

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ PdCl<sub>2</sub> В ВОДНО-ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

А.В. Крылов, доцент, Е.А. Бахтиева\*, аспирант, М.К. Сучков, магистр

кафедра Физической химии им. Я.К. Сьркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119571 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: ekaterinabakhtieva@gmail.com

**И**зучена реакция растворения твердого PdCl<sub>2</sub> в водно – хлоридных средах при комнатной температуре. Показано, что она протекает по механизму топохимической реакции.  
**Ключевые слова:** аквахлоридные комплексы палладия, кинетика, константа скорости, ионная сила, хлорид-ион.

Определение кинетических и термодинамических характеристик гетерогенного процесса растворения дихлорида палладия в воде и спиртах представляет несомненный интерес, поскольку данный процесс во многом определяет реакционную способность палладия(II) при получении металлических наноразмерных частиц, а также в каталитических системах на их основе.

За последние десятилетия опубликовано значительное число работ по комплексообразованию Pd(II) в растворах, по синтезу комплексных соединений Pd(II), их свойствам и применению [1 – 3]. Установлено, что на состояние комплексов в растворах оказывают влияние такие факторы, как природа растворителя, кислотность среды, ионная сила раствора, концентрация хлорид-иона. В конечном счете, перечисленные факторы определяют состав и pH образующихся растворов. Известно [4], что гидролиз соли PdCl<sub>2</sub> в кислой и нейтральной средах протекает преимущественно с образованием аквахлоридных комплексов, тогда как в щелочной среде ионы Cl<sup>-</sup> непосредственно замещаются на гидроксильную группу. При концентрации хлорид-иона в интервале 0.2 – 0.5 моль/л преобладают только три формы комплексов: [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Pd(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>0</sup>, с повышением концентрации Cl<sup>-</sup> равновесие смещается в сторону образования тетрахло-ропалладат(II) – иона. Согласно квантово-химическим расчетам [5], наряду с аквахлоридными комплексами, можно ожидать присутствия Pd(OH)<sub>2</sub>. Гидроксид палладия(II) растворим в хлоридных растворах с образованием моно- или полиядерных соединений: при pH < 3 образуются моноядерные комплексы, а при pH > 4 – полиядерные [6]. Отсюда можно сделать вывод, что при растворении твердого PdCl<sub>2</sub> нельзя исключать наличия в растворе любого из перечисленных выше комплексов палладия.

Целью данной работы явилось выявление кинетических характеристик процесса растворения твердого дихлорида палладия в водно – хлоридных средах в интервале концентраций хлорид-иона от 0.2 М до 1 М и в условиях сохранения постоянной ионной силы.

### Методическая часть

В качестве исходных соединений использовали PdCl<sub>2</sub> квалификации «ч» (ТУ 6–09–2025–86), NaCl (99–100.5%, Panreac, 141659.1211), NaClO<sub>4</sub> (98–102.0%, Panreac, 134387.1210). Твердый дихлорид палладия предварительно измельчали до однородной массы растиранием в агатовой ступке. Навеску PdCl<sub>2</sub> брали постоянной для всех опытов, рассчитывая ее таким образом, чтобы концентрация раствора после полного растворения дихлорида палладия составляла 0.01 моль/л. Ионная сила выбрана равной 1 М. Величину постоянной ионной силы обеспечивали добавлением к системе PdCl<sub>2</sub> – NaCl перхлората натрия. Необходимые для исследования кинетики навески PdCl<sub>2</sub>, NaCl и NaClO<sub>4</sub> растворяли в 10 мл воды. Концентрацию хлорида натрия в системе H<sub>2</sub>O – NaCl – NaClO<sub>4</sub> варьировали от 0.2 до 1 моль/л.

Кинетику процесса растворения изучали методом электронной спектроскопии по полосам поглощения аквахлоридных комплексов состава [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>]<sup>m-2</sup>, образующихся при растворении PdCl<sub>2</sub>: для n = 0, λ = 473 нм, ε = 161 л/моль·см<sup>-1</sup>; n = 1, λ = 447 нм, ε = 227 л/моль·см<sup>-1</sup>; n = 2, λ = 422 нм, ε = 242 л/моль·см<sup>-1</sup>. Спектры растворов записывали на спектрофотометре СФ–2000–02, «ОКБ Спектр», Россия, Санкт-Петербург (однолучевой, спектральный диапазон 190–1100 нм, разрешение 1 нм) при комнатной температуре.

Кинетические данные обрабатывали по уравнению топохимической кинетики [7]:

$$-\ln(1-\alpha) = k\tau^n \quad (1)$$

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = n\ln\tau + \ln k \quad (2)$$

где α – степень растворения твердого PdCl<sub>2</sub> в водно – хлоридном растворе; n – порядок реакции по PdCl<sub>2</sub>; k – наблюдаемая константа скорости.

Для выбранного уравнения спрямляющими координатами являются ln(-ln(1-α)) и lnτ, тангенс угла наклона зависимости равен n, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен lnk, отсюда можно найти константу скорости твердофазной химической реакции.

### Результаты и их обсуждение

Выполненные нами исследования показали, что в электронных спектрах поглощения реак-

ционной системы  $\text{PdCl}_{2(\text{тв})} - \text{NaCl} - \text{NaClO}_4$  по мере уменьшения концентрации  $\text{NaCl}$  наблюдается гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения при 473 нм, отвечающей иону

$[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , до 447 нм за счет увеличения доли аквагидратированных комплексов состава  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$  (рис. 1), что согласуется с литературными данными [8].

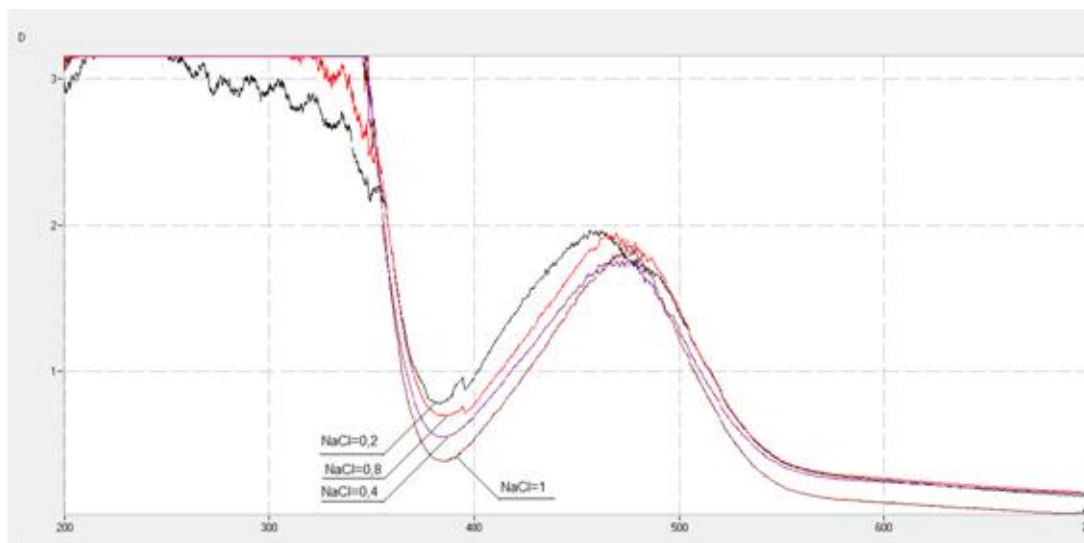


Рис. 1. Электронные спектры поглощения реакционной системы  $\text{PdCl}_{2(\text{тв})} - \text{NaCl} - \text{NaClO}_4$  при концентрации  $\text{NaCl}$  в диапазоне от 0.2 М до 1 М и времени реакции 120 мин.

На рис. 2 приведены кинетические кривые для системы  $\text{PdCl}_{2(\text{тв})} - \text{NaCl} - \text{NaClO}_4$ , полученные при трех длинах волн. Правомерность такого подхода подтверждена термодинами-

ческим расчетом для реакционных смесей с различным содержанием хлорид – иона от 0.2 до 1 М [5].

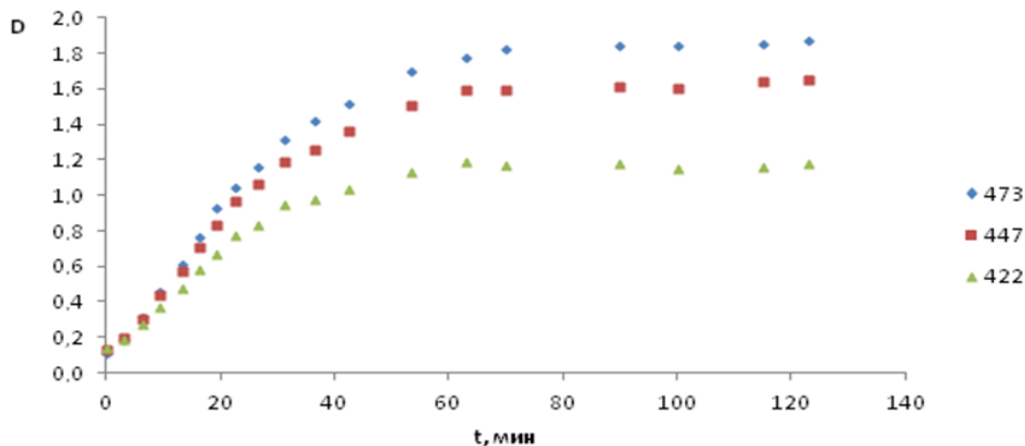
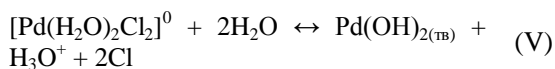
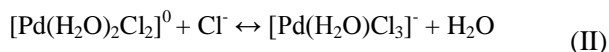
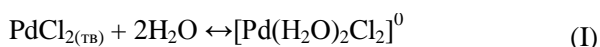


Рис. 2. Кинетические кривые для реакционной системы  $\text{PdCl}_{2(\text{тв})} - \text{NaCl} - \text{NaClO}_4$  при концентрации  $\text{NaCl}$ , равной 0.8 М, и ионной силе  $I=1$  М.

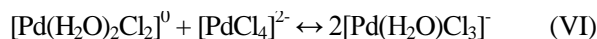
Из полученных данных следует, что при времени реакции более 60 мин и температуре  $t = 25^\circ\text{C}$  в исследуемой системе устанавливается равновесие между различными аквахлоридными формами палладия.

Мы предположили, что механизм растворения соли  $\text{PdCl}_2$  описывается следующими уравнениями:



Реакция I описывает образование аквахлоридного комплекса; реакции II и III – это ионообменные реакции, протекающие с образованием наиболее устойчивого комплекса  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ; реакции IV и V отвечают образованию гидроксокомплекса  $[\text{Pd}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$  и, возможно, гидратированного диоксида палладия за счет депротонирования координированных молекул воды. Косвенным подтверждением такого механизма являются, в частности, экспериментальные данные по изменению значений pH в диапазоне от 4.8 до 0.5 единиц при изменении концентрации хлорид-иона от 0.2 М до 0.8 М.

Наличие в ЭСП полос отдельных форм  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ ,  $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$  (рис. 1) позволило оценить константу реакции VI, которая может быть получена сложением стадий II и III предложенного механизма:



В этом случае выражение для константы реакции имеет вид:

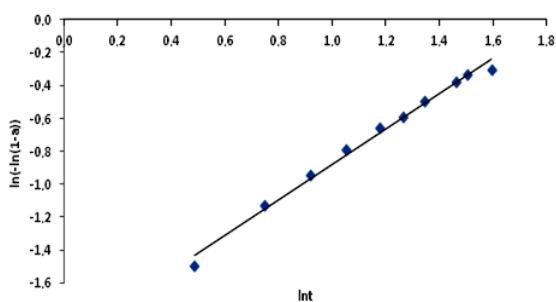
$$K = [D_{447}^2 / (D_{473} \cdot D_{422})] \cdot [(\epsilon_{473} \cdot \epsilon_{422}) / \epsilon_{447}^2] \quad (3)$$

Результаты расчета константы по уравнению (3) приведены в табл. 1.

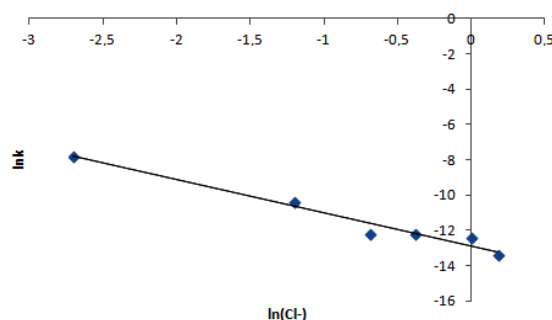
Таблица 1. Значение констант реакции VI при различной концентрации NaCl

$C_{NaCl}, M$	K
1.0	1.38
0.8	1.20
0.4	1.28
0.2	1.25

Как видно из полученных данных, наблюдается хорошее совпадение результатов  $K = 1.28 \pm 0.10$  в довольно широком диапазоне концентраций хлорид – иона, что подтверждает правомерность использования для кинетических исследований указанных полос поглощения.



(а)



(б)

Рис 3. Кинетические данные в спрямляющих координатах:

а – топохимический расчет реакционной системы  $PdCl_2 - NaCl$  при концентрациях  $NaCl=1 M$ ,  $I=1$ ,  $Pd=0.01 M$ , б – зависимость константы скорости реакции от концентрации NaCl.

Как видно из рис. 3а, полученные данные хорошо описываются уравнением топохимической реакции, что подтверждает достаточно прочную адсорбцию продуктов реакции на поверхности твердого хлорида палладия.

Из значений  $n$  и  $k$  по уравнению Саковича вычислена константа скорости (табл. 2):

$$k = nK^{1/n} \quad (4)$$

Таблица 2. Результаты расчета реакционной системы  $PdCl_{2(тв)} - NaCl - NaClO_4$  ( $I=1$ )

$C_{NaCl}, M$	$n$	$k$	K
0.2	0.829	0.071	0.052
0.4	0.966	0.022	0.022
0.8	1.001	0.014	0.019
1.0	1.013	0.013	0.015

Из полученных данных хорошо видно, что при уменьшении концентрации NaCl реакция плавно переходит из кинетической области в диффузионную, что согласуется с увеличением

Полученное нами значение константы меньше найденного другими авторами:  $K = 8.96$  при  $I = 1$  [8]. Следует подчеркнуть, что ранее значения констант равновесия реакции акватации получали математической обработкой данных электронной спектроскопии для водно-хлоридных растворов  $PdCl_2$  путем решения системы уравнений оптического и материального баланса. При этом значение K для всех стадий варьировали одновременно до лучшего совпадения расчетных и экспериментальных значений оптической плотности. По нашему мнению, в таком случае можно говорить об удовлетворительном совпадении значений K, полученных разными авторами. Необходимо учитывать также некоторые различия в коэффициентах молярной экстинкции комплексов, которые сказываются на абсолютном значении константы. Следовательно, выбранную гипотезу можно признать адекватной.

Обработку кинетических кривых проводили по уравнению топохимической кинетики, вычисляя концентрацию каждого комплекса по известному уравнению Бугера – Ламберта – Бера ( $D_i = \epsilon_i C_i$ ). Результаты представлены на рис. 3.

толщины слоя продуктов реакции на частицах исходного  $PdCl_2$ .

Интересно проследить связь константы скорости с концентрацией хлорид – иона. С понижением концентрации NaCl наблюдается увеличение константы скорости. Полученный результат можно объяснить тем, что в константу скорости  $k$  входит концентрация хлорид – иона:  $k = k' \cdot C_{Cl^-}^{-n}$  (5)

Увеличение константы говорит об отрицательном значении порядка реакции по  $n$  и подтверждает наличие различных аквахлоридных форм палладия в продуктах реакции. Согласно рис. 3б, тангенс угла наклона, который показывает порядок реакции по хлорид – иону,  $n = -2$ <sup>[1]</sup>.

Отрицательный второй порядок по хлорид – иону согласуется с образованием аквахлоридных комплексов с большим содержанием хлорид – иона.

[1] В зависимость не включены данные с концентрацией NaCl, равной 1 моль/л.

рид – ионов по сравнению с исходным  $\text{PdCl}_2$ . Аналогичный результат получен нами ранее в реакции восстановления дихлорида палладия гидроксилсодержащими соединениями [9]. С повышением концентрации хлорид – иона на поверхности твердого  $\text{PdCl}_2$  в качестве новой фазы может быть не только  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , но и, по-видимому, адсорбированные аквахлоридные комплексы  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$ . Следует обратить внимание на изменение зарядового состояния аквахлоридных комплексов, которое меняется от 0 до -2. Увеличение отрицательного заряда характерно для более устойчивых аквахлоридных комплексов с большим содержанием хлоридных лигандов во внутренней координационной сфере. Этот вывод подтверждается смещением реакции из диффузионной в кинетическую область при повышении концентрации хлорид – иона. Выпадение точек с концентрацией  $\text{NaCl}$ , равной 1 моль/л, в этом слу-

чае может быть обусловлено практически отсутствием адсорбированного гидроксида палладия(II) при высоких концентрациях  $\text{NaCl}$ .

### Заключение

Исследована реакция растворения твердого  $\text{PdCl}_2$  в водно – хлоридных средах при комнатной температуре. Показано, что она протекает по механизму топохимической реакции. Установлено, что константа скорости реакции при постоянной ионной силе зависит от концентрации хлорид – иона с порядком по  $\text{Cl}^-$   $n = -2$ . Концентрация  $\text{NaCl}$  определяет характер и скорость протекания топохимической реакции: при уменьшении концентрации хлорид-иона от 1 до 0.2 моль/л реакция переходит из кинетической в диффузионную область. Полученные результаты согласуются с предложенным механизмом растворения твердого дихлорида палладия в водно-хлоридных растворах.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Vicente J., Arcas A. Aqua palladium complexes: Synthesis, properties and applications // Coordination Chemistry Reviews. 2005. V. 249. P. 1135–1154.
2. Buryak N.I., Volkov S.V. Synthesis of palladium nanoparticles by the thermal destruction of Pd (II) solvate complexes in alcohols // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2008. V. 6. № 1. P. 273–279.
3. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Энергия активации электровосстановления бис-имминодиацетатных комплексов палладия (II) // Вестник Харьковского национального университета. 2009. № 870. Химия. Вып. 17(40). С. 270–276.
4. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
5. Егорова В.В., Крылов А.В., Флид В.Р., Тигина Н.И. Квантово-химическое моделирование замещения лигандов в плоскоквадратных аквахлоридных комплексах палладия // Известия АН. Серия Химическая. 2012. № 10. С. 1829–1833.
6. Mille N.B., Bugareie Z.D. Hydrolysis of palladium (ii) ion in a sodium chlorid medium // Transition Met. Chem. 1984. V. 9. P. 173–176.
7. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
8. Леонова Е.В., Сюндюкова В.Х., Денисов Ф.С. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы / под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1978. 783 с.
9. Бахтиева Е.А., Крылов А.В., Соловьев М.С., Морозова Т.А. Влияние природы спиртов на образование палладийсодержащих наночастиц в системе  $\text{PdCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 4. С. 80–84.

## KINETICS CHARACTERISTICS OF DISSOLVING $\text{PdCl}_2$ IN WATER-CHLORID SOLUTIONS

**A.V. Krylov, E.A. Bakhtieva<sup>@</sup>, M.K. Suchkov**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>@</sup> *Corresponding author e-mail: ekaterinabakhtieva@gmail.com*

*The reaction of dissolution of solid  $\text{PdCl}_2$  in water-chloride media at room temperature was studied. It was established that the reaction proceeds via a mechanism of topochemical reaction. With the ionic strength fixed, the reaction rate constant is shown to depend on the chloride ion concentration with  $n = -2$ , thus confirming that this reaction goes through the formation of hydroxyl and aquachloride complexes of palladium. At low chlorides background  $C(\text{NaCl}) < 0.3 \text{ M}$ , and the topochemical nature of the reaction is mainly determined by hydroxide concentration in equilibrium with aquachloride complexes of palladium. The nature and rate of topochemical reaction is determined by concentration of  $\text{NaCl}$ . With decreasing the concentration of chloride ion from 1 M to 0.2 M reaction proceeds from kinetic to diffusion region.*

**Keywords:** aquachloride complexes of palladium, kinetics, the rate constant, ionic strength, chloride ion.