

氯化物溶液中 Pd(II) 配位水解行为研究*

黄锡文 丛培君 朱斌团 王榕树

(天津大学化学工程系, 天津 300072)

用紫外吸收光谱法研究了在较高氯离子浓度介质中 Pd(II) 配位水解行为。结果表明, 尽管溶液 pH 值升高能促进钯及其配位离子的水解, 但其水解过程在很大程度上被在高浓度氯离子介质中形成的氯钯配合物 $[\text{PdCl}_i]^{2-i}$ ($i=0-4$) 所抑制, 在 $\text{pH} < 8$ 时, 钯水解所生成的氢氧根配位离子在溶液中的摩尔分数不超过 10%, 其余的钯主要以氯钯配合物 $[\text{PdCl}_i]^{2-i}$ 形式存在。应用钯在溶液中的配位水解模型方程, 得出了不同 pH 值溶液中钯的各种形式的配位离子分布情况。

关键词 钯 配位水解 钯配位离子 紫外吸收光谱

中图分类号 O 614.823

核电工业产生的乏燃料中存在着相当数量的钯^[1], 但由于 1AW 溶液中较高的酸度给钯的后处理提取带来了一定的困难, 因此, 在提取回收钯之前降低酸度是非常必要的。然而, 这同时会在一定程度上加速钯的水解过程。尽管相对于 OH^- 而言, Pd^{2+} 对卤素阴离子有更强的亲合作用^[2], 但文献[3]报道, 在一定 pH 范围内, 氯化物溶液中的钯水解产生的一种氢氧根配位形式 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 是占主要的。为了证实 pH 值对钯水解过程的影响关系, 本文参考文献[4, 5]的方法, 用紫外吸收光谱法研究了在较高氯离子浓度下 Pd(II) 的配位水解行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

高纯水是经石英蒸馏器加入 Na_2O_2 二次蒸馏制得。0.7 mol/L NaCl, 1.0 mol/L HCl, 0.1 mol/L 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 分别用高纯水配制而成。其它试剂均为分析纯, PdCl_2 粉末为化学纯, 天津化学试剂公司提供。PHS-2C 型精密酸度计及 E-201-C 型复合电极均由上海雷磁仪器厂生产; 日立 UV-365 型紫外吸收光谱仪。

1.2 实验方法

将 PdCl_2 固体粉末用少量 1.0 mol/L HCl 溶解在 0.7 mol/L NaCl 溶液中, 配制成钯总浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$, 溶液中的氯离子浓度保持在 0.7 mol/L。用 0.1 mol/L 硼砂将溶液 pH 值调

* 国家“863”计划资助项目和核工业科学基金及教育部博士点基金资助项目

收稿日期: 1997-05-13 收到修改稿日期: 1998-06-24

黄锡文: 男, 27 岁, 核化学化工专业, 博士

至 10.0 之后,用 1.0 mol/L HCl 作为滴定溶液,在 pH 为 3.0—10.0 范围内观察吸光度与 pH 值变化关系。用 0.7 mol/L NaCl 溶液作为参比液,波长为 280—310 nm 之间。

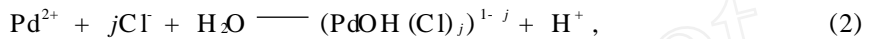
2 结果与讨论

2.1 配位水解模型的建立

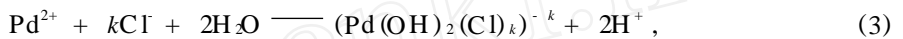
在较高氯离子浓度的溶液中, Pd^{2+} 不仅与 Cl^- 发生强烈的配位作用,而且随溶液 pH 值变化发生不同程度的水解,生成钯氢氧根配位离子。因此,溶液中钯的存在形式有 Pd^{2+} 、氯钯配合物 $(\text{PdCl}_i)^{2-i}$ ($i=1-4$)、一氢氧根钯配合物 $[\text{PdOH}(\text{Cl})_j]^{1-j}$ ($j=0-3$)、二氢氧根钯配合物 $(\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{Cl})_k)^{-k}$ ($k=0-2$)。其配位水解平衡式为:



$$\beta_i = \frac{c[(\text{PdCl}_i)^{2-i}]}{c(\text{Pd}^{2+}) \cdot c^i(\text{Cl}^-)}, \quad i=1-4;$$



$$\beta_j = \frac{c[(\text{PdOH}(\text{Cl})_j)^{1-j}] \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{Pd}^{2+}) \cdot c^j(\text{Cl}^-)}, \quad j=0-3;$$



$$\beta_k = \frac{c[(\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{Cl})_k)^{-k}] \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Pd}^{2+}) \cdot c^k(\text{Cl}^-)}, \quad k=0-2.$$

式中, β_0 、 β_1 、 β_2 分别为氯钯配合物、一氢氧根钯配合物、二氢氧根钯配合物的稳定常数。根据钯在溶液中与 Cl^- 、 OH^- 的配位作用形式,溶液中总钯浓度可由下式表示:

$$c(\text{Pd}) = c(\text{Pd}^{2+}) \left\{ 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i c^i(\text{Cl}^-) + \sum_{j=0}^3 \beta_j c^j(\text{Cl}^-) \cdot c^{-1}(\text{H}^+) + \sum_{k=0}^2 \beta_k c^k(\text{Cl}^-) \cdot c^{-2}(\text{H}^+) \right\}. \quad (4)$$

由于溶液中氯离子浓度恒定,故(4)式可写为:

$$c(\text{Pd}) = c(\text{Pd}^{2+}) \left\{ B_0 + B_1 c^{-1}(\text{H}^+) + B_2 c^{-2}(\text{H}^+) \right\}. \quad (5)$$

式中, B_0 、 B_1 、 B_2 均为常数。在溶液中氯离子浓度恒定的条件下,溶液中钯的总浓度可以由溶液在某一波长处的吸光度 A 来表示^[4-7]。因此,式(5)又可写为:

$$A = c(\text{Pd}^{2+}) [A_0 + A_1 c^{-1}(\text{H}^+) + A_2 c^{-2}(\text{H}^+)]. \quad (6)$$

式中, $A_0 = \kappa_0 \cdot (1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i c^i(\text{Cl}^-))$, κ_0 表示游离的 Pd^{2+} 及氯钯配合物 $(\text{PdCl}_i)^{2-i}$ 的摩尔吸光系数;

$A_1 = \kappa_1 \cdot \sum_{j=0}^3 \beta_j c^j(\text{Cl}^-)$, κ_1 表示一氢氧根钯配合物 $(\text{PdOH}(\text{Cl})_j)^{1-j}$ 的摩尔吸光系数; $A_2 =$

$\kappa_2 \cdot \sum_{k=0}^2 \beta_k c^k(\text{Cl}^-)$, κ_2 表示二氢氧根钯配合物 $(\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{Cl})_k)^{-k}$ 的摩尔吸光系数。

由式(5)、(6)合并可得溶液中的钯配位水解模型方程:

$$A = \frac{A_0 + A_1 c^{-1}(\text{H}^+) + A_2 c^{-2}(\text{H}^+)}{1 + B_1 c^{-1}(\text{H}^+) + B_2 c^{-2}(\text{H}^+)}. \quad (7)$$

式中, $A_0 = A_0^* c(\text{Pd}) B_0^{-1}$, $A_1 = A_1^* c(\text{Pd}) B_0^{-1}$, $A_2 = A_2^* c(\text{Pd}) B_0^{-1}$, A_0 、 A_1 、 A_2 只与波长有关,在一定波长下为常数。 B_1 、 B_2 为常数,它们表示在一定 pH 值溶液中,一氢氧根钯配合物、二氢氧根钯配合物分别与氯钯配合物(包括游离的 Pd^{2+}) 摩尔分数之比。它们的定义式分别为:

$$B_1 = \frac{B_1^*}{B_0} = \frac{[c(\text{PdOH}^+) + c(\text{PdOHC}l) + c(\text{PdOHC}l_2) + c(\text{PdOHC}l_3^2)] \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{Pd}^{2+}) + c(\text{PdCl}^+) + c(\text{PdCl}_2) + c(\text{PdCl}_3) + c(\text{PdCl}_4^2)} \quad (8)$$

$$B_2 = \frac{B_2^*}{B_0} = \frac{[c(\text{Pd}(\text{OH})_2) + c(\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Cl}) + c(\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Cl}_2^2)] \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Pd}^{2+}) + c(\text{PdCl}^+) + c(\text{PdCl}_2) + c(\text{PdCl}_3) + c(\text{PdCl}_4^2)} \quad (9)$$

由溶液 pH 值与吸光度变化关系, 用最小二乘法拟合式 (7) 可得 $A_{\lambda} A_{\lambda_1} A_{\lambda_2} B_1 B_2$ 值。利用式 (8)、(9) 可求得溶液中钯的各种配位离子的摩尔分数 x 与溶液 pH 值变化的关系式: (x_k, x_j, x_i 分别代表 $(\text{PdCl}_i)^{2-i}$ 、 $(\text{PdOHC}l_j)^{1-j}$ 、 $(\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Cl}_k)^{-k}$ 的摩尔分数):

$$x_i = \frac{c[(\text{PdCl}_i)^{2-i}]}{c(\text{Pd})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{B_1 c(\text{H}^+) + B_2 + c^2(\text{H}^+)} \quad (10)$$

$$x_j = \frac{c[(\text{PdOHC}l_j)^{1-j}]}{c(\text{Pd})} = \frac{B_1 c(\text{H}^+)}{B_1 c(\text{H}^+) + B_2 + c^2(\text{H}^+)} \quad (11)$$

$$x_k = \frac{c[(\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Cl}_k)^{-k}]}{c(\text{Pd})} = \frac{B_2}{B_1 c(\text{H}^+) + B_2 + c^2(\text{H}^+)} \quad (12)$$

2.2 溶液中钯的各种配位离子形式分布

钯在 pH 为 3.0—10.0 范围内的氯化物溶液中配位水解情况示于图 1。由图 1 可见, 在酸度较高的溶液中 (pH 6.0), 钯离子几乎不发生水解, 溶液中的钯主要是以游离 Pd^{2+} 及氯钯配合物 $(\text{PdCl}_i)^{2-i}$ 形式存在, 在一定波长下吸光度不随 pH 值变化而变化; 当溶液 pH 升高到一定值时 (pH 6.0), 吸光度开始缓慢下降, 说明此时溶液中部分钯已开始水解。例如, 波长为 280 nm、溶液 pH 值为 8.5 时, 其吸光度约为 pH = 5.0 时的 80%。

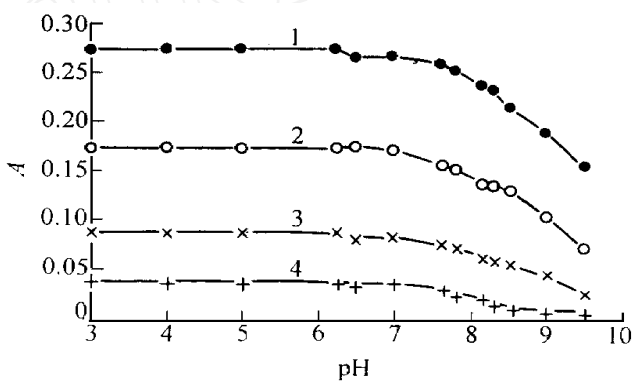


图 1 钯溶液吸光度与 pH 值变化关系

Fig. 1 The relation between absorbance of the palladium solution and pH

λ/nm : 1—280, 2—290, 3—300, 4—310

利用图 1 数据, 分别在波长 280、290、300、310 nm 下拟合式 (7) 而得 B_1 、

B_2 值列入表 1。由表 1 可见, $B_1 = (8.5 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, $B_2 = (7.0 \pm 0.2) \times 10^{-19} (\text{mol/L})^2$ 。

表 1 不同波长下拟合的 B_1, B_2 值

Table 1 B_1, B_2 values at different wavelength simulated by equation (7)

	λ/nm			
	280	290	300	310
$B_1/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	8.5×10^{-10}	9.2×10^{-10}	7.9×10^{-10}	8.2×10^{-10}
$B_1/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	7.0×10^{-19}	7.2×10^{-19}	6.7×10^{-19}	6.9×10^{-19}
RSS ¹⁾	5.3×10^{-5}	1.0×10^{-4}	3.8×10^{-4}	1.5×10^{-4}

1) RSS 表示最小剩余平方和

将 B_1 和 B_2 值代入式(10)—(12), 得到不同 pH 值溶液中钯的各种配位离子的分布情况并示于图 2。由图 2 可见, 在 $\text{pH} < 8.0$ 时, 溶液中钯形成的氢氧根配位离子的摩尔分数很小, 可以忽略不计, 如在 $\text{pH} = 8.0$ 时, 一氢氧根钯配位离子的摩尔分数仅为 7%, 而二氢氧根钯配位离子的摩尔分数几乎为零。此时溶液中钯主要以游离的钯及其氯钯配合物形式存在, 而根据氯钯配合物的各级稳定常数^[2], 可推算出在 0.7 mol/L 氯离子的钯溶液中, 当钯主要以氯钯配合物形式存在时, 各种氯钯配合物的摩尔分数为: $x(\text{PdCl}_4^{2-} / \text{Pd}^{2+}) = 8.3 \times 10^{10}$, $x(\text{PdCl}_3^- / \text{PdCl}^+) = 4.0 \times 10^6$, $x(\text{PdCl}_2 / \text{PdCl}_2) = 3.0 \times 10^3$, $x(\text{PdCl}_4^{2-} / \text{PdCl}_3^-) = 16$ 。因此, 可认为溶液中游离 Pd^{2+} 及 PdCl^+ 、 PdCl_2 所占的摩尔分数极小, 主要是以 PdCl_4^{2-} 和 PdCl_3^- 形式存在。当 $\text{pH} > 8.5$ 时, 溶液中钯的水解行为才显得有意义, 此时水解生成的一氢氧根钯配位离子的摩尔分数已达到 20%, 二氢氧根钯配位离子的摩尔分数约为 6%, 而氯钯配合物的摩尔分数已下降至 74% 左右。当溶液碱性非常强时 ($\text{pH} > 9.0$) 钯水解才近乎完全, 此时溶液中钯主要以氢氧根钯配合物形式存在。

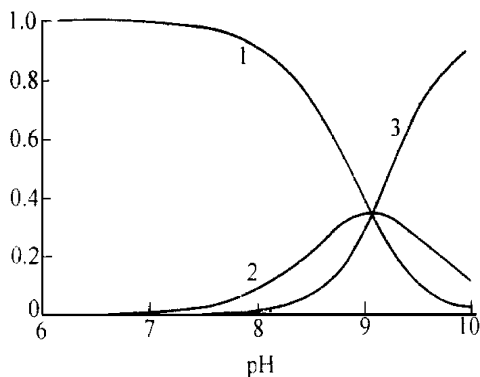


图 2 溶液中 pH 值变化对钯的配位离子分布的影响

Fig 2 The effect of pH on the distribution of various Pd^{2+} species

$B_1 = 8.5 \times 10^{10} \text{ mol/L}$, $B_2 = 7.0 \times 10^{-19} (\text{mol/L})^2$

1— $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, 2— $(\text{PdOHCl})^+$,

3— $(\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Cl})^-$

3 结 论

在 0.7 mol/L 氯离子的钯溶液中, 当 pH 值小于 8.0 时, $\text{Pd}(\text{II})$ 的水解过程在很大程度上被钯与氯离子的配位作用所抑制, 水解所生成的氢氧根配位离子在溶液中的摩尔分数不超过 10%, 溶液中的钯主要以氯钯配合物 PdCl_4^{2-} 形式存在; 只有当 pH 大于 8.5 时, 钯的水解程度才显得有意义, 生成的氢氧根钯配合物摩尔分率增加, 当碱性非常强 (pH 大于 9.0) 时, 钯的水解过程才近乎完全。

参 考 文 献

- 1 本尼迪克特 M, 皮格福德 TH, 利互伊 HW 著. 核化学工程. 汪德熙等译. 北京: 原子能出版社, 1988. 317
- 2 Elding L I Thermochemistry and Oxidation Potentials of Pt Group Metals Inorg Chem Acta, 1972, 6: 647
- 3 Base CF, Mesmer RE. The Hydrolysis of Cations New York: Wiley-Interscience, 1976. 264
- 4 Byrne RH, Kester DR. Ultraviolet Spectroscopic Study of Ferric Equilibria at High Chloride Concentrations J Solution Chem, 1981, 10: 51
- 5 Heistand RN, Clearfield A. The Effect of Specific Swamping Electrolytes Upon the Formation Constant of the Monochloroiron (III) Complex J Am Chem Soc, 1963, 85: 2566
- 6 Byrne RH. Inorganic Lead Complexation in Natural Seawater Determined by UV Spectroscopy Nature, 1981, 290: 487

- 7 Srivastava SC, Newman L. Mixed-Ligand Complexes of Palladium (II) With Chloride and Iodide. *Inorg Chem*, 1972, 12: 2855

COORDINATION HYDROLYSIS BEHAVIOUR OF PALLADIUM (II) IN CHLORIDE MEDIA

Huang Xiwen Cong Peijun Zhu Bintuan Wang Rongshu

(Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

ABSTRACT

The coordination hydrolysis behavior of Pd^{2+} has been examined in chloride media solution by ultraviolet absorption spectrograph. The results indicate that although the high pH values of solution could promote the hydrolysis of Pd^{2+} , the hydrolysis procedure is strongly suppressed by the chloride-palladium coordination compound $(\text{PdCl}_i)^{2-i}$ ($i=0-4$) formed in the solution with a high concentration of chloride media. When the pH values of solution are less than 8.0, the hydroxy coordination compound accounted for less than 10% of the total palladium and the remainder is present principally as PdCl_4^{2-} . By use of the model equation derived from the coordination hydrolysis of Pd^{2+} , the distribution of various Pd^{2+} species between pH 6.0 and 10.0 is obtained. It is shown that only when the pH values are more than 8.5, the hydroxy-palladium coordination species could be dominant over the major chloride coordination compound PdCl_4^{2-} .

Key words Palladium Coordination hydrolysis Palladium coordination compound
Ultraviolet absorption spectrograph