

制备高活性二氯四氨合钯(II)的工艺研究

王大维¹, 李岩松¹, 周洁琼²

(1. 沈阳有色金属研究院, 沈阳 110141; 2. 沈阳正祥职业卫生技术服务有限公司, 沈阳 110021)

摘要: 在旋转蒸发器中, 研究了二氯四氨合钯(II)的制备方法, 并探索了不同反应条件下二氯四氨合钯(II)产品的钯含量。结果表明, 四氯合钯酸在 85℃下与氨水反应 80 min 为相对最优制备条件; 在 70℃下重结晶 25 min 为二氯四氨合钯(II)最佳后续处理条件。

关键词: 无机化学; 二氯四氨合钯(II); 制备; 钯含量; 重结晶

中图分类号: O614.82⁺³ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0122-04

Preparation of Highly Activity Tetraamminepalladium(II) Chloride

WANG Dawei¹, LI Yansong¹, ZHOU Jieqiong²

(1. Shenyang Research Institute of Nonferrous Metal, Shenyang 110141, China; 2. Shenyang Zhengxiang Occupation Health Technical Service Co. Ltd., Shenyang 110021, China)

Abstract: The method of preparing tetraamminepalladium(II) chloride was studied in a rotary evaporator. The different conditions were explored to correlate with the palladium content of final products. Experimental results show that the optimum setting of preparing tetrachloropalladate acid is reaction with ammonia at 85°C for 80 min; the optimum setting for subsequent processing is recrystallization at 70°C for 25 min.

Key words: inorganic chemistry; tetraamminepalladium(II) chloride; preparing; palladium content; recrystallization

二氯四氨合钯(II)是重要的钯化合物, 广泛应用于化学催化及电镀工业, 是镀钯的主要原料^[1], 是一种新型电镀主盐, 其电镀效率高、清洁环保, 已经被广泛应用于电子行业。此外二氯四氨合钯(II)由于水溶性好、溶液化学性质相对稳定, 也可以作为负载型钯催化剂的前驱体化合物。本文详细研究了二氯四氨合钯(II)的制备流程, 改善传统生产工艺存在的产品纯度不高、产率低等不足。

1 实验方法及物料特性

实验所用原料四氯合钯(II)酸成分如表 1 所示(由钯粉经王水溶解、赶硝、过滤所得)。其余所用

试剂和原料为浓氨水(分析纯, 28%)、甲基硅油、蒸馏水。

表 1 原料四氯合钯(II)酸成分

Tab.1 Composition of raw material H₂PdCl₄

指标	钯/%	铁/%	硝酸盐/%	盐酸不溶物
GB/T 8185-2004	≥59.0	≤0.01	≤0.05	合格
实验样品	59.2	0.007	0.05	合格

由表1可知, 所用样品钯含量、溶解性、铁含量、硝酸盐含量均达到化工行业质量标准(GB/T 8185-2004)。

实验装置如图1所示。

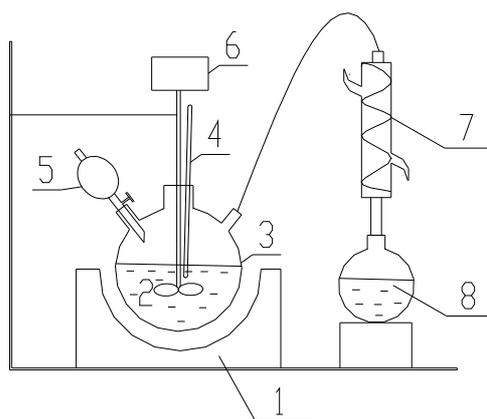


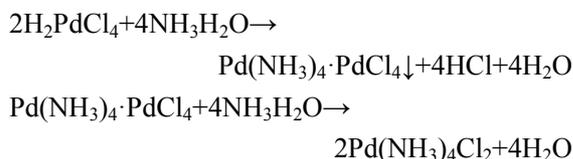
图 1 二氯四氨合钯(II)制备实验装置图

1. 恒温油浴; 2. 圆底烧瓶; 3. 放气口; 4. 温度计; 5. 分液漏斗(氨水);
6. 旋转搅拌桨; 7. 冷凝器; 8. 收集瓶

Fig.1 Experimental graph of preparation on tetraamminepalladium(II) chloride

1. thermostatic oilbath; 2. round flask; 3. vent; 4. thermometer; 5. separating funne (ammonial); 6. rotary stirring paddle; 7. condensator; 8. receiving flask

将四氨合钯(II)加入圆底烧瓶,用 3 倍体积的去离子水溶解浓稠物,开启搅拌,加热器,缓慢加入氨水,当溶液 pH 值达到 8~9 时,停止滴加氨水。在不断搅拌下持续保温。在反应器内发生如下反应:



将反应所得浅黄色 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液浓缩,当液面出现一层晶膜时停止加热,自然冷却结晶。所得浅黄色晶体用去离子水重结晶一次,以除去晶体中存在的游离氨水^[2]。重结晶所得晶体置于(50℃)真空干燥。所得产品即为二氯四氨合钯(II)。

产品二氯四氨合钯(II)的钯含量通过等离子发射光谱法测定^[3]:准确称取 0.5 g (精确到 0.1 mg)产品二氯四氨合钯(II),置于 250 mL 三角烧瓶中,小心沿壁加入 30 mL 浓硫酸,10 mL 浓硝酸,将三角烧瓶放在电加热板上缓慢加热使样品溶液微沸,当溶液不再挥发出黄色烟雾时,取下冷却后沿壁加入 5 mL 浓硝酸,然后再置于电加热板上缓慢加热。可多次重复加入硝酸直至溶液澄清,最后加入 0.5 mL 高氯酸(分析纯)加热至冒白烟,取下冷却至室温。

取 250 mL 容量瓶加入约 150 mL 水,将三角烧瓶中的液体转移至容量瓶中,用水冲洗 2~3 次三角瓶的内壁,将冲洗液一并转移至容量瓶,用水稀释至刻度摇匀。准确量取该溶液 10 mL 置于 100 mL 容量瓶内,用水稀释到刻度。按照上述操作制备试剂空白溶液。用移液管分别准确移取 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mL 的贮备液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)到 5 个 100 mL 容量瓶内,用去离子水稀释到刻度,配制成质量浓度分别为 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg/L 的工作曲线溶液。按照仪器操作步骤设定 PE210 等离子发射光谱仪,点燃等离子体,按顺序吸入去离子水、标准工作曲线溶液、试剂空白、测试样品溶液,仪器自动扫描并记录各种溶液中元素钯的发射信号数据。选择标准工作曲线溶液的测定数据,绘制工作曲线,得出试样中待测元素钯的含量。

2 结果与讨论

2.1 二氯四氨合钯(II)制备过程中的现象

取 20 mL H_2PdCl_4 溶液加热至 90℃,向体系内滴加浓氨水,反应现象如表 2 所示。

表 2 反应现象

Tab.2 Phenomenon of the reaction

氨水/mL	实验现象	备注
1.75	有气泡生成,	有肉红色
	滴入氨水瞬间产生白色气体	固体产生
11	溶液渐粘稠	
16	溶液粘度很大,成红色泥状	pH≈5
20	反应生成白色气体减少	
23.5	溶液开始变浅粉	
27	溶液粘度降低	pH≈5.5
35	溶液内沉淀呈絮状,静置分层	pH≈7.5
38.5	溶液呈亮粉色	pH≈8
41	溶液逐渐澄清,淡黄色	
42	溶液澄清	pH≈8.5
42.5	完全澄清,溶液呈淡黄色	

2.2 二氯四氨合钯(II)制备条件的确定

20 mL H_2PdCl_4 溶液加热至 90℃,反应时间 120 min,搅拌转速 160 r/min,氨水用量对二氯四氨合钯(II)产品钯含量影响,结果如图 2 所示。

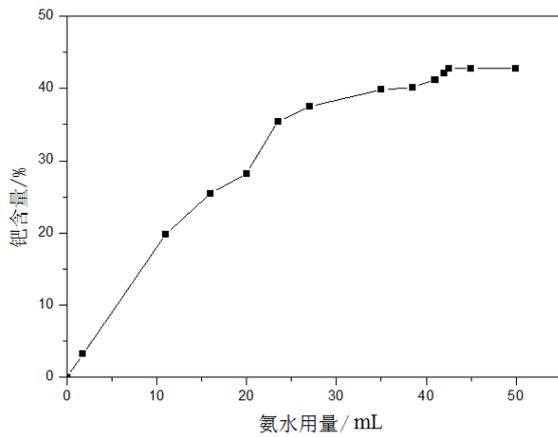


图 2 氨水用量对产品钯含量的影响

Fig.2 Effect of ammonia dosage on Pd content

图 2 表明, 对应每 20 mL H_2PdCl_4 , 产品钯含量随氨水用量的增加而增大, 当氨水用量达到 42.5 mL 时, 产品钯含量达最大值 42.75%。

20 mL H_2PdCl_4 , 氨水用量 42.5 mL, 反应时间 120 min, 搅拌转速 160 r/min, 考察反应温度对产品钯含量的影响, 结果如图 3 所示。

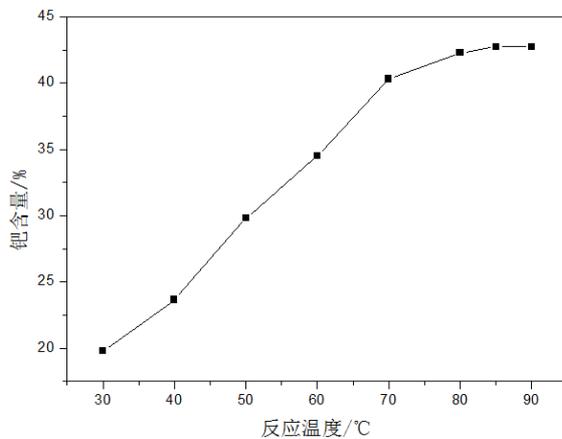


图 3 反应温度对产品钯含量的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on Pd content

图 3 表明, 随反应温度升高, 产品钯含量逐渐增大。当反应温度达 85°C 时产品钯含量达峰值 42.75%, 后不随温度变化而改变。

20 mL H_2PdCl_4 , 氨水用量 42.5 mL, 反应温度 85°C, 搅拌转速 160 r/min, 反应时间对产品钯含量的影响, 结果如图 4 所示。图 4 表明, 当温度为 85°C, 产品钯含量随反应时间增长而增大, 当反应时间 80 min 时达最大值 42.75%。

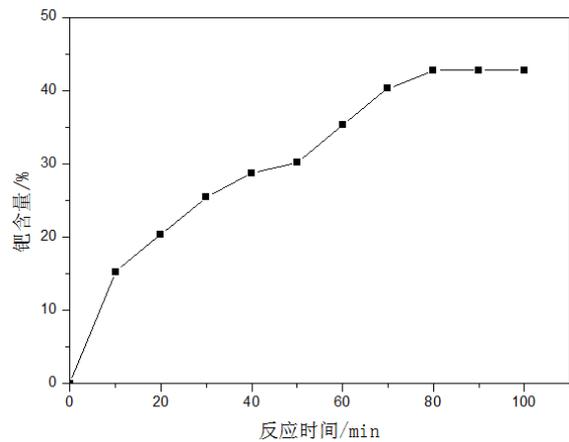


图 4 反应时间对产品钯含量的影响

Fig.4 Effect of reaction time on Pd content

20 mL H_2PdCl_4 , 氨水用量 42.5 mL, 反应温度 85°C, 反应时间 80 min, 考察搅拌转速对产品钯含量的影响, 结果如图 5 所示。

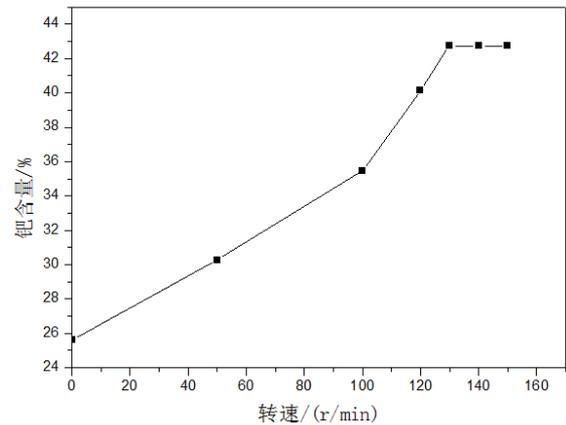


图 5 搅拌转速对产品钯含量的影响

Fig.5 Effect of stirring speed on Pd content

图 5 表明, 搅拌转速低于 130 r/min 时, 随搅拌速度增加产品钯含量增大较显著; 在 130 r/min 时达到最大值 42.75%, 此后随搅拌速度增加产品钯含量变化不明显。

由上述实验得出产品二氯四氨合钯(II)最佳制备条件: 20 mL H_2PdCl_4 对应氨水用量 42.5 mL, 于 130 r/min 搅拌下, 85°C 反应 80 min。

2.3 二氯四氨合钯(II)重结晶条件的确定

在前期实验, 产品的钯含量最大值为 42.75%, 钯转化率不高, 杂质相对较多。为继续增加二氯四氨合钯(II)活性, 对产品采用重结晶的方法进行后续

处理。对产品二氯四氨合钯(II)处理 2 h, 考察结晶温度对产品钯含量的影响, 结果如图 6 所示。

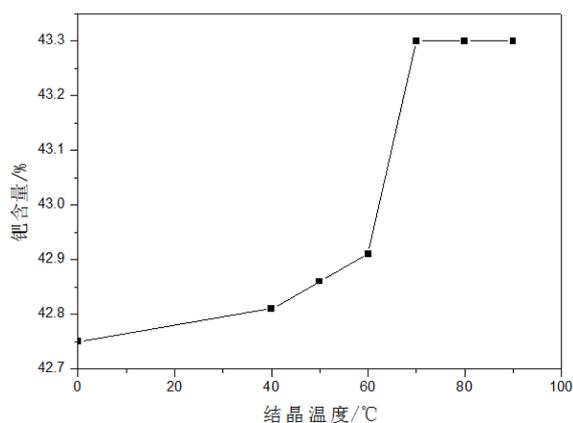


图 6 重结晶温度对产品钯含量的影响

Fig.6 Effect of recrystallization temperature on Pd content

图 6 表明, 对二氯四氨合钯(II)产品进行重结晶可有效提高产品钯含量, 当结晶温度 70°C 时产品钯含量可达 43.3%。较产品未处理时钯含量有所提高。

结晶温度为 70°C, 考察结晶时间对产品钯含量的影响, 结果如图 7 所示。

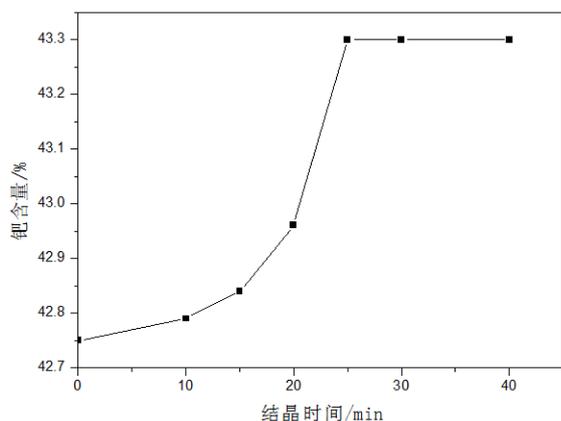


图 7 重结晶时间对产品钯含量的影响

Fig.7 Effect of recrystallization time on Pd content

图 7 表明, 产品钯含量随结晶时间的增长而增大, 当结晶时间为 25 min 时产品钯含量可达 43.3%, 比未结晶时钯含量提高 0.55%。

综合以上实验, 得出最佳后续处理条件: 将产品二氯四氨合钯(II)在 70°C 下结晶 25 min。

3 结论

(1) 在旋转蒸发仪中可以实现二氯四氨合钯(II)的简单、高效、清洁生产。

(2) 制备二氯四氨合钯(II)的最佳工艺条件为: 20 mL H_2PdCl_4 对应氨水用量 42.5 mL, 在 130 r/min 搅拌下, 于 85°C 反应 80 min。

(3) 重结晶处理二氯四氨合钯(II)产品可有效提高产品钯含量, 最佳后续处理条件是: 将产品二氯四氨合钯(II)在 70°C 下结晶 25 min。

参考文献:

- [1] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 余建民. 贵金属化合物及配合物合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [3] 王铁, 刘殿丽, 王明刚, 等. 等离子发射光谱法测定钯炭催化剂中钯含量[J]. 聚酯工业, 2012, 25(6): 31-32.