2+} + 2H_2O(\text{ж})$					
$H(Na)ClO_4$	1 месяц	290.15	0.1	1.36	[Набиванец и др., 1970]
$NaClO_4$	2-3 недели	298.15	0.1	3.25 ± 0.03	[Middlesworth et al., 1999]
		298.15	1.0	2.95 ± 0.31	
		343.15	0.1	3.08 ± 0.06	
		343.15	0.5	3.45 ± 0.12	
		343.15	1.0	3.87	
(2) $Pd(OH)_2(\text{аморф}) + H^+ = PdOH^+ + H_2O(\text{ж})$					
$NaClO_4$	2-3 недели	298.15	0.5	4.83 ± 0.24	[Middlesworth et al., 1999]
(3) $Pd(OH)_2(\text{аморф}) = Pd(OH)_2(\text{aq})$					
$NaClO_4$	1 месяц	290.15	0.1	5.40 ± 0.08	[Набиванец и др., 1970]
$NaClO_4$	2-3 недели	298.15	0.1–0.5	7.07	[Middlesworth et al., 1999]
		343.15	0.1–1.0	7.10	
(4) $PdO(\text{к}) + 2H^+ = Pd^{2+} + H_2O(\text{ж})$					
$HClO_4$	6-18 месяцев	298.15	0	4.99 ± 0.30	[Королева и др., 2012]
		323.15		5.19 ± 0.45	
(5) $PdO(\text{к}) + H_2O(\text{ж}) = Pd(OH)_2(\text{aq})$					
$HClO_4$	6-18 месяцев	298.15	0	9.33 ± 0.30	[Королева и др., 2012]
		323.15		8.99 ± 0.45	

Набиванец и др. [Набиванец и др., 1971] методами растворимости, сравнительного диализа и ионного обмена изучили растворение аморфной гидроокиси палладия в хлоридных растворах и сульфатных растворах в широком интервале значений $pH = 1\text{--}13$ и постоянной ионной силе $I = 0.1 \text{ m}$ ($NaClO_4$ или Na_2SO_4). Полученные данные (представленные только в виде графиков) показали, что при значениях $pH < 4$ на растворимость $Pd(OH)_2$ заметное влияние хлоридных ионов наблюдается при их концентрациях превышающих $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. При меньших концентрациях Cl^- растворимость гидроокиси зависит только от pH при данной температуре и ионной силе.

В работе [Middlesworth et al., 1999] была сделана попытка определения растворимости кристаллического PdO в водных растворах в интервале температур 25–85°C. Однако, скорость растворения и растворимость PdO (к) оказались очень низкими. Поэтому авторами была изучена растворимость коммерческого образца (Johnson-Matthey) аморфного гидроксида палладия в водных растворах $NaClO_4$ (25 и 70°C; $I = 0.1, 0.5$ и 1.0 m) и KCl (25, 40, 55, 70 и 85°C; $I = 0.1, 0.2, 0.5$ и 1.0 m) в интервале $pH = 0\text{--}12$. Было показано, что при 25°C равновесие между растворами и $Pd(OH)_2$ (аморф) устанавливалось как со стороны пересыщенных, так и ненасыщенных растворов в течение 2-3 недель. Авторы отмечают, что анализ $Pd(OH)_2$ (аморф) до и после эксперимента проводился методами электронной микроскопии и

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: О РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА

термогравиметрического анализа, результаты рентгенографического анализа подтвердили аморфную природу образца. Экстраполяция к нулевой ионной силе, сделанная в настоящей работе, приводит к значениям $pK^{\circ}_{298.15} = 3.49 \pm 0.43$ для реакции (1) и $pK^{\circ}_{298.15} = 7.24 \pm 0.16$ для реакции (3).

Анализ данных [Middlesworth et. al., 1999] при 25–70 °С ставит под сомнение существование области преобладания иона $PdOH^+$. Следует отметить, что близкий к палладию по химическим свойствам ион Ni^{2+} , согласно экспериментальным данным изучения растворимости $NiO(k)$ в интервале температур от 0 до 350 °С [Palmer et. al., 2011], гидролизуется сразу с образованием нейтрального комплекса $Ni(OH)_2^{\circ}$.

Детальное исследование [Королева и др., 2012] по изучению растворимости оксида палладия в растворах хлорной кислоты было проведено группой сотрудников ИГЕМ РАН в 2009–2011 гг, эксперимент проводился при 25 и 50 °С с использованием того же образца $PdO(k)$, что и в работах [Смирнова и др., 2010, Ходаковский и др., 2011] по определению низкотемпературной теплоемкости PdO . Длительность опытов составила до 18 месяцев, однако авторы отмечают, что достаточно 12 месяцев для достижения стабильных значений содержания Pd в насыщенных растворах. Концентрация $HClO_4$ варьировалась от 0 до 0.502 м, интервал pH составил от 0 до 7. Результаты эксперимента показали, что в слабокислых и близнейтральных растворах ($pH > 3$) при 25 °С и 50 °С содержание палладия не зависит от pH растворов. В более кислых растворах ($pH < 3$) наблюдался существенный рост растворимости, причём наклон кривой растворимости возрастал по мере снижения pH, что, по мнению авторов, обусловлено образованием комплексных частиц $PdOH^+(aq)$ и $Pd(OH)_2^{\circ}(aq)$, а в наиболее кислых растворах – $Pd^{2+}(aq)$. Определенные в работе [Королева и др., 2012] константы изученных равновесий показаны в табл.1.

Литературные данные по растворимости аморфного гидроксида палладия и оксида палладия в интервале pH = 0–8 представлены на рис. 1.

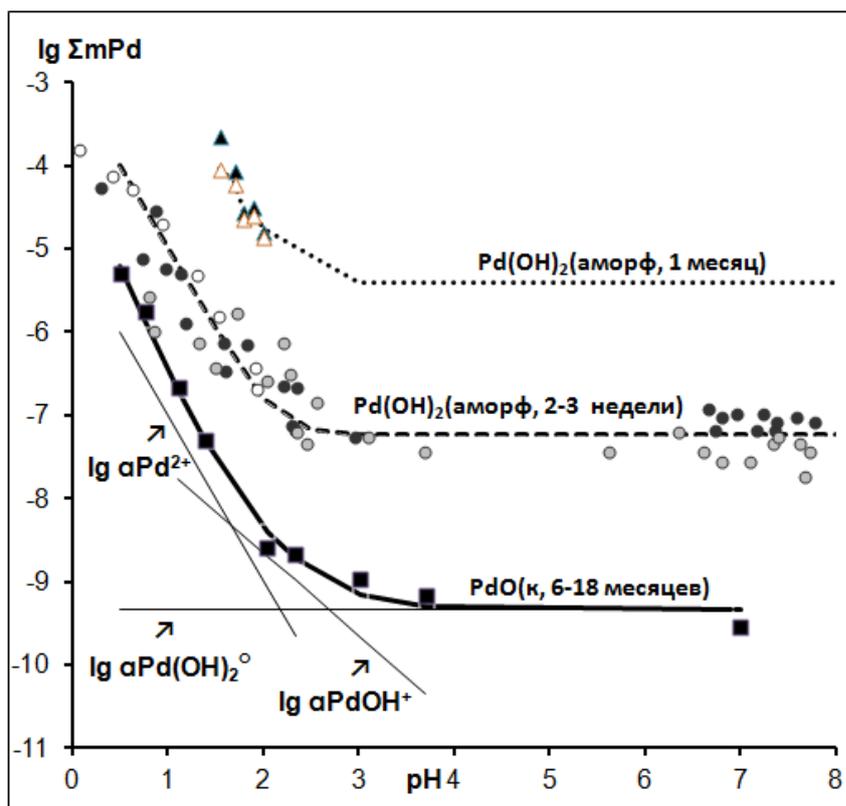


Рис. 1 Зависимость растворимости $PdO(k)$ и $Pd(OH)_2(аморф)$ от pH при 25 °С.

Условные обозначения: ■ – [Королева и др., 2012], ○ – [Middlesworth et. al., 1999] ($I = 1.0$ м), ○ (серый фон) – [Middlesworth et. al., 1999] ($I = 0.5$ м), ● – [Middlesworth et. al., 1999] ($I = 0.1$ м), Δ – [Набиванец и др., 1970] (концентрация мономерных форм Pd), ▲ – [Набиванец и др., 1970] (общая концентрация Pd).

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: О РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА

Используя константы равновесия реакций (3) и (5), полученные по экспериментальным данным о растворимости PdO(к) и Pd(OH)₂(аморф) [Королева и др., 2012, Middlesworth et. al., 1999] в перхлоратных растворах для процесса:



получаем $\Delta_r G^\circ_{298.15} = -11.93 \pm 1.94$ кДж/моль.

Следовательно, Pd(OH)₂(аморф) является метастабильной фазой по отношению к PdO(к) и её растворимость на 2.1 порядка выше растворимости оксида палладия.

Используя значение $\Delta_r G^\circ_{298.15} = 28.48 \pm 1.71$ кДж/моль для реакции (4), рассчитанного по данным изучения растворимости оксида палладия [Королева и др., 2012], величину $\Delta_f G^\circ_{298.15} \text{PdO(к)} = -82.68 \pm 0.25$ кДж/моль [Смирнова и др., 2010], а также $\Delta_f G^\circ_{298.15} \text{H}_2\text{O(ж)} = -237.140 \pm 0.040$ кДж/моль [Cox et. al. 1989], получаем значение $\Delta_f G^\circ_{298.15} \text{Pd}^{2+}(\text{aq}) = 182.9 \pm 1.7$ кДж/моль. Эта величина существенно отличается (на 6 кДж/моль) от значений, приведенных в фундаментальных термодинамических справочниках [Медведев и др., 1972, Wagman et. al., 1982] и основанных на экспериментально измеренных потенциалах палладиевого электрода при 25 °С.

Для выяснения причин выявленного несоответствия необходим детальный анализ литературных данных для системы Cl–Pd(aq), позволяющий провести независимый расчет свободной энергии Гиббса образования иона Pd²⁺(aq).

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

Выражаем благодарность авторам статьи «Экспериментальное изучение гидролиза палладия в водных растворах при 25–70 °С» за предоставленную возможность ознакомления с текстом статьи до ее публикации.

Литература

Алимарин, И. П. и др. (1970). Состояние палладия (II), родия (III) и рутения (IV) в перхлоратных растворах (обзор), *ЖАХ*, т. 25, №10, с. 1965.

Королева, Л. А. и др. (2012). Экспериментальное изучение гидролиза палладия в водных растворах при 25–70 °С, *Геохимия*, № 8. (в печати)

Медведев, В. А. и др. (ред. Глушко В.П.) (1972). Термические константы веществ, *вып. VI, АН СССР ВИНТИ, М.*

Набиванец, Б. И. и др. (1970). Состояние палладия (II) в перхлоратных растворах, *ЖНХ*, т. 15, № 6, сс. 1595–1600.

Набиванец, Б. И. и др. (1971). Растворимость гидроокисей и ионное состояние палладия (II) и платины (IV) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных растворах, *ЖНХ*, т.16, №12, сс. 3281–3284.

Смирнова, Н. Н. и др. (2010). Низкотемпературная теплоемкость и стандартная энтропия PdO_(к), *ЖФХ*, т.84, №11, сс. 2030–2035.

Ходаковский, И. Л. и др. (2007). Термодинамические свойства Pd²⁺(aq), PdO(к) и Pd(OH)₂(ам) при 25°С, *Электронный научно-информ. ж. «Вестн. Отд. наук о Земле РАН»*, т. 25, №1.

Ходаковский, И. Л. и др. (2011). Высокотемпературная теплоемкость палладинита PdO_(к), *Геохимия*, №5, сс. 550–555.

Cox, J. D. et. al. (1989). CODATA Key values for thermodynamics, *Hemisphere Publishing Corp., New York.*

Izatt, R. M. et. al. (1967). A Study of Pd²⁺(aq) Hydrolysis. Hydrolysis Constants and the Standard Potential for the Pd, Pd²⁺Couple, *J. Chem. Soc. (A)*, № 8, pp. 1301–1304.

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.

Oh, S.-H. et. al. (2007). Low-temperature catalytic carbon monoxide oxidation over hydrous and anhydrous palladium oxide powders, *J. of Catalysis*, 245, pp. 35–44.

Palmer, D. A. et. al. (2011). Solubility Measurements of Crystalline NiO in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH, *J. Solution Chem.*, 40, pp. 680–702.

ПОЛОТНЯНКО И ДР.: О РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА

Parker, S. F. et. al. (2010). Characterization of Hydrous Palladium Oxide: Implications for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation, *J. Phys. Chem. C*. 114, pp.14164–14172.

Wagman, D. D. et. al. (1982). The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, V. 11, Suppl. 2, p. 2–183.