



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010109997/02, 16.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.03.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.03.2010

(45) Опубликовано: 27.06.2011 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2136769 C1, 10.09.1999. RU 2254387 C1,
20.06.2005. JP 6145827 A, 27.05.1994. RU
2242429 C1, 20.12.2004. JP 6299211 A,
25.10.1994. JP 6145727 A, 27.05.1994. EP
0073108 A1, 02.03.1983.

Адрес для переписки:

660049, г.Красноярск, ул. К. Маркса, 42,
ИХХТ СО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Мулагалеев Руслан Фаатович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН (ИХХТ СО
РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, РАСТВОРИМОГО В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии платиновых металлов, в частности к получению палладия, применяемого в качестве исходного вещества, для промышленного получения растворов азотнокислого палладия для синтеза других соединений палладия. Способ получения палладия, растворимого в азотной кислоте, включает восстановление суспензии порошка соединения палладия(II). В качестве соединения палладия(II) используют транс-диамминдихлорид палладия(II). Восстановление ведут при температуре 50-110°C 20-50%-ным водным раствором

формиата натрия или 20-70%-ным раствором формиата аммония, подкисленных концентрированной муравьиной кислотой до значения pH 3-5, подогретых до 50-110°C и взятых в количестве 110-150% от мольного количества палладия. Восстановление проводят в присутствии ледяной уксусной кислоты или ее концентрированного 70-100%-ного водного раствора, взятой в количестве 200-400% от мольного количества палладия. Техническим результатом изобретения является стабильность и простота получения палладия, практически полностью растворимого в азотной кислоте. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C22B 11/00 (2006.01)**C22B 3/44** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010109997/02, 16.03.2010**(24) Effective date for property rights:
16.03.2010

Priority:

(22) Date of filing: **16.03.2010**(45) Date of publication: **27.06.2011 Bull. 18**

Mail address:

**660049, g.Krasnojarsk, ul. K. Marksa, 42, IKhKhT
SO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

Mulagaleev Ruslan Faatovich (RU)

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
khimii i khimicheskoy tekhnologii Sibirskogo
otdelenija RAN (IKhKhT SO RAN) (RU)****(54) PROCEDURE FOR PRODUCTION OF PALLADIUM SOLUBLE IN NITRIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: procedure for production of palladium soluble in nitric acid consists in reduction of suspension of powder of palladium compound. As palladium compound (II) there is used trans-di-ammine-chloride of palladium (II). Reduction is carried out at 50-110°C with addition of 20-50 % water solution of sodium formate or 20-70 % water solution of ammonia formate, acidulous with

concentrated formic acid to value of pH 3-5 heated to 50-110°C and taken at amount of 110-150 % from mole amount of palladium. Reduction is performed at presence of ice acetic acid or its concentrated 70-100 % water solution taken at amount of 200-400 % of mole amount of palladium.

EFFECT: stability and simplicity of production of palladium practically completely soluble in nitric acid.

2 tbl, 1 ex

RU 2 422 545 C1

RU 2 422 545 C1

Изобретение относится к области химии платиновых металлов, в частности к получению палладия, применяемого в качестве исходного вещества, для промышленного получения растворов азотнокислого палладия для синтеза других соединений палладия, например для синтеза ацетата палладия.

Известен способ получения порошка палладия, основанный на нагревании окисленной палладиевой губки в азотно-аммиачной среде, которая служит и защитной средой до охлаждения дисперсного металла (Патент РФ №2186863). Исходная палладиевая губка получена при прокаливании транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] до температур 800-900°С в воздушной атмосфере. Температура на стадии восстановления губки поддерживается в пределах 200-500°С, охлаждение в защитной среде ведется до 150-50°С. Недостатком способа является получение порошка палладия с частично окисленной поверхностью, что негативно влияет на растворимость в азотной кислоте и качество образующегося раствора азотнокислого палладия. При растворении полученного порошка палладия в азотной кислоте 10-20% металла остается не растворившимся из-за пассивированной поверхности. Добавление соляной кислоты из расчета 50 мл на килограмм металла (добавление большего количества соляной кислоты приводит к образованию PdCl₂, малорастворимого в упаренном азотнокислом растворе) повышает растворимость, но не до полного растворения. В связи с этим такой раствор азотнокислого палладия необходимо фильтровать, что является продолжительной операцией из-за высокой дисперсности осадка. Также недостатком растворения палладия в азотной кислоте в присутствии соляной кислоты, является образование нитрозильных соединений, которые стабилизируются в присутствии хлорид-ионов. Присутствие нитрозильных соединений может существенно влиять на качество раствора азотнокислого палладия и в дальнейшем вызывать реализацию побочных реакций.

Известен способ получения нитрата палладия, в котором исходную палладиевую чернь получают восстановлением палладиевого соединения в суспензии с восстановителем - раствором гидрохлорида гидроксилamina с концентрацией 15 г/л и при соотношении твердое/жидкость - 1/(2-3), с декантацией образующейся черни в воде с соотношением палладий/вода - 1/2 (Патент РФ №2242429). Недостатком способа является повышенная химическая активность образующейся черни, что является причиной ее частичной пассивации как на воздухе перед растворением, так и в концентрированной азотной кислоте. Поэтому растворение в азотной кислоте проводят в присутствии соляной кислоты, что ухудшает качество образующегося раствора азотнокислого палладия присутствием в нем нитрозирующих агентов. При этом недостатком такого способа также является плохая промывка палладиевой черни, так как декантация не позволяет практически полного удаления растворимых продуктов реакции, что обуславливает загрязнение получаемого раствора азотнокислого палладия дополнительными хлорид-ионами.

Известен способ получения металлического палладия путем восстановления оксида палладия жидкими спиртами, такими как этанол, изопропанол, н-пропанол или н-бутанол (Патент Японии №6145827). Недостатком способа является образование порошков палладия с высокой химической активностью, что приводит к пассивации их поверхности. Поэтому взаимодействие порошков с азотной кислотой приводит только к их частичному растворению. При этом получение таких порошков в промышленных количествах не безопасно, так как образуемый порошок может быть катализатором воспламенения паров спиртов в воздушной атмосфере.

Известен способ получения сферических порошков палладия восстановлением

водных растворов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в присутствии хлорида аммония и определенных ПАВ гидразином при pH раствора от 5.5 до 9 (Патент Японии №6145727). Недостатком способа является образование порошка палладия с пассивированной поверхностью, что при взаимодействии с азотной кислотой приводит к неполной растворимости.

Применение ПАВ также недостаток для растворяемого материала, так как требует более продолжительной отмывки металлического порошка или его отжига.

Взаимодействие ПАВ с азотной кислотой и раствором азотнокислого палладия приводит к его окислению и может сопровождаться образованием различных нитро-органических соединений, что также может влиять на качество продукта получаемого из азотнокислого раствора. Отжиг материала для удаления ПАВ приводит к окислению поверхности и увеличению пассивационного слоя на поверхности металла, что обуславливает неполное растворение в азотной кислоте.

Известны способы получения порошка палладия, устойчивого к окислению, путем восстановления водных растворов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в присутствии хлорида аммония и определенных ПАВ различными восстановителями, выделения образовавшегося металла и его прокаливания в определенных температурных режимах при атмосферном давлении или под давлением (Патенты Японии №6299211 и 6299212).

Недостатком способов является образование порошков палладия с частично окисленной поверхностью, которая еще больше пассивируется при выдерживании порошков при повышенных температурах. Такой материал только частично растворяется в азотной кислоте.

Известен способ получения металлического палладия путем восстановления нейтрализованного водного раствора хлоропаладата аммония солянокислым гидразином при $\text{pH} \geq 2$ или муравьиной кислотой при $\text{pH} \geq 6$ с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой полученного металла при 90-100°C (Патент РФ №2254387). Недостатком способа является образование металла с частично окисленной поверхностью, из-за чего взаимодействие с азотной кислотой характеризуется его не полным растворением. Высушивание материала при повышенных температурах способствует еще большей пассивации, из-за чего понижается растворимость в азотной кислоте.

Известен лабораторный способ получения металлического порошка палладия для растворения в азотной кислоте путем восстановления раствора PdCl_2 (0.5 г, 11.7 ммоль) в 50 мл воды смесью гидроксида натрия (1.0 г, 25 ммоль) и формиата натрия (0.8 г, 11.7 ммоль), с последующим выдерживанием образовавшегося металла до его коагуляции при перемешивании в течение 30 мин, фильтрацией металла, его промывкой в воде и ацетоне и высушивании под вакуумом (Bakhmutov V.I., Berry J.F., Cotton F.A. et al. // Dalton Trans. 2005. p.1989-1992). Недостатком способа является неполное растворение металлического палладия в азотной кислоте при получении металла в промышленных количествах. Так как формирование черни происходит в щелочной среде, то это не исключает образования пассивированной поверхности. Для получения чистого металла необходимо удаление щелочи, что требует обильного и продолжительного промывания водой. При этом для высушивания металла используется ацетон, что недопустимо для получения металла в промышленном количестве, так как может приводить к воспламенению паров ацетона над чернью.

Известен лабораторный способ получения палладиевой черни для растворения в азотной кислоте путем восстановления хлорида палладия боргидридом натрия (Козицына Н.Ю., Мартенс М.В., Столяров И.П. и др. // Журнал неорганической химии. 1999. №11. с.1920-1927). Недостатком способа является неполное растворение

металлического палладия в азотной кислоте при получении металла в промышленных количествах. Так как формирование палладиевой черни происходит активным восстановителем, это обуславливает образование поверхности металла, неустойчивого к пассивации в воздушной атмосфере и в растворе концентрированной азотной кислоты. Также применение NaBH_4 , приводит к образованию в продуктах восстановления борной кислоты, что требует более тщательной отмывки черни, так как содержание примесей бора в целевых продуктах часто сильно ограничено.

Известен способ получения порошка металлического палладия путем восстановления транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ в смеси с металлическим палладием (1-10 г соединения палладия - 1-10 мг палладиевой черни) водородом в воздушной смеси при 20-25°C в течение 7-10 минут и соотношении объемов подаваемых водорода и воздуха ($V(\text{H}_2)/V(\text{возд.})$) равном 1/0.5-2 (Авторское свидетельство SU №1748953).

Недостатком способа является применение водорода, так как промышленная работа с ним и его хранение требуют специальных мер безопасности.

Известен способ получения металлического порошка палладия путем восстановления палладозаммина при температуре 80-90°C смесью концентрированных водных растворов муравьиной кислоты и аммиака при массовом соотношении $\text{НСООН}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не менее 1/0.3, при перемешивании и pH 6 (Патент РФ №2136769). Данный способ принят за прототип.

Недостатком способа является получение порошка палладия с частично пассивированной поверхностью, что при взаимодействии с азотной кислотой нестабильно приводит к его полному растворению.

Техническим результатом, на достижение которого направлено предлагаемое изобретение, является стабильное и простое получение палладия, практически полностью растворимого в азотной кислоте, безопасного в чистой воздушной атмосфере и устойчивого к пассивации на воздухе без дополнительного нагревания и в концентрированной азотной кислоте при растворении.

Заданный технический результат достигается восстановлением уксуснокислой суспензии порошка транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (20-50)%-ным водным раствором формиата натрия или (20-70)%-ным водным раствором формиата аммония при температуре (50-110)°C в количестве (110-150)% от мольного количества палладия. При этом растворы формиата натрия или аммония предварительно подкисляются концентрированной муравьиной кислотой до значения pH (3-5) и подогреваются до (50-110)°C. Уксусная кислота, суспендирующая транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, используется в виде (70-100)%-ного водного раствора в количестве (200-400)% от мольного количества палладия.

Сущность способа состоит в том, что восстановление палладия до металлического состояния осуществляется в кислой и слабокислой средах восстановителем средней активности. Выбор восстановителя основывается на образовании палладиевой черни, устойчивой к пассивации кислородом воздуха и концентрированной азотной кислотой. В присутствии активного восстановителя (например, боргидрида натрия, гидразина или гидроксиламина) происходит образование химически активной палладиевой черни, которая при взаимодействии с кислородом воздуха или азотной кислотой образует пассивационный (оксидный) слой или локальные участки на поверхности, что затрудняет полное растворение такой черни. Для предотвращения образования активной к пассивации поверхности в роли восстановителя подходит формиат-ион. Так как его восстановительная способность увеличивается в щелочной среде и так как в присутствии оснований возможна пассивация палладиевой черни, то процесс восстановления палладия осуществляется в кислой и слабокислой средах.

Из-за того, что палладиевая чернь проявляет каталитическую активность и способна активно взаимодействовать с рядом веществ с выделением газообразных продуктов, то при ее получении необходимо учитывать возможность "вспенивания" раствора и выноса вещества из реактора. Для того чтобы в присутствии муравьиной кислоты не происходило сильного выделения газов, процесс восстановления осуществляется суспендированием соединения палладия с концентрированным раствором, что не позволяет образовавшейся черни (до ее коагуляции) образовать поверхностный слой, обогащенный выделяющимися газами. Поэтому ввод реагентов в предлагаемом процессе осуществляется по возможности в концентрированном состоянии.

В ходе проведенных исследований установлено, что для проведения процесса получения палладия, растворимого в азотной кислоте, восстановлением транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] формиатом натрия или аммония в кислой и слабокислой среде оптимальными условиями являются:

- температура восстановления суспензии транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] раствором формиата натрия или аммония 50-110°C;
- количество уксусной кислоты в водном растворе, образующих суспензию с транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂], - 200-400% от мольного количества палладия в исходном соединении;
- содержание уксусной кислоты в водном растворе, образующих суспензию с транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂], - 70-100%;
- количество формиата натрия в исходном водном растворе - 110-150% от мольного количества палладия в исходном соединении;
- содержание формиата натрия в исходном водном растворе - 20-50%;
- содержание формиата аммония в исходном водном растворе - 20-70%;
- значение pH исходного раствора формиата натрия или аммония - 3-5;
- начальная температура водного раствора формиата натрия или аммония - 50-110°C;

Повышение температуры взаимодействия суспензии транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] с раствором формиата натрия или аммония выше 110°C может сопровождаться частичным окислением образующейся палладиевой черни, что приводит к неполному ее растворению в азотной кислоте. Такое повышение температуры также приводит к вскипанию суспензии, что при добавлении раствора восстановителя может приводить к разбрызгиванию реакционной массы. Понижение температуры взаимодействия суспензии транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] с раствором формиата натрия или аммония ниже 50°C приводит к замедлению процесса восстановления, что увеличивает продолжительность процесса.

Увеличение количества уксусной кислоты в суспензии с транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂], более 400% от мольного количества палладия приводит к излишнему расходованию реагентов. Уменьшение количества уксусной кислоты в суспензии с транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] менее 200% от мольного количества палладия может привести к недостатку кислотности, что является одной из причин пассивации палладиевой черни, и поэтому ее неполной растворимости в азотной кислоте. Недостаток жидкости в суспензии также может приводить к недостаточной пропитке исходного соединения палладия, что приводит к его "комкованию", которое может являться причиной неполного восстановления.

Уменьшение содержания уксусной кислоты в водном растворе, образующих суспензию с транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂], менее 70% может приводить к разбавлению водой реакционной системы восстановления и, как следствие, к пассивированию поверхности

восстанавливающегося металла, что вызывает неполное растворение в азотной кислоте. Применение более разбавленной уксусной кислоты также приводит к "вспениванию" раствора в процессе восстановления палладия, что может приводить к выносу материала из реактора.

Увеличение количества формиата натрия в водном растворе восстановителя более 150% от мольного количества палладия в исходном соединении приводит к излишнему расходованию реагентов. Уменьшение количества формиата натрия в водном растворе восстановителя менее 110% от мольного количества палладия в исходном соединении может приводить к его недостатку и неполному восстановлению палладия.

Увеличение содержания формиата натрия в водном растворе восстановителя более 50% приводит к его неполному растворению вплоть до температур кипения раствора, что может приводить к его недостатку в системе восстановления палладиевого соединения. Уменьшение содержания формиата натрия в водном растворе восстановителя менее 20% приводит к разбавлению раствора водой, что может вызывать пассивацию поверхности образующегося металла и его неполное растворение в азотной кислоте. Применение более разбавленного раствора формиата натрия также приводит к "вспениванию" раствора в процессе восстановления палладия, что может приводить к выносу материала из реактора.

Увеличение содержания формиата аммония в водном растворе восстановителя более 70% приводит к увеличению плотности раствора, что обуславливает проведение процесса восстановления в вязком растворе, что затрудняет усреднение восстановления в суспензии. Из-за этого могут возникать локальные эффекты образования пассивированной поверхности металла, что при растворении металла в азотной кислоте приводит к неполному растворению. Уменьшение содержания формиата аммония в водном растворе восстановителя менее 20% приводит к разбавлению раствора водой, что может вызывать пассивацию поверхности металла при его образовании, и, как следствие, его неполное растворение в азотной кислоте. Применение более разбавленного раствора формиата аммония также приводит к "вспениванию" раствора в процессе восстановления палладия, что может приводить к выносу материала из реактора.

Повышение температуры водного раствора формиата натрия или аммония выше 110°C ограничено сложностью добавления более горячего раствора в суспензию восстановления палладия. Понижение температуры водного раствора формиата натрия или аммония ниже 50°C приводит к замедлению восстановления, что увеличивает продолжительность процесса.

Увеличение значения pH раствора формиата натрия или аммония выше 5 может вызывать частичную пассивацию металла при восстановлении, что при растворении в азотной кислоте приводит к неполному растворению. Уменьшение значения pH раствора формиата натрия или аммония ниже 3 вызывает снижение восстановительной способности формиат-ионов, что может приводить к неполному восстановлению палладия.

Пример осуществления способа.

Пример 1

Определенную массу транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] суспендировали с определенным количеством ледяной уксусной кислоты или с ее водным концентрированным раствором и прогревали до определенной температуры. В полученную суспензию при перемешивании порционно приливали подогретое до необходимой температуры

определенное количество водного раствора формиата натрия или аммония подкисленного муравьиной или уксусной кислотой до определенного значения pH.

После приливания всего раствора формиата натрия или аммония полученную

суспензию выдерживали при перемешивании при заданной температуре до образования прозрачного раствора и коагуляции восстановленного палладия. Затем полученный прозрачный раствор с осадком охлаждали до температуры 20-40°C, выгружали на фильтр, промывали дистиллированной водой и отжимали. Полученный влажный металл направляли на растворение в азотной кислоте или на хранение в эксикатор с осушителем. Фильтрованные растворы после определения содержания палладия направляли на доизвлечение палладия или сливали (в зависимости от результата анализа). Данные экспериментов приведены в таблицах 1.1-1.2 (опыты №№1-29). Опыт №1, 2, 16 являются оптимальными для предлагаемых условий, остальные приведены для указания граничных условий экспериментов.

Качество получаемой черни определяли растворением 5 г образца полученного металла в 20 мл концентрированной азотной кислоты через 7-10 суток после получения и хранившегося на открытом воздухе при 15-25°C. В экспериментах, не помеченных символом (¹), получен металл, полностью растворимый в азотной кислоте (без видимого осадка после фильтрования разбавленного водой азотнокислого раствора). В экспериментах, не помеченных символом (²), содержание палладия в сливных растворах составляло менее 0.05 мг/л.

Пояснения к таблицам:

¹ Получен металл, не полностью растворимый в азотной кислоте (присутствие осадков в количестве 20-350 мг).

² В результате эксперимента в сливных растворах зафиксировано содержание палладия на уровне 0.1-0.2 г/л.

Как видно из приведенного примера, использование заявляемого способа позволяет получать палладий, практически полностью растворимый в азотной кислоте, безопасный в чистой воздушной атмосфере и устойчивый к пассивации на воздухе без дополнительного нагревания и в концентрированной азотной кислоте при растворении.

Таблица 1.1.

Получение палладия, растворимого в азотной кислоте

№	Количество CH ₃ COOH в суспензии с [Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂] (% от мольного количества палладия)	Содержание CH ₃ COOH в суспендирующем растворе (%)	Температура взаимодействия [Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂] и HCOONa (°C)	Количество HCOONa (% от мольного количества палладия)	Содержание HCOONa в водном растворе (%)	pH раствора HCOONa	Начальная температура раствора HCOONa
1	300	100	70	120	30	3	70
2	350	100	80	120	40	4	80
3	190	100	80	120	30	3	70
4	410	100	80	120	30	3	80
5	220	60 ¹	60	150	20	3	80
6	250	70	40	130	50	4	60
7	300	80	120 ¹	120	30	3	60
8	200	100	50	100 ²	30	4	80
9	400	90	80	160	40	4	80
10	300	100	100	120	10 ¹	4	80
11	250	100	110	150	60	5	100
12	350	100	80	120	30	2 ²	110
13	300	70	90	120	30	6 ¹	90

14	300	90	80	140	30	3	40
15	300	100	80	120	50	4	120 ¹

5

Таблица 1.2.

Получение палладия, растворимого в азотной кислоте

10

15

20

№	Количество CH ₃ COOH в суспензии с [Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂] (% от мольного количества палладия)	Содержание CH ₃ COOH в суспендирующем растворе (%)	Температура взаимодействия [Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂] и HCOONH ₄ (°C)	Количество HCOONH ₄ (% от мольного количества палладия)	Содержание HCOONH ₄ в водном растворе (%)	pH раствора HCOONH ₄	Начальная температура раствора HCOONH ₄
16	350	100	80	120	45	3	80
17	190	100	50	120	20	3	80
18	410	100	60	110	25	3	80
19	250	60 ¹	70	120	40	3	75
20	200	90	40	140	70	3	90
21	350	70	120 ¹	150	25	3	50
22	200	80	80	100 ²	20	3	100
23	300	100	90	160	20	4	110
24	200	100	100	120	10 ¹	3	80
25	400	100	110	130	80	3	80
26	300	100	80	120	20	2 ²	65
27	300	100	80	120	25	6 ¹	75
28	300	100	80	120	20	4	40
29	300	100	80	120	20	5	120 ¹

25

Формула изобретения

30

35

Способ получения палладия, растворимого в азотной кислоте, включающий восстановление суспензии порошка соединения палладия(II), отличающийся тем, что в качестве соединения палладия(II) используют транс-диамминдихлорид палладия(II), восстановление ведут при температуре 50-110°C 20-50%-ным водным раствором формиата натрия или 20-70%-ным раствором формиата аммония, подкисленных концентрированной муравьиной кислотой до значения pH 3-5, подогретых до 50-110°C и взятых в количестве 110-150% от мольного количества палладия, в присутствии ледяной уксусной кислоты или ее концентрированного 70-100%-ого водного раствора, взятой в количестве 200-400% от мольного количества палладия.

40

45

50