

М. А. КЛОЧКО и В. С. ЛУНЕВА

**ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ  
ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

Применение платиновых металлов, в частности палладия, как в чистом виде, так и в виде сплавов обусловлено их устойчивостью при различных условиях и в первую очередь их антикоррозионной стойкостью [1]. Однако поведение палладия в различных растворах, особенно под током, систематически не изучалось.

В настоящей статье приводятся результаты, полученные при изучении поведения палладия в водных растворах кислот и солей без наложения тока (химическое растворение) и под током (анодное растворение).

Из литературных данных, приведенных Ульманом [2], следует, что при действии концентрированных кислот палладий растворяется только в горячей азотной кислоте и сильно разъедается в холодной азотной и горячей серной кислотах. Холодная серная кислота, а также холодная и горячая соляная кислота на палладий не действуют.

Исследуя анодное поведение палладия, Мюллер [3] нашел, что этот металл растворяется под током в 1 и 5 н. соляной кислоте; в других кислотах растворение палладия происходит в присутствии ионов хлора. В растворах азотной кислоты, а также нитратов и сульфатов палладий анодно не растворяется. В растворе хлорида натрия палладий вначале растворяется, а затем скоро пассивируется. В едком натре и серной кислоте палладий темнеет, но не растворяется анодно.

Поведение палладия под током Мюллер и Рифколь [4] объясняют различной растворимостью соединений этого металла, образующихся в том или другом электролите. При анодном растворении в соляной кислоте образуется хорошо растворимый хлорид палладия, в то время как продукт взаимодействия палладия с серной кислотой плохо растворим, а образующийся в азотной кислоте нитрат разлагается, выделяя окись палладия, которая защищает анод от дальнейшего растворения [4].

Мы изучали растворение палладия — химическое и анодное — в кислотах соляной, азотной, серной и хлорной, в едком кали, в растворах чистых солей (хлоридов, сульфатов и нитратов калия), в смеси едкого кали и хлорида калия и в пяти растворах, содержащих соль и кислоту (хлорид калия и соляная кислота, нитрат калия и азотная кислота, нитрат аммония и азотная кислота, сульфат калия и серная кислота и сульфат аммония и серная кислота).

Опыты проводились при 25 и 50° и в большинстве случаев при 2 и 10 н. концентрации электролита. При анодном растворении иногда изменялась и плотность тока. Длительность большинства опытов равнялась 2 час., но

при незначительном действии раствора на анод опыты продолжались дольше. Опыты проводились в ванночках на 150 мл., которые помещались в термостат и накрывались сверху стеклянной пластинкой. Для химического и анодного растворения применялись одни и те же растворы. Количество перешедшего в раствор палладия определялось анализом раствора (и катодного осадка при анодном растворении) и контролировалось убылью веса растворяемой пластинки. При анодном растворении в цепь включались последовательно два аккумулятора (по 2 в), реостат, медный кулометр, амперметр и ванночка. Катодом служила пластинка палладия.

Погружаемая поверхность палладиевой пластинки равнялась 1,5—2 см<sup>2</sup> с каждой стороны, толщина — 0,5 мм. Так как при работе под током против анода устанавливался один катод (на расстоянии 3 см), то при расчете плотности тока учитывалась поверхность одной стороны анода. При растворении каждые полчаса производилось осторожное размешивание раствора стеклянной палочкой (при длительных опытах в течение первых восьми часов).

Материалы, примененные в наших опытах, отличались высокой чистотой. Дважды аффинированный палладий обнаружил при спектральном исследовании следы никеля, платины и серебра, но определить наличие этих элементов самыми чувствительными химическими реактивами нам не удалось. Химически чистые соляная и азотная кислоты были дополнительно очищены перегонкой. Хлорная кислота была получена из перхлората бария и серной кислоты и также перегонялась. Серная кислота и едкое кали были очень чистыми и не обнаружили следов обычных примесей. Химически чистые соли были дважды перекристаллизованы.

### 1. Химическое растворение

Из табл. 1, в которой помещены наши данные по растворимости палладия в кислотах, видно, что лучше всего этот металл растворяется в азотной кислоте; повышение температуры и концентрации кислоты ускоряет

Таблица 1

Химическое растворение палладия

№ опыта	Кислота	Нормальность	Температура, °С	Длительность опыта, часы	Растворилось палладия за время опыта	
					мг	мг/см <sup>2</sup> ·час
1	HCl	2	25	16	0,0	—
2			50	7	0,0	—
3		10	25	17	0,0	—
4		10	50	24	0,0	—
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	25	100	0,0	—
6			50	100	0,0	—
7		10	25	24	0,0	—
8		10	50	17	12,0	0,24
9	HNO <sub>3</sub>	2	25	100	0,0	—
10			50	100	34,8	0,12
11		10	25	24	180,6	2,51
12		10	50	17	413,8	8,11
13	HClO <sub>4</sub>	2	25	100	1,2	0,004
14			50	100	26,7	0,09

процесс растворения. В соляной кислоте, в изученных нами условиях, а также в 2 н. серной кислоте при 25 и 50° палладий не растворяется. В хлорной кислоте палладий незначительно (вернее, медленно) растворяется.

Проведенные нами опыты по растворению палладия при 25 и 50° в 2 н. растворах перечисленных выше солей (хлоридов, нитратов и сульфатов калия), а также в растворах, содержащих соль и кислоту с одинаковым анионом, концентрации 2 н. относительно и соли и кислоты показали полное отсутствие растворения палладия в этих растворах. Интересно отметить, что в 2 н. азотной кислоте палладий при 50° растворяется медленно, а в растворе, содержащем, кроме азотной кислоты, также и нитрат калия, мы не заметили убыли в весе палладия за 2 часа, хотя от действия чистой азотной кислоты эта убыль должна была составить 0,7 мг, т. е. величину, вполне определяемую.

С таким «пассивирующим» действием солей в растворах мы встречались также и при анодном растворении палладия.

## 2. Анодное растворение

В табл. 2 собраны данные по анодному растворению палладия в кислотах, а также в растворах тех солей или солей и кислот, где отмечено несомненное воздействие электролита на анод.

Таблица 2

Анодное растворение палладия

№ опыта	Электролит	Нормальность	Температура, °C	Длительность опыта, часы	Анодная плотность тока, ам <sup>2</sup>	Количество тока, а-ч	Растворилось на аноде палладия, г	Анодный выход по току, %	Примечание
1	HCl	2	25	1,7	1500	0,396	0,842	106,9	—
2		2	25	5,5	600	0,398	0,815	102,8	—
3		2	50	4,0	600	0,354	0,738	104,7	—
4		2	50	1,0	3600	0,506	0,093	88,6	—
5		10	25	5,0	600	0,438	0,950	108,9	—
6		10	50	4,0	600	0,372	0,825	110,0	—
7	HNO <sub>3</sub>	2	25	100	150	1,730	0,010	0,3	—
8		2	50	100	450	6,236	0,055	0,4	—
9		10	25	18	600	1,545	0,059	1,9	На катоде растворилось 0,599 г Pd
10		10	50	13	600	1,374	0,125	4,6	На катоде растворилось 1,171 г Pd
11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	25	24	300	1,042	0,000	—	—
12		2	50	24	300	1,040	0,000	—	—
13		10	25	18	600	1,560	0,039	1,3	—
14		10	50	22	600	1,900	0,024	0,6	—
15	HClO <sub>4</sub>	2	25	100	600	6,850	0,026	0,2	—
16		2	50	100	400	4,700	0,003	0,03	—
17	KCl	2	25	2	600	0,194	0,007	1,8	—
18		2	50	2	600	0,188	0,040	10,7	—
19	KCl + HCl	2	50	2	600	0,179	0,007	2,0	На аноде образуется соединение палладия
20	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	2	50	2	1200	0,346	0,001	0,1	—
21	KNO <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	2	50	2	1200	0,358	0,0	0,0	—

Из таблицы видно, что лучшим растворителем для палладия под током служит соляная кислота. Из предварительных опытов мы выяснили, что в 0,02 н. соляной кислоте палладий под током не растворяется, а при увеличении нормальности кислоты от 0,2 до 3,0 анодный выход по току возрастает с 93 до 112%. Растворение, начиная с 2 н. концентрации при 25 и 50° и анодных плотностях тока до 1500 а/м<sup>2</sup>, происходит с выходом по току, превышающим 100%. Это превышение, составляющее 5—10%, следует отнести за счет имеющего место шламообразования, так как убыль в весе анода вызывается не только переходом в раствор ионов металла, но и механическим отрывом маленьких кусочков анода, потерявших связь с его основной массой. Разумеется, что переход анода в шлам не вызывает расхода тока.

При очень больших плотностях тока (опыт № 4, 360 а/м<sup>2</sup>) выход по току уменьшается вследствие наступления частичной пассивности анода из-за выделения на нем кислорода.

При анодном растворении палладия в хлориде аммония около анода образуется соединение, окрашенное в розово-малиновый цвет. В 0,3318 г этого соединения мы нашли 0,1659 г палладия, т. е. 50,01% палладия, и 0,1113 г, или 33,54%, хлора. Соль Вокелена, отвечающая формуле  $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ , по составу близка к полученному нами соединению [5] и содержит 50,41% палладия и 33,5% хлора.

Из таблицы видно, что в растворах серной кислоты палладий растворяется только при высокой концентрации кислоты и с очень малым выходом по току.

Действие хлорной кислоты под током примерно такое же, как и без тока, — и в том и в другом случае растворение идет очень медленно.

Азотная кислота является несравненно более слабым агентом по отношению к палладию под током, чем при химическом растворении.

В растворах хлорида калия палладий заметно растворяется под током. Интересно отметить, что в случае серной и хлорной кислот повышение температуры уменьшает анодный выход по току. Это можно объяснить усилением процесса окисления анода выделяющимся кислородом, что приводит к образованию на аноде защитной окисной пленки. То обстоятельство, что соли (как и при химическом растворении) уменьшают анодный выход по току в кислых растворах (ср. опыты № 19 и 20 с опытами № 3 и 8 табл. 2), а также то, что палладий анодно совсем не растворяется в подобных смесях ( $KNO_3 + HNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$ ), можно объяснить пассивирующим действием солей, связанным, возможно, с образованием на аноде нерастворимых соединений. Не растворяется палладий анодно также в 2 н. растворах  $KNO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  и  $KOH$  при плотности тока 600—1200 а/м<sup>2</sup> и 25 и 50° (опыты велись в течение 2 час.). В смеси  $KCl + KOH$  (2 н. раствор относительно каждого соединения) растворение палладия тоже не происходит.

Самым интересным фактом, который обнаруживается при сравнении данных табл. 1 и 2, является диаметрально противоположное поведение соляной и азотной кислот. Действительно, азотная кислота, являющаяся лучшим исследованным нами химическим растворителем палладия, растворяет этот металл под током очень незначительно и, скорее, за счет химического действия, что видно по значительному растворению катода. Соляная же кислота, совершенно не действующая на палладий химически, даже при концентрации 10 н. и при 50° переводит этот металл в раствор под током со 100%-ным выходом, начиная с 0,2 н. раствора. Растворение под током в соляной кислоте можно объяснить тем, что выделяющийся на аноде хлор вступает во взаимодействие с палладием, образуя хорошо раствори-

мое в данном электролите соединение. В растворе хлорида калия образуется, повидимому, менее растворимое соединение. При электролизе кислот азотной, серной и хлорной выделяется кислород, который поглощается палладиевым анодом и пассивирует его. Характерно, что повышение температуры не увеличивает выхода по току в случае двух последних кислот, что можно объяснить усилением образования защитной окисной пленки. Указанное Мюллером и Рифколем [4] разложение сульфатов и нитратов палладия тоже приводит, в конечном итоге, к образованию окислов этого металла. Таким образом, странное на первый взгляд поведение азотной кислоты, которая, будучи самой активной в своем растворяющем действии на палладий, становится практически недействительной под током, а также тот факт, что по своему действию на палладий под током хлорид калия (а также частично и другие хлориды) превосходят такие сильные кислоты, как серная и особенно хлорная, объясняется очень просто, если рассматривать происходящий при этом процесс электролиза. Выделение на аноде хлора является причиной образования хлоридов палладия, переходящих в раствор, а выделение (в случае кислородных кислот и едкого кали) кислорода, поглощаемого палладиевым анодом, создает на нем заметную окисную пленку.

Потенциал палладия, работающего в качестве анода в 2 н. соляной кислоте, равен, по измерениям, проведенным в нашей лаборатории М. Е. Мироновой, 0,645 в. Равновесный электродный потенциал палладия в реакции



равен, по литературным данным, 0,64 в, а стандартный электродный потенциал палладия, отвечающий процессу образования ионов двухвалентного палладия, равен 0,83 в [6].

Более отрицательный потенциал палладия в растворе соляной кислоты по сравнению со стандартным (разница составляет 0,185 в) указывает на легкость анодного растворения палладия в этом электролите. Интересно отметить, что активность соляной кислоты в 2 н. растворе близка к единице [7], а величина стандартного потенциала палладия, приведенная выше, вычислена на основании старых данных.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено растворение металлического палладия в виде пластинок толщиной 0,5 мм в 2 и 10 н. растворах кислот соляной, азотной и серной и в 2 н. хлорной кислоте, а также в 2 н. растворах едкого кали, хлорида калия, нитратов и сульфатов калия и аммония, а также в смешанных растворах, содержащих эти соли и соответствующие им кислоты при 25 и 50°.

Наилучшее растворяющее действие показала 10 н. азотная кислота, особенно при 50° (8,11 мг/см<sup>2</sup>·час). Серная кислота 10 н. концентрации медленно растворяет палладий при 50° (0,24 мг/см<sup>2</sup>·час.), а хлорная очень медленно при 25 и 50° (0,004 и 0,09 мг/см<sup>2</sup>·час соответственно).

Соляная кислота до 10 н. концентрации при 25 и 50°, а также все перечисленные выше 2 н. растворы солей и их смеси с кислотами 2 н. концентрации не растворяют при 50° палладий.

2. Из перечисленных выше растворов анодно растворяет палладий со 100%-ным выходом по току соляная кислота (от 0,2 до 10 н.) при 25 и 50° и плотности тока до 1500 а/м<sup>2</sup>.

Азотная кислота дает выход по току от 0,3% для 2 н. раствора при 25° до 4,6% для 10 н. при 50°; однако растворение здесь, повидимому, мало

связано с током. Анодное растворение в хлориде калия (2 н.) доходит до 10,7%, а в серной (10 н.) и хлорной кислоте (2 н.) доходит до 1,3 и 0,2% выхода по току. С повышением температуры выход по току для двух последних кислот уменьшается. В других перечисленных в пункте 1 растворах палладий под током не растворяется.

3. Соли проявляют тормозящее действие на растворение палладия под током (а иногда и без тока) в кислотах, уменьшая ( $KCl + HCl$ ,  $NH_4NO_3 + HNO_3$ ) или приостанавливая ( $KNO_3 + HNO_3$ ) этот процесс.

4. Поведение палладиевого анода в различных растворах можно объяснить, принимая во внимание характер образующихся на аноде при электролизе продуктов. Образование хорошо растворимых в данном электролите соединений, как в случае соляной кислоты, способствует растворению анода, а выделяющийся при электролизе кислородных кислот и их солей, а также едкого кали кислород адсорбируется палладиевым анодом, образуя кислородную или окисную пленку, защищающую анод от растворения.

Поступило в редакцию  
4 декабря 1951 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Немиллов. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1943, вып. 19, 21—44.
2. Ullmann. Enzyklopädie d. techn. Chem., 1931, 8, 494.
3. F. Müller. Z. f. Elektrochem., 1928, 34, 237—40.
4. F. Müller u. A. Riefkohl. Z. f. Elektrochem., 1930, 36, 181—3.
5. О. Е. Звягинцев. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. Изд. 3, М., Гос. научно-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1945.
6. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. М., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 394.
7. С. Глестон. Введение в электрохимию. Перевод с англ., М., Изд. ин-ой лит-ры, 1951.

Инв. № 6510

БИБЛИОТЕКА  
Отделения Химических Наук  
Академии Наук СССР

#### ИСПРАВЛЕНИЕ ОПЕЧАТКИ

На стр. 58 вып. 26 «Известий сектора платины и других благородных металлов» в подписях к фиг. 1 и 2 вместо 1 — цис-; 2 — транс- должно быть 1 — транс-; 2 — цис-.

Утверждено к печати Институтом общей и  
неорганической химии им. Н. С. Курчатова  
Академии Наук СССР

Редактор издательства О. Н. Абрикосова

Технический редактор Е. Н. Засвинова

Корректоры: В. Т. Макарова и Л. И. Селиванова

РИСО АН СССР № 15-2-В, Т-09338, Издат. № 3724  
Тал. заказ № 702. Подп. и печ. 8/XII 1952 г.  
Формат бум. 70x108<sup>1/4</sup>. Бум. л. 7,75. Печ. л. 24<sup>1/2</sup>.  
+ 5 вклеек. Уч.-издат. 19,2 + 5 вкл. (0,5 уч.-изд. л.)  
Тираж 1500

Цена по предскирланту 1952 г. 13 р. 70 к.

2-й тип. Издательства Академии Наук СССР  
Москва, Шубинский пер., д. 10



Опечатки и исправления

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
14	7 св.	В табл. 4	В табл. 3
62	16 св.	образует	может образовать
90	20 св.	$[\text{PtPy}_2(\text{Thio})_2]$	$[\text{PtPy}_2(\text{Thio})_2]\text{Cl}_2$
115	3 св.	$\text{SiO}_2$ 1,19%	$\text{SiO}_2$ 1,79%
119	28 св.	$\text{NO}_3$	$\text{N}_2\text{O}$
181	2 св.	52,29%	53,29%
220	фиг. 1	$\text{PdSi}$	$\text{Pd}_2\text{Si}$
		↓	↓
		1256 <sup>а</sup>	1250 <sup>а</sup>
242	13 св.	360 а/м <sup>2</sup>	3600 а/м <sup>2</sup>
243	18 св.	заметную	защитную