

全国第四届贵金属冶金
科技学术会议论文集
(下 册)

中国有色金属学会
贵 金 属 情 报 网
黄 金 情 报 网

一九九零年八月

铂族金属氧化还原反应的一些规律

昆明贵金属研究所 陈 景

摘 要：按轻重铂族元素分类，归纳文献中铂族金属的各种半电池反应的 E 值，发现了一些重要规律：对于还原到金属态的半电池反应，轻铂族的 E 值低于重铂族；对于从高价态还原到低价态的半电池反应，轻铂族的 E 值高于重铂族；从水合离子的还原到配离子的还原， E 值降低，配体愈“软”，降低幅度愈大。本文用大量实验现象和结果进行说明，并从理论上解释了这些规律。

在水溶液中，铂族金属具有最强的形成配合物的能力，同时又具有多种价态的特性，此两种特性使铂族金属在水溶液中的状态和价态十分复杂，其氧化还原反应也十分复杂。相反，复杂的氧化还原反应却为分析化学和湿法冶金提供了丰富的研究课题。利用各个铂族元素的配合物在各种氧化还原反应中热力学稳定性和动力学惰性的差异，可以研究出各种各样的分离提纯方法。

判断氧化还原反应趋势大小的热力学数据是半电池反应的标准还原电位，或称标准电极电位。R. N. Goldberg 和 L. G. Hepler^[1] 曾对六个铂族金属各种半电池反应的 E 值和其他热力学数据作过权威性地总结，但他没有在这些数据中寻找规律。F. R. Hartley^[2] 讨论过铂和钯一些氧化还原反应 E 值的差异，但他的一些解释还存在问题，如他认为对于 $M(II) + 2e \rightleftharpoons M(O)$ 体系，“二价铂比二价钯更容易还原”，与实验事实不符。

笔者认为由于铂族元素中轻铂族 Ru、Rh、Pd 属第五周期过渡金属，其原子结构分别为 $4d^7 5s^1$ 、 $4d^5 5s^1$ 、 $4d^{10}$ ，而重铂族 Os、Ir、Pt 属第六周期过渡金属，原子结构经历了“镧系收缩”，分别为 $4f^{14} 5d^6 6s^2$ 、 $4f^{14} 5d^7 6s^2$ 、 $4f^{14} 5d^8 6s^1$ ，因此按轻重铂族分类考察其化学性质时，触及两者原子结构的差异，笔者已发现了一些对贵金属分析和冶金有重要意义的规律^[3,4]。本文按这种分类讨论铂族元素各种氧化还原反应的 E 值差异，用实验室和生产实践中观察到的反应现象进行说明，并从理论上进行了定性解释。

各种文献中有关铂族金属的热力学数据有一定差别，但不影响本文归纳出的规律。除另有注明外，本文数据主要取自文献 [1]、[6]、[7]，以下将可以对比的，常见的和重要的氧化还原反应 E 值列入表 1。

从表 1 看出：所有半电池反应的 E 值均为正值，根据 $\Delta G^\circ = -nF^\circ$ 这些反应的正向反应均能自发进行，而且存在以下规律：

1. 还原到金属态的半电池反应 ($N_0 1 \sim 9$)

轻铂族的 E 值低于重铂族

(1) 轻铂族还原的 E 值低于重铂族意味着“轻铂族的水合离子、配离子或化合物比重铂族的更难还原到金属态”，但这条推论与大量实验现象却恰恰相反。

分析化学工作者早已熟知，钯比铂更容易还原为金属^[5]，有人甚至用抗坏血酸还原分离铂中的钯，如在 80°C ， $0.2 \sim 0.3\text{M}$ HNO_3 介质中抗坏血酸可选择性还原钯，然后中和溶液，降低 HNO_3 浓

表 1. 铂族金属氧化还原反应的标准电极电位

№	氧化还原反应式	E°(伏)	
		轻铂族	重铂族
1	$M^{2+} + 2e \rightleftharpoons M$	Ru 0.45 Pd 0.83	Os 0.85 Pt 1.20
2	$M^{3+} + 3e \rightleftharpoons M$	Rh 0.80	Ir 1.00
3	$MCl_4^- + 2e \rightleftharpoons M + 4Cl^-$	Pd 0.59	Pt 0.75
4	$MBr_4^- + 2e \rightleftharpoons M + 4Br^-$	Pd 0.49	Pt 0.67
5	$MI_4^- + 2e \rightleftharpoons M + 4I^-$	Pd 0.18	Pt 0.40
6	$M(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons M + 2OH^-$	Pd 0.07	Pt 0.14
7	$MCl_6^- + 3e \rightleftharpoons M + 6Cl^-$	Rh 0.44	Ir 0.77
8	$M_2O_3 + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons 2M + 6OH^-$	Rh 0.04	Ir 0.1
9	$M(NH_3)_6^{3+} + 2e \rightleftharpoons M + 4NH_3$	Pd ~0.0	Pt 0.25
10	$MCl_6^- + e \rightleftharpoons MCl_5^-$	Ru 1.2 Rh 1.2	Os 0.85 Ir 0.93
11	$MCl_6^- + 2e \rightleftharpoons MCl_5^- + 2Cl^-$	Pd 1.29	Pt 0.68
12	$MBr_6^- + 2e \rightleftharpoons MBr_5^- + 2Br^-$	Pd 0.99	Pt 0.59
13	$MI_6^- + 2e \rightleftharpoons MI_5^- + 2I^-$	Pd 0.48	Pt 0.39
14	$MO_4 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons MO_2 \cdot XH_2O$	Ru 1.4	Os 1.00
15	$MO_4 + 2e \rightleftharpoons MO_2^-$	Ru 0.79*	Os 0.40

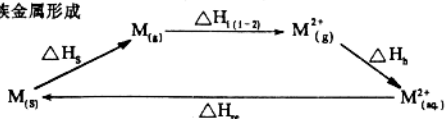
* 此值按 RuO_4/RuO_4^- 及 RuO_4^-/RuO_4^{2-} 的 E° 值计算。

度为 0.05 ~ 0.1M, 才能还原铂^[9]铑和铱的情况更明显, 铑可用氢气、甲酸、水合肼、铜粉等许多还原剂还原为金属, 而铱在相同条件下仅能还原到低价态, 即使用相当强的还原剂——四氢硼酸钠 ($NaBH_4$), 也只能使铱还原到 Ir(III) 价态^[10]。钌也比铑容易还原, 如青山新一和渡边清^[11]研究铜粉置换铂族金属的结果表明, 当 HCl 浓度 > 1N 时, 温度高于 60℃ 即可以完全置换钌, 但铑在所有酸度下置换都不完全, 温度升至 80℃ 才开始有少量沉淀析出。

以上论述需要解答两个问题, 一是涉及零价态金属的半电池反应标准电极电位为什么总是重铂族高于轻铂族? 二是按照 E° 值判断的反应推动顺序为什么与实验现象相反?

第一个问题可用盖斯定律解释, 铂族金属形成

水合离子的能量循环模型可示意于下:



$$\text{从图可得: } -\Delta H_{\pi} = \Delta H_s + \Delta H_{i(1-2)} + \Delta H_b \quad (1)$$

(1) 式表明从水合离子 $M_{(aq)}^{2+}$ 还原到 $M_{(s)}$ 的焓变 ΔH_{π} 等于升华焓 ΔH_s 、第一第二电子电离能 $\Delta H_{i(1-2)}$ 以及水合焓 ΔH_b 之和。由于熵变 ΔS 对自由能变化影响不大, 我们可近似地认为 $-\Delta H_{\pi} = -\Delta G$ 。

按照另一途径^[12]也可得到相同的结果



$$-\Delta G^{\circ} = \Delta H_s + \Delta H_{i(a)} + \Delta H_b - T(S_a + S_b) - nT \Delta S_H \quad (3)$$

(3) 式中 $(S_a, -S_b)$ 为 $M_{(s)}$ 和 $M_{(aq)}^{2+}$ 的熵变, ΔS^H 为氢离子放电的熵变, $nT \Delta S_H$ 为定值, 对于水溶液中的反应, T 值不高, (3) 式中后两项的单位均为焦耳·摩尔⁻¹, 而前三项单位为千焦·摩尔⁻¹ 因此近似地可得

$$-\Delta G^{\circ} = \Delta H_s + \Delta H_{i(a)} + \Delta H_b \quad (4)$$

对于 Pd(II) 和 Pt(II) 可查到的有关数据列入表 2。

表 2. 铂、钯的一些热力学数据(KJ. mol⁻¹)^{*}

	$\frac{\Delta H_s}{\text{升华焓}}$	$\frac{\Delta H_{i(1-2)}}{1-2 \text{ 电离能}}$	$\frac{\Delta H_b}{\text{水合焓}}$	$\frac{\Delta H_{\pi}}{\text{计算的还原焓}}$
Pt	566	2660	-2240	986
Pd	381	2678	-2170	891
$\Delta H_{(Pt-Pd)}$	185	-18	-70	95

* ΔH_s 值取自参考文献[1]

ΔH_i 按第一第二电离势计算

ΔH_b 取自 F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reaction, 2ed., 1967, P81.

从表 2 看出, Pd(II) 的 ΔH_{π} 比 Pt(II) 低 95 千焦·摩尔⁻¹, 因此 Pd(II) 还原的 ΔG° 绝对值及 E° 亦低于 Pt(II)。同时还可看出, ΔH_{π} 的差别主要来自轻铂族钯的升华焓 ΔH_s 低于重铂族铂的升华焓, 其他铂族金属的升华焓也都是这种情况, 如它们的 ΔH_s (KJ. mol⁻¹) 分别为:

Ru_(s), 649; Os_(s), 788; Rh_(s), 577; Ir_(s), 670, 都是轻铂族低于重铂族。对于卤素配离子的还原, 由于配位焓值很低, 如从 $Pd^{2+}_{(aq)}$ 到 $PdCl_4^{2-}_{(aq)}$ 仅为 $-23 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与其他焓值相比可忽略其影响。

需要指出的是按(4)式或(3)式来计算 E° 则计算值与实验值将偏差很大, 这是因为按能量循环模型计算的自由能不可能非常正确, 拉戈斯基^[13]指出, 这只能作为一种定性地讨论, 即使对第一过渡系金属计算的 ΔG° 值, 与 nFE° 值比较也仅只是变化趋势近似(见图 1)。钯和铂分属第二、第三过渡系, 情况更为复杂。例如用 Born-Haber 循环计算 PtS 的生成焓为 $+1151.4 \text{ KJ/mol}$, 而实验值却为 -108.9 KJ/mol , 两者之差更为惊人^[13], 尽管如此, 由于重铂族的比重、沸点、升华焓均远高于

于轻铂族,笔者认为对于解释本文提出的第一条规律,仍然是有说服力的。

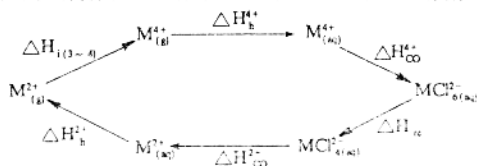
第二个问题的原因在于热力学数据只决定反应进行的方向,动力学数据才决定反应进行的速度。笔者在前几篇文章中^[2-5]已较详细地论述过铂族金属配合物化学性质中的一种规律:在周期表同一竖行中,“重铂族配离子或配合物比具有相同价态、相同配体和相同几何构型的轻铂族配离子或配合物有更高的热力学稳定性和更高的动力学惰性”,因此,显然表1中 №1~№9 重铂族还原反应的推动力大于轻铂族,但其还原反应的速度却慢于轻铂族。

2. 对于逆向反应, E° 取负值。则 №1~№9 的逆反应 $\Delta G^\circ > 0$, 即其氧化反应不能自发进行,必须有相当强的氧化剂参与才能发生,由于重铂族氧化反应的 E° 值比轻铂族更负,意味着重铂族更难被氧化,这个推论与实验现象相符。如钼可溶于硝酸,铂则必须用王水才能溶解;银灰色的海绵钼在空气中燃烧即氧化为兰黑色的氧化钼,海绵铂燃烧则不受影响;细粒铑粉用硫酸氢钠熔融可被氧化为硫酸铑,细粒铑粉则不发生此反应。钨和钽的情况稍有不同,在 1400℃ 灼烧时,钨的重量损失率为每小时每平方厘米 120 毫克,钽为 1240 毫克,钨和钽的这种特殊行为笔者认为系因钨在氧化过程中会生成具有金红石结构的稳定的 RuO_2 所致。

二、从高价态配离子或化合物还原到低价态的半电池反应 (№10~№15), 轻铂族的 E° 值高于重铂族

1. 这条规律意味着“轻铂族的高价配离子或化合物比重铂族的更容易还原到低价态”,此推论与大量实验现象一致,因为热力学的反应推动力与轻重铂族配离子的动力学活性顺序一致。如 RuO_4 和 OsO_4 混合气体同时通过含有乙醇的稀盐酸吸收液时,前者被还原为 RuCl_6^{2-} 或 RuCl_5^{2-} 而被吸收,后者则可以通过三级吸收液不发生反应而进入碱液吸收瓶。只要选择还原电位在 RuO_4 与 OsO_4 还原电位之间的还原剂,如 $\text{HgSO}_4\text{--Hg}_2\text{SO}_4\text{--乙醇}$ 或 $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HgSO}_4$ ^[14], 都可以做到选择性还原 RuO_4 。又如四价的 RhCl_6^{2-} 比 IrCl_6^{2-} 电极电位高得多,因此前者只能在含 $\text{Cl}_2, \text{NO}_3^-$ 等强氧化性介质中以 Cs_2RhCl_6 沉淀形式存在,遇水即自动还原为 $\text{Cs}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 并释放氯气,通常在盐酸介质中 Rh 均以三价的 RhCl_3 存在,但 IrCl_6^{2-} 则是比较稳定的离子,在放置过程的自还原速度比较慢,需要接触还原剂才能全还原为 IrCl_3 。Pd 和 Pt 的情况更为人们熟知, PdCl_6^{2-} 在沸水中全部自动还原为 PdCl_2 并释放氯气^[15], PtCl_6^{2-} 则相当稳定,因此用 NH_4Cl 沉淀法可以选择性沉淀 Pt(IV) 而使 Pd(II) 保留在溶液中。

轻铂族的高价态还原到低价态的 E° 值高于重铂族的原因同样可用能量循环模型解释:



从上图可得:

$$-\Delta H_p = \Delta H_{1(3 \sim 4)} + \Delta H^4_{h} + \Delta H^4_{co} - \Delta H^2_{h} - \Delta H^3_{co} \quad \dots \dots \dots (5)$$

从(5)式看出,由于不涉及零价金属,(5)式中不含有升华焓,又因直列铂族元素的原子半径和离子半径非常接近或相等,如 Pt(II) 和 Pd(II) 离子半径都是 0.80 Å, Pt(IV) 和 Pd(IV) 都是 0.64 Å;因此可以近似地假定它们的水合焓 ΔH_h° 、 ΔH_a° 以及配位焓 ΔH_{co}° 、 ΔH_{co}° 彼此对应接近,因而从 MCl_4° 还原到 MCl_2° 的焓变 ΔH_r 主要取决于第三第四电子的电离能 $\Delta H_{(3-4)}$, 而 $\Delta H_{(3-4)} = \Delta H_{(1-4)} - \Delta H_{(1-2)} \dots\dots\dots$ (6)

已知 Pt 和 Pd 1~4 电子的电离能总和分别为 9376 KJ · mol⁻¹ 与 10564 KJ · mol⁻¹[3], 减去表 2 中 $\Delta H_{(1-2)}$, 则 $\Delta H_{(3-4)}$ 分别为 6716 KJ · mol⁻¹ 与 7886 KJ · mol⁻¹, Pd 比 Pt 高 1170 KJ · mol⁻¹.

铂族金属的第一电离势是重铂族高于轻铂族,第二电离势规律不明显,彼此较接近,第三、第四电离势从许多手册中都难于查到, Ginzburg 著作[6]中给出的第三电离势数据为(V): Ru, 28.46; Os, 24.8; Rh, 31.05; Ir, 26.7; Pd, 32.92; Pt 23.6, 已可明显地看出轻铂族高于重铂族。

以上我们论述了表 1 中 $N_9 10 \sim N_9 15$ 的 E° 值轻铂族高于重铂族的原因。
从动力学来看,轻铂族的配离子或化合物比重铂族的更不稳定,更为活泼。因此对于从高价态还原到低价态,热力学推断的反应推动力顺序与动力学反应速度顺序一致,使得按 E° 值判断的结果与实验现象一致。

2、对于逆反应, E 取负值,反应不能自发进行,且轻铂族比重铂族更负,表明轻铂族的配离子或化合物比重铂族更难氧化到高价态,此推论也与实验现象相符,如在含有 Os 和 Ru 的盐酸溶液中,加 HNO₃ 即可氧化出挥发性的 OsO₄, 但 HNO₃、Cl₂、H₂O₂ 以至 NaClO₃ 都不能氧化出 RuO₄; 只有转化为硫酸介质,才能用氧化剂蒸馏 RuO₄; 氯气或双氧水均可将 IrCl₃³⁻ 氧化为 IrCl₄²⁻, 但不能将 RhCl₃³⁻ 氧化为 RhCl₄²⁻; Pt、Pd 的情况也类似。

三、配体种类对配离子氧化还原反应的影响

考察表 1 数据,还可归纳出几条规律:
1、从水合金属离子转变为其他配体离子时,体系的标准电极电位 E° 值降低。

金属离子形成配离子时,电极电位降低的现象早为人们熟知。通常,这种电位降低可进行定量计算[13][16], 本文只作简单地定性讨论。

对于涉及零价金属的半电池反应,当体系中引入配体 L 时,其电极电位为:
$$E_{M(n-0)} = E_{M(n-0)}^\circ - RT/nF \ln \alpha_{M(L)} + RT/nF \ln C_M \dots\dots\dots (7)$$

(7) 式中 $\alpha_{M(L)}$ 称为反应系数[17], C_M 为包括金属离子在内的各化学组份的总浓度,它们分别为:

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_{1(L)} + \beta_{2(L)}^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots\dots\dots (8)$$

$$C_M = [M] + [ML] + \dots\dots + [ML]^n \dots\dots\dots (9)$$

若只考虑标准电极电位的变化时, (7) 式中 C_M 仍然为 1 摩尔 · 升⁻¹, 则:

$$E^{\circ}_{M(n-0)} = E^{\circ}_{M(n-0)} - RT/nF \ln \alpha_{M(L)} \dots \dots \dots (10)$$

$$\Delta E^{\circ}_{M(n-0)} = -RT/nF \ln \alpha_{M(L)} \dots \dots \dots (11)$$

上两式中, $E^{\circ}_{M(n-0)}$ 称为式量电位(formal potential), $\Delta E^{\circ}_{M(n-0)}$ 称为式量电位变化量。从(11)式看出, 当配体 L 引入体系后, 由于(8)式中积累稳定常数 $\beta > 0$, 付反应系数 $\alpha_{M(L)} > 1$, 因此标准电极电位总是低于不引入配体时的电极电位值。我们还可利用能量变化示意图表示于图 2 中。

2、E 值的降低与配体种类有关, 配体愈“软”, E 值降低幅度愈大。

用 ΔE° 表示 $E^{\circ}_{M^{2+}/M} - E^{\circ}_{ML_2}$, 从表 1 选出的一些数据列入表 3。

表 3. 水合离子形成配离子后 E 值的降低

中心离子	配体	ΔE° (伏)
Pd(II)	Cl^{-}	0.24
Pt(II)	Cl^{-}	0.45
Pd(II)	Br^{-}	0.34
Pt(II)	Br^{-}	0.53
Pd(II)	I^{-}	0.65
Pt(II)	I^{-}	0.80

从表 3 看出, ΔE° 随卤素配体“软度”顺序 $Cl^{-} < Br^{-} < I^{-}$ 的增大而增大, 其原因可从(11)式和(8)式看出, 当配体的“软度”增加时, 根据软硬酸碱理论, 它与作为软酸的铂族金属离子 Pd(II)、Pt(II) 结合得更牢固, 其积累稳定常数 β 值增大。比如对于 Pd(II), $[ML_2]^{2+}$ 的配体 L 从 Cl^{-} , Br^{-} 到 I^{-} 的 $\log \beta_n$ 分别为 11.8, 14.2 和 24.1; 对于 Pt(II) 分别为 16.6, 20.4 和 29.6, β 增大引起付反应系数 $\alpha_{M(L)}$ 增大, 最终则使 $\Delta E^{\circ}_{M(L)}$ 的绝对值增大。

从图 2 亦可看出, 配体愈“软”, 配合引起的自由能降低 ΔG 愈大, 与之相应的 ΔE° 也愈大。

2、对于相同配体, 重铂族 Pt(II) 比轻铂族 Pd(II) 产生更大的 ΔE° 电位降。

对于 Ru、Os、Rh、Ir 可资对比的有关数据太少, 不足以找出规律。但从表 3 可以明显地看出 Pt(II) 对应的 ΔE° 值比 Pd(II) 的大。这条规律的原因是重铂族配合物比相似的轻铂族配合物热力学稳定性更高^[5-9], 积累稳定常数 β 值更大, ΔE° 值也就更大。

4、配体种类对氧化还原反应速度的影响

从动力学的角度考察时, 配体的种类对氧化还原反应速度有明显的影晌, 如还原性的配体 NO_2^{-} 和 SCN^{-} 与 Pt(II) 络合后, 其配离子不受高锰酸盐的氧化, 但 Pt(II) 的氯配离子尽管其电极电位与 NO_2^{-} 和 SCN^{-} 配离子的电极电位相等或甚至更低却很容易被氧化^[10], 以下笔者各提供一个实例作参考。

(1) 氧化反应: Hinegar 等^[1]研究了和各种氧化剂对 $Pt(II)$ 配合物的氧化过程, 发现亚硝基 ($-NO_2$) 配合物的稳定性随配离子内界中亚硝基配体数目的增加而增加, 如在 $25^\circ C$ 用硫酸高铈氧化时无配体随时间的变化绘入图 3。

从图 3 看出, 对 $K_2[Pt(NO_2)_4]$ 氧化反应进行很快, 而对 $K_2[Pt(NO_2)_2]$ 反应进行很慢。对于 $K_2[Pt(CN)_4]$, 因 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 的 $\log g_{\text{CN}} = 51.5$, 相当稳定, 在 20 分钟内基本上未发生氧化反应。

(2) 还原反应: Findly^[2]详细地研究了从溶液中用加压氢还原铂族金属, 考察了不同反应介质对还原速度的影响, 在 $80^\circ C$, 15 磅/英寸² 氢压下, 还原 H_2PtCl_6 的实验结果绘于图 4。

图 4 实验所用的 H_2PtCl_6 初始浓度为含 Pt 25ppm, 而介质物的浓度为 $3N \sim 4N$, 因此容易配位的 NH_3 , CN^- 等配体将进入内界, 图 4 表明在 $4N$ 醋酸介质中还原反应速度最快, 而在 $3N$ KCN 中则不发生还原反应。

结 语

本文归纳的一些铂族金属氧化还原反应的规律可概述如下:

(1) 对于还原到金属态的半电池反应, 轻铂族的 E° 值总是低于重铂族的 E° 值, 但实验现象却是轻铂族比重铂族更容易还原, 即按 E° 值推断的反应推动力顺序与实验表现的反应速度顺序相反。

(2) 对于从高价态配离子还原到低价态配离子的半电池反应, 轻铂族的 E° 值总是高于重铂族的 E° 值, 按 E° 值推断的反应推动力顺序与实验表现的反应速度顺序一致。

(3) 当铂族金属的水合离子转变为配离子时, 其 E° 值降低, 配体愈“软”, 降低愈大, 且重铂族的降低幅度比轻铂族大。

铂族金属水溶液化学十分复杂, 除了价态易变外, 溶液的配离子浓度, 氢离子浓度、温度、放置时间均会引起配离子不同程度地水合、聚合、水合离子的酸式水解等各种复杂反应, 引起溶液中物种组成的变化, 当然也改变了体系的电极电位值。本文为了简化问题, 只讨论了标准电极电位, 并且着重于化学冶金和化学分析最常用的盐酸介质中的氯配离子, 本文提出的观点希望读者给予批评指正。

参考文献

- [1] R. N. Goldberg and L. G. Hepler, Chem. Revs., 1968, 68(2), 229 ~ 252
- [2] F. R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers Ltd., 1973, 10 ~ 12
- [3] 陈 景, 贵金属, 1984, 5(3), 1 ~ 9.
- [4] 陈 景, 贵金属, 1985, 6(3), 12 ~ 19
- [5] 陈 景, 贵金属, 1988, 9(1), 1 ~ 11
- [6] S. I. Ginzburg and N. A. Ezerskaya, Analytical Chemistry of Platinum Metals, Keter Publishing House Jerusalem Ltd., 1975, 61 ~ 88
- [7] 中南矿冶学院分析化学教研室编著, 分析化学手册, 科学出版社, 1984, 590 ~ 609 页
- [8] 赣州冶炼厂等编, 有色冶金中元素的分离与测定, 冶金工业出版社, 1979, 460 页

- [9] Пат. СРР, кл. 40а 11/04 (С22b/04) № 52249,3аявц 29,08,66,опубл 9,10,70,
 [10] 杨丙雨, 贵金属, 1986,7(4), 65 ~ 75
 [11] 青山新一, 渡边清, 日本化学杂志, 1954 75(1), 20 ~ 39
 [12] 大濠仁志等, 溶液反应的化学, 高等教育出版社, 1985,179 ~ 186
 [13] J. J. 拉戈斯基, 现代无机化学, 下册, 高等教育出版社, 1984,658
 [14] 蔡树型, 黄 超, 贵金属分析, 冶金工业出版社, 1984,163.
 [15] 陈 景, 孙常焯, 稀有金属, 1980, № 3,35
 [16] L. 休哈等, 分析化学中的溶液平衡, 人民教育出版社, 1980,300 ~ 303.
 [17] 张祥麟, 康 衡, 配位化学, 中南工业大学出版社, 1987,87
 [18] Б. В. Пичин С. В. Земсков, А. А. Николаев, Доклады АН СССР, 1966,167(1), 112
 [19] M. Findly, Proceedings of the Sixth International Precious Metals Conference, 1982,477 ~ 501

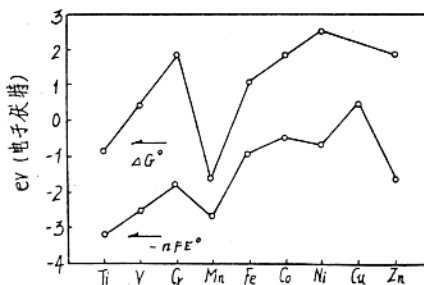


图 1. 第一过渡系金属的 ΔG° 计算值与 $-nFE^\circ$ 值的比较

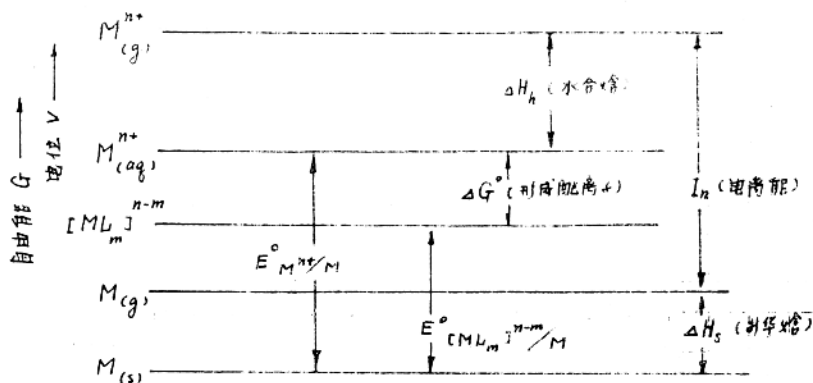


图2 铂族金属离子的标准电位及配离子形成能量示意图

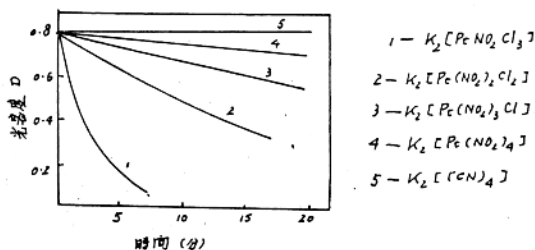


图3. 用硫酸铈氧化 $Pt(II)$ 配合物时光密度的变化

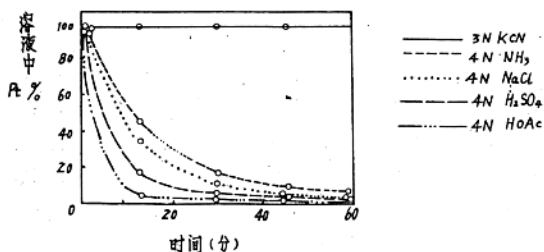


图4. 加压氢还原 $Pt(IV)$ 时不同介质对还原速度的影响

DOSO萃取铂(II)的机理研究及铂(II)、钯(II)萃取行为的比较

昆明贵金属研究所 张永柱* 陈景 谭庆麟

摘要:继“二正辛基亚砷(DOSO)萃取钯(II)的机理”研究,本文探讨了盐酸介质中(DOSO)萃取铂(II)的动力学,分析了萃合物结构。推测其萃取反应机理为:

(1)在 $[HCl] < 2M$ 的体系中,铂(II)的萃取反应速率趋于零;而钯(II)却以配位机理被萃。(2)在 $[HCl] > 2M$ 的溶液中,(DOSO)均以钯盐化—配位机理萃取铂(II)、钯(II)。其萃合物分别为:

顺式— $[PtL_2Cl_2] \cdot [H(H_2O)L]Cl$;

反式— $[PdL_2Cl_2][H(H_2O)L]Cl$ (其中 $L=DOSO$)。

上述两元素反应机理的异同均符合“重铂族元素较轻铂族元素具有热力学性质更稳定、而动力学反应惰性更大的规律”。

关键词:铂 萃取 亚砷 反应机理。

一、前言

亚砷是一种中性含硫萃取剂。近年来,一些作者在应用亚砷萃取分离贵金属方面做了许多有益的工作。^[1]本文作者^[2]曾探讨了钯萃取率—盐酸曲线中出现“凹谷”的原因。认为:在 $[HCl] < 2M$ 的溶液中,钯以配位机理被萃,萃取率随酸度增加而降低;而当 $[HCl] > 2M$ 时,萃取以钯盐—配位方式进行,随酸度增加萃取率增大。因而在盐酸浓度 $2M$ 附近钯萃取率最低,出现了“凹谷”。

陈景^[3]曾总结归纳了重铂族元素性质的关系:重铂族元素较轻铂族元素具有热力学稳定性更强、动力学反应惰性更大的特点。因此,有必要同时研究(DOSO)萃取铂(II)的动力学及机理,找出铂钯萃取行为的差异,以便更好地确定其萃取分离的工艺条件。

二、实验方法及数据处理

2.1. 主要试剂及实验方法

(1)铂溶液:称取定量的高纯 K_2PtCl_6 晶体(99.9%),溶解在 $0.1M$ 盐酸溶液中,配成 $0.01M$ 铂溶液备用。

(2)(DOSO)有机相:系用天津化学试剂三厂的产品,为白色粉末,溶解在苯溶液中,配成所需浓度。

(3)动力学反应速率方程的研究:实验在自制密封的夹层恒温水套玻璃反应器($\Phi 55mm \times 50mm$)中恒速搅拌进行。当搅拌速率 $> 600rpm$,可消除扩散因素的影响。除特别注明外,实验条件为: $25^\circ C$, $0.10M(DOSO)$, $0.0020M Pt(II)$, 相比 $1:1$, $1000rpm$ 。

用D. D. O. 比色法测定萃残液中铂浓度,进而计算萃取率或萃取速率。

(4)饱和萃合物的制备及其组份分析:用一份 $0.10M$ 的(DOSO)苯有机相($10ml$)连续萃取若干份铂溶液,直至出现粒状固态萃合物,且萃残液中铂浓度不变为止。有机相经离心分去夹杂水。

* 现在中南工业大学冶金系

低酸度下, 铂不被萃取, 因而无法制备其萃合物。高酸度(6M HCl)萃取产物为黄色不可干燥物, 因此只分析了其饱和金属容量。

(5) 萃合物结构分析: 紫外光谱: 英国产 PU8800 型分光光度仪; 红外光谱: FR-IR 仪(美国), KBr 压片法。

2.2. 动力学研究数据处理方法(请参见^[10]): 就 $(M)_{aq} \xrightleftharpoons[K_r]{K_f} (M)_{org}$ 类的一级反应, 当 $[DOSO] \gg [Pt]$, $a_i \approx [Pt]$, 反应速率可表示为:

$$-\frac{da_i}{dt} = K_1 a_i - K'_1(a_0 - a_i) = (K_1 + K'_1)a_i - K'_1 a_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

积分(1)式, 得动力学速率模型式(2)

$$a_i = \frac{a_0 K'_1}{K_1 + K'_1} e^{-(K_1 + K'_1)t} + \frac{K_1}{K_1 + K'_1} a_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

通过 t 时刻实验数组(t, a_i)输入计算机进行迭代运算, 即可求出 K_1, K'_1 值。运算结果表明: a_i 的理论回归值能较好地与萃残液中铂浓度相吻合。速率方程主要由 K_1 决定, K'_1 的值对式(2)的影响很小。

三、实验结果及讨论

3.1. 铂氯络离子的水溶液状态

从图 1 可知: 铂(II)的可见光谱几乎不因氯离子浓度的增大而移动。这可能是因为铂氯键的键能高达 370.5 KJ. mol, 水分子难以取代氯配体。络离子 $[PtCl_4]^{2-}$ 的 $\lg \beta_4 = 16.6$, 一级水合速率常数仅为 $3.9 \times 10^{-5} S^{-1}$ 。所以, 铂(II)几乎完全以 $[PtCl_4]^{2-}$ 络离子形式存在。

3.2. (DOSO)萃取铂(II)的动力学实验及萃合物结构分析

3.2.1. $[HCl] < 2M$ 的体系中: (DOSO)几乎完全不萃取铂(II)。即使酸度降到 0.1M 萃取时间长达半小时, 铂仍不可被萃。同样条件下, 钯却可定量萃取。

这是因为, Pt(II)与 Pd(II)的水溶液络离子形态不同。钯存在一系列利于发生取代反应的水合络离子, 而铂却没有, 仅以 $[PtCl_4]^{2-}$ 形式存在。 $[PtCl_4]^{2-}$ 十分稳定, 仅仅靠配体取代反应来萃铂比较困难。

3.2.2. $[HCl] > 2M$ 的体系中萃 Pt(II)

(1) 盐酸浓度对萃取速率的影响:

表 1. 不同 $[HCl]$ 萃取时间的 K_f

$[HCl](M)$	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
$K_f(\text{分}^{-1})$	5.85×10^{-3}	0.020	0.053	0.200	0.900

从图 2, 表 1 可知, 随盐酸浓度的增加萃取速率增大。图 3 经线性回归得 $[HCl]$ 对 K_f 的反应指数为 12.10。

(2) $[DOSO]$ 对萃取速率的影响:

表 2. 不同[DOSO]时的 $K'f(5.0M\ HCl)$

[DOSO](M)	0.05	0.10	0.15	0.20
$K'f(\text{分}^{-1})$	8.51×10^{-3}	0.053	0.193	0.543

从图 4、表 2 可以看出, 随 [DOSO] 的增加, 萃取速率增大。图 5 经线性回归求得 [DOSO] 对 $K'f$ 的反应指数为 2.97。

由图 5 的截距 4.05, 可求出 $K'f = 10^{-4.05} \text{分}^{-1}$ 。因此, 高酸度时萃 Pt(II) 的动力学速率方程为式(3):

$$-\frac{d[\text{Pt}]}{dt} = 10^{-4.05} [\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^{2.1} \cdot [\text{DOSO}]^{2.97} \dots \dots \dots (3)$$

(3) 高酸度萃取时的温度效应:

温度对萃取的影响见图 6、表 3, 温度升高, 萃取速率降低。图 7 经线性回归, 斜率值为 -2.80, 不适合于用 Arrhenius 方程求取反应活化能。其动力学及反应机理较复杂。

表 3. 温度对 $K'f$ 的影响(5.0M HCl)

温度(°C)	15	20	25	30	35
$K'f(\text{分}^{-1})$	0.071	0.058	0.053	0.044	0.036

(4) 萃合物的紫外光谱(图 8)及红外光谱(图 9)分析:

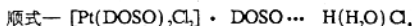
从图 8 紫外吸收光谱荷移谱带红移说明萃合物中铂与(DOSO)存在配位键, 萃取反应过程中 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 发生了配体取代反应。

图 9 萃合物红外吸收光谱中 $\text{V}(\text{s-o})$ 较自由(DOSO)的 $\text{V}(\text{s-o})$ 增大 123cm^{-1} , 也表明萃取反应物中产生了新的配位键。萃合物的硫氧键吸收峰对称性较差, 表明 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的配体取代产物为顺式结构, 即顺式— $[\text{Pt}(\text{DOSO})_2\text{Cl}_2]$ 。

亚砷分子中有 S、O 两个可参与配位的原子, 根据贵金属的亲硫性及软硬酸碱等规则, 亚砷分子中的 S 原子与铂(II) 配位, 形成 $d\pi - d\pi$ 反馈键。^[6]

(5) 萃合物的组成分析及结构推测:

经分析, 铂的饱和萃取容量为 7.12g/l , 即 $3.65 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ (0.10MDOSO 中), 其溶剂化数约为 3。萃合物在苯完全挥发后仍为黄色糊状物, 且不可干燥成粉末, 因此, 其中尚有溶剂化的氢键水合物。其可能的组成为:

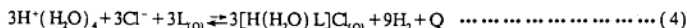


3.3. 萃取反应机理推测

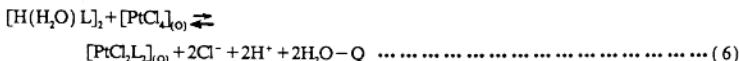
根据上述实验结果, 可以这样来讨论其萃取反应机理。

3.3.1. 高酸度下以铈盐化—配位反应机理萃取:

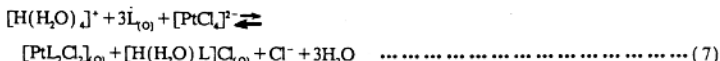
高酸度 ($[\text{HCl}] > 2M$) 溶液中, DOSO 迅速铈盐化, 且放热较大^[5] ($L = \text{DOSO}$):



水溶液中 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 以较 Cl^- 比电荷密度小的优势进入有机相, 从而与 DOSO 相接触及发生配位取代反应:



以上三式总反应为:



钡盐化反应(4)及离子交换转相过程(5)均系放热快速反应。

$\text{Pt}(\text{II})$ 属软酸, DOSO 属软碱而 Cl^- 属硬碱, 所以, S 的亲核性大于 Cl^- , S 原子可取代 Cl^- 而与 $\text{Pt}(\text{II})$ 配位。由于 R_2SO 中硫原子有一对孤电子, 当它取代 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中的一个 Cl^- 后, 能象配位体 NH_3 分子一样使对位上的 Cl^- 更稳定; 当第二个 R_2SO 分子进攻时则取代邻位上的 Cl^- , 从而形成电中性, 更稳定的顺式络合物, 这也可用 Cardwell^[9] 的静电引力理论予以解释。

由于 $\text{Pt}-\text{Cl}$ 键静电引力大, 键很稳定,^[9] 因此, 破坏 $\text{Pt}-\text{Cl}$ 键的配体取代反应将是一个需要活化能的缓慢过程, 反应式(6)可能构成萃取反应的动力学速率控制过程。无疑, 式(4)及(5)放出的能量提供了配体取代反应式(6)所需要的活化能。

根据上述讨论, 我们认为高酸度溶液中的萃取反应以钡盐 — 配位取代机理进行。所以, 增大盐酸浓度有利于钡盐化, 也有利于 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的相转移, 从而提高了萃取速率。萃取剂浓度的增大也加快了钡盐化反应及有利于配体取代反应, 因此提高了反应速率。温度升高, 反应速率降低, 说明钡盐化及络离子相交换过程的热效应大于配体取代反应所需活化能, 总萃取反应为放热过程, 这也证明了配体取代应为过程控制步骤。

3.3.2. 低酸度萃铂(III)的讨论:

低酸度溶液中, 铂不被萃取, 这与钡可定量被萃(同样条件)及高酸度下可萃铂完全不一样, 原因可能有:

(1) 铂钡络离子形式不一样: $\text{Pd}(\text{II})$ 有一系列水合络离子 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{2-n}$ ($n < 4$), 其中水分子易被取代, 从而可以以配位取代机理萃取^[1]。而 $\text{Pt}(\text{II})$ 仅以单一的 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 形式存在, 由于硫原子取代 Cl^- 的反应需活化能, 因此取代反应速率非常小甚至没有发生配体取代反应。

(2) DOSO 的钡盐化当 $[\text{HCl}] > 4\text{M}$ 后才较明显,^[10] 当 $[\text{HCl}] < 2\text{M}$ 时, DOSO 尚未钡盐化,

不能发生络离子相转移反应(5)及提供配位取代所需的活化能。

(3) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的外层水化妨碍了配体的扩散及接近。

四、铂(II)、钯(II)萃取行为的比较

4.1 Pt(II)、Pd(II) 氯络合物的性质比较:

S. I. Ginzburg^[7] 曾就 Pt(II)、Pd(II) 在溶液中的络合平衡作了综述。通过表 4, 表 5 的数据表明: Pt(II) 的氯络合物较其相应的 Pd(II) 氯络合物热力学性能更稳定, 水合取代反应动力学惰性更大。

表 4. Pt(II)、Pd(II) 热力学性能对比

	nd	E(eV)	Z*		E_{M-Cl}	Δ (cm ⁻¹)	lg β_4
Pt(II)	5d ₄	9.00	8.04	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	-89	28250	16.6 ± 0.6
Pd(II)	4d ₄	8.33	7.20	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	-83	25920	11.45 ~ 12.3

E(eV) 为第一电离势取自文献^[8];

E_{M-Cl} (kcal/mol)^[7]、 Δ 、Z* 及 lg β_4 取自文献^[1,7]。

表 5. $[\text{MCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{MH}_2\text{OCl}_2]^{-} + \text{Cl}^{-} - \text{Q}^{[7]}$

	Pt(II)	Pd(II)
K	5.6×10^{-3}	4.6×10^{-2}
k_{H_2O} (S ⁻¹)	3.9×10^{-5}	9.1
$t_{1/2}$	4.9hr	0.08s
ΔH_{3-4} (kcal/mol)	-4.4	-2.8
ΔS_{3-4} (eu)	-6.0	-2.9

4.2. DOSO 萃取 Pt(II)、Pd(II) 动力学比较:

DOSO 萃取 Pt(II)、Pd(II) 的动力学数据列于表 6。由此可见 $K_A(\text{Pd})/K_A(\text{Pt}) = 10^{3.56}$ 这与 $\beta_4(\text{Pd})/\beta_4(\text{Pt}) = 10^{-3.15}$ 十分接近。说明 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的稳定性是 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的 $10^{3.515}$ 倍, 而 DOSO 取代 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的反应速率是 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的 $10^{-5.56}$ 倍。

表 6. DOSO 萃取 Pt(II)、Pd(II) 动力学比较

	配位机理		锌盐—配位机理		
	始萃 $[\text{H}^+](\text{M})$	$K'f(\text{分}^{-1})$	始萃 $[\text{H}^+](\text{M})$	$K'f(\text{分}^{-1})$	反萃
Pt(II)	x	~ 0	4.0	$10^{-6.67}$	难
pd(II)	<2	$10^{-1.14}$	2.0	$10^{-1.11}$	较易

根据其动力学速率差异, 可在低酸度条件下萃取 Pd(II) 从而与 Pt(II) 分离。

4.3. 萃合物红外光谱比较

表 7 列出了一些铂钯亚砷络合物的红外吸收峰。由此可见:

(1) $V_{\text{Pt}}(\text{S}-\text{O}) > V_{\text{Pd}}(\text{S}-\text{O}) > V_{\text{L}}(\text{S}-\text{O})$, 这说明, S 原子参与了配位, 且 $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ 的稳定性大于 $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ 络合物。

(2) $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ 一般有两个(S-O)吸收峰, 而 $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ 却只有一个。大部分 $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ 为顺式结构; 较相应的反式— $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ 络合物更稳定, 因而反萃也更困难。

$[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ 较 $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ 更稳定, 是因为 $\text{Pt}(\text{II})$ 的有效核电荷 Z^* 数更高, 接受配位电子能力更强。所以 $\text{Pt} \leftarrow \text{S}$ 键比 $\text{Pd} \leftarrow \text{S}$ 键更强。

$\text{Me} \leftarrow \text{S}$ 键的形成使硫原子的正电荷密度增大, 硫氧原子的吸引力增大, 从而 $V_{\text{S}-\text{O}}[\text{MeL}_2\text{Cl}_2]$ 较 $V_{\text{S}-\text{O}}(\text{L})$ 更大。由于 $\text{Pt} \leftarrow \text{S}$ 键比 $\text{Pd} \leftarrow \text{S}$ 键更强, 因此, $V_{\text{S}-\text{O}}[\text{PtL}_2\text{Cl}_2] > V_{\text{S}-\text{O}}[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ 。此外, 远红外 $V_{\text{Pt}-\text{Cl}}[\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}] > V_{\text{Pd}-\text{Cl}}[\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}]^{[9]}$, 也佐证了 $\text{Pt}-\text{Cl}$ 键比 $\text{Pd}-\text{Cl}$ 键更强。

表 7. $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 亚砷络合物 $V_{\text{S}-\text{O}}(\text{cm}^{-1})$ 比较

	L	$[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$	$[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$
DMSO	1055	1116	1135, 1160
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$	1030	1135	1125, 1140
TMSO	1030 ~ 1070	1119	1136, 1150
NBSO		1136	1127, 1143
DOSO	1018	1122	1123, 1141

DOSO 文献^[9], 其余文献^[8~10]

五、结 语

(1) 0.1 ~ 2 M 盐酸溶液中 DOSO 不可萃取铂(II), 是因为 DOSO 难以与非水合 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 配离子发生配体取代反应。而同样条件下, 钯(II) 由于存在水合配离子可以配位机理萃取。

(2) 2 ~ 7 M 盐酸溶液中 DOSO 以铯盐—配位机理萃取, 动力学速率方程为:

$$-d[\text{Pt}]/dt = 10^{-4.67}[\text{Pt}^{2+}][\text{H}^+]^{1.51}[\text{DOSO}]^{2.97};$$

萃合物为顺式— $[\text{Pt}(\text{DOSO})_2\text{Cl}_2]\text{DOSO} \cdots \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ 。同样条件下, 钯(II) 的萃取速率为铂(II) 的 $10^{1.36}$ 倍, 萃合物为反式结构。

(3) 通过 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 萃取过程的热力学、动力学及萃合物红外光谱结构分析比较, 本实验佐证了重轻铂族性质关系的正确性。

致 谢: 作者在此对提供萃取剂的谢宁涛同志, 承担分析任务的分析室同志及关心支持过研究生教育的领导及老师们深表谢意。

阎振寰研究员、王永录研究员等审阅了本工作,作者深表谢意。

参考文献

- [1] 张维霖:“硫醚及亚砷的萃取性能及其应用范围”,昆明贵金属研究所,1979.
- [2] 张永柱:陈景谭庆麟,《贵金属》,1988,9(4),P10
- [3] 陈景:《贵金属》,1984,5(3),P1.
- [4] 张永柱:“硕士论文”,昆明贵金属研究所,1986,4.
- [5] Lewis, P. A.; et al., J. Less-Common Metals, 1976,45(2), P193.
- [6] 云南大学化学系编:《配位化学(下)》,1984.
- [7] Ginzburg S. I.; Ezerskaya; Analytical Chemistry of Platinum Metals, Moskva, 1972, P65 ~ 204.
- [8] Cotton, F. A.; et al, Acta. Cryst., 1967,23,P788.
- [9] Jerold, H; Inorg. Chem., 1972,11(6), P1280.
- [10] Kitching, W; et al., Inorg. Chem., 1970,9(3), P541