

Б. А. МУРОМЦЕВ

**О РАСТВОРИМОСТИ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМИНА ПАЛЛАДИЯ
И ПАЛЛАДОЗАММИНХЛОРИДА**

Из соединений палладия химику-аналитику приходится иметь дело главным образом с диметилглиоксимином палладия и палладозамминхлоридом.

Большинство литературных данных о растворимости этих соединений носит качественный характер; очень немногочисленные количественные данные большей частью не соответствуют условиям, при которых обычно производят осаждение. Данные о растворимости палладозаммина (столетней давности) имеются в работах Мюллера [1] и Лампадиуса [2], но в них идет речь о растворимости в чистой воде при 15—16°. Как известно, на практике осаждение производится в присутствии избытка соляной кислоты и обычно при более низкой температуре. Более поздних данных нам не удалось найти. Немного лучше обстоит дело со сведениями о растворимости диметилглиоксимиона палладия; они либо имеют качественный характер, либо относятся к растворимости в чистой воде, что опять-таки не соответствует обычным условиям осаждения. Только в работе Вундера и Тюрингера [3] указана растворимость глиоксимиона палладия в 2%-ной соляной кислоте и в 20%-ной уксусной кислоте.

Мы изучили растворимость диметилглиоксимиона палладия при 25° и палладозамминхлорида при 10° в растворах соляной кислоты разной концентрации.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый препарат (диметилглиоксимион палладия или палладозамминхлорид) загружался в цилиндрический стеклянный сосуд с мешалкой. Туда же наливалась соляная кислота определенной концентрации. Сосуд помещался в водяной термостат, нагретый до требуемой температуры. Содержимое размешивалось в течение промежутка времени, достаточного для установления равновесия (что проверялось параллельным опытом при более продолжительном размешивании). Затем размешивание прекращалось, и после полного отстаивания осадка бралась проба полученного насыщенного раствора (250—2000 мл, в зависимости от ожидаемого содержания палладия). Одновременно определялся удельный вес раствора, что необходимо для пересчета весовых концентраций в объемные.

Взятый раствор упаривался до очень малого объема. Для перевода палладия в комплексный хлорид оставшийся раствор обрабатывался

царской водкой при нагревании и несколько раз выпаривался досуха с соляной кислотой в присутствии небольшого количества хлористого натрия. После растворения остатка в подкисленной соляной кислотой воде палладий восстанавливался каломелью. Окончательно палладий взвешивался в виде металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Диметилглиоксимин палладия

Растворимость диметилглиоксими́на палладия в растворах соляной кислоты разной концентрации (от 0,5 до 10%) определялась при 25°. В большинстве опытов применялся свежесажженный, промытый и не высушенный препарат. Опыты показали, что для достижения равновесного состояния достаточно размешивание в течение двух часов. Более длительное размешивание (четыре часа) не изменяло результатов.

Таблица 1

Растворимость диметилглиоксими́на палладия в растворах соляной кислоты при 25°

Концентрация раствора HCl, %	Количество диметилглиоксими́на палладия в растворе			
	г/100 г	г/л	в пересчете на металлический Pd	
			г/100 г	г/л
0,5	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
1	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
3	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
5	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
10	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$

Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно, с повышением кислотности растворимость диметилглиоксими́на палладия растет довольно быстро. Отсюда следует, что высокая кислотность раствора вредит количественному осаждению палладия. С другой стороны, при слишком низкой кислотности осадок плохо свертывается, что затрудняет фильтрование. По нашему мнению, лучше всего производить осаждение из 1%-ного солянокислого раствора.

Мы исследовали, кроме того, влияние хлористого натрия на растворимость диметилглиоксими́на палладия. Определялась его растворимость в 3%-ной HCl, содержавшей переменное количество (5 и 10%) хлористого натрия. Результаты опытов приведены в табл. 2. Как видно, в присутствии хлористого натрия растворимость диметилглиоксими́на палладия несколько повышается; так, например, при содержании 10% NaCl растворимость глиоксими́на почти вдвое больше, чем в отсутствие соли.

Таблица 2

Растворимость диметилглиоксимины палладия в 3%-ной соляной кислоте в присутствии хлористого натрия при 25°

Концентрация NaCl в растворе, %	Количество диметилглиоксимины палладия в растворе			
	г/100 г	г/л	в пересчете на металлический Pd	
			г/100 г	г/л
0	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
5	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
10	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$

2. Палладозамминхлорид

Сначала мы ставили опыты по определению растворимости палладозамминхлорида в 3%-ной соляной кислоте при 25°. При этом обнаружилось, что с увеличением продолжительности размешивания равномерно растет количество перешедшего в раствор палладия. Результаты этих опытов приведены в табл. 3. Как легко убедиться, зависимость между продол-

Таблица 3

Растворимость палладозамминхлорида в 3%-ной соляной кислоте при 25° в зависимости от продолжительности размешивания

Продолжительность размешивания, час.	Количество Pd в растворе	
	г/100 г	г/л
3	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$5,87 \cdot 10^{-2}$
3	$5,83 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-2}$
8	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$7,69 \cdot 10^{-2}$
8	$7,05 \cdot 10^{-3}$	$7,13 \cdot 10^{-2}$
16	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$

жительностью размешивания и количеством перешедшего в раствор палладия очень близка к линейной, что указывает на недостижимость равновесного состояния. Это может быть объяснено лишь наличием медленно протекающего (в указанных условиях) химического процесса между палладозаммином и соляной кислотой с образованием растворимого комплексного хлорида палладия. Вопрос о растворимости палладозаммина при этих условиях, естественно, отпадает.

Последующие опыты по определению растворимости палладозамминхлорида в растворах соляной кислоты разной концентрации (1, 3 и 5%) проводились при 10°, что ближе подходит к наблюдаемым на практике условиям осаждения. Допуская возможность разрушения палладозаммина соляной кислотой и при температуре 10°, как это имеет место при 25°, мы проводили параллельные опыты с разной продолжительностью размешивания (2, 4 и 8 час.).

Таблица 4

Растворимость палладозамминхлорида в растворах соляной кислоты при 10°

Продолжительность размешивания, час.	Количество палладозамминхлорида в растворе			
	г/100 г	г/л	в пересчете на металлический Pd	
			г/100 г	г/л
1%-ная HCl				
2	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$
4	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$
8	$4,38 \cdot 10^{-3}$	$4,40 \cdot 10^{-2}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$
3%-ная HCl				
2	$4,15 \cdot 10^{-3}$	$4,21 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$
4	$4,21 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$
8	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$4,52 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$
5%-ная HCl				
2	$3,99 \cdot 10^{-3}$	$4,09 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$
4	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$
8	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$

Полученные результаты приведены в табл. 4. Как видно, изменение кислотности раствора в пределах от 1 до 5% HCl практически не влияет на растворимость палладозамминхлорида. Кроме того, видно, что при 10° скорость разрушения палладозаммина соляной кислотой ничтожна; двухчасовое и четырехчасовое размешивание приводят практически к одинаковым результатам, и лишь после восьмичасового размешивания получаются чуть повышенные результаты.

Отсюда, в качестве практического вывода, следует, что при осаждении палладозамминхлорида можно варьировать кислотность раствора в указанных пределах. При условии достаточного охлаждения реакционной смеси допустимо длительное (в течение нескольких часов) отстаивание осадка.

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость при 25° диметилглиоксимина палладия в растворах соляной кислоты концентраций от 0,5 до 10%. Показано, что с повышением кислотности раствора растворимость глиоксимина увеличивается.

2. Показано, что растворимость диметилглиоксимины палладия заметно повышается с увеличением концентрации хлористого натрия в растворе.

3. Изучена растворимость при 10° палладозамминхлорида в растворах соляной кислоты концентраций от 1 до 5%. Показано, что изменение концентрации соляной кислоты в этих пределах практически не отражается на растворимости палладозаммина.

Поступило в редакцию
10 июля 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Müller. Lieb. Ann., 1853, 86, 344.
2. W. A. Lampadius. J. prakt. Chem., 1837, 11, 315.
3. M. Wunder u. V. Thüringer. Z. anal. Chem., 1913, 52, 102.