

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН,
В. С. ЕМЕЛЬЯНОВА

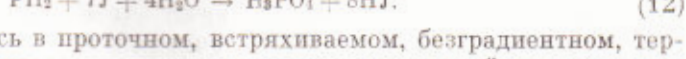
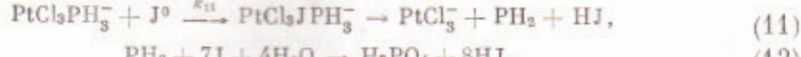
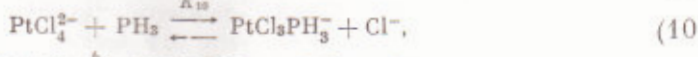
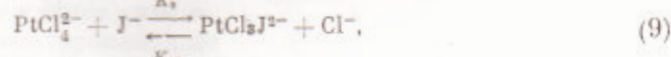
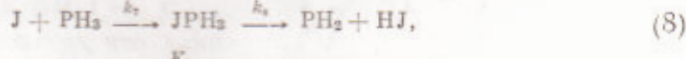
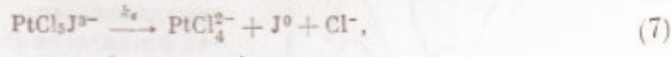
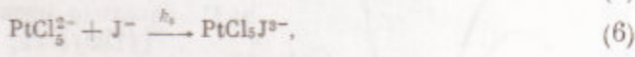
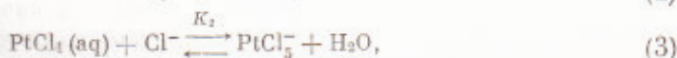
**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОСФИНОМ
ХЛОРОИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt^{IV}**

Комплексные соединения металлов платиновой группы нашли применение в гомогенном катализе (1-3). Большинство каталитических реакций включает стадии образования и превращения промежуточных соединений металлов с реагентами, а также регенерации исходных комплексов металлов. Причем первые стадии обычно являются медленными и определяют кинетику всего каталитического процесса. В этой связи представляет интерес изучение кинетики таких реакций.

В настоящей работе подробно исследована кинетика реакции фосфина с хлоридами Pt^{IV} в присутствии иодид-иона.



В отсутствие иодид-ионов эта реакция протекает медленно. Проведенное исследование позволило предложить следующий механизм восстановления.



Опыты проводились в проточном, встряхиваемом, безградиентном, термостатированном реакторе с потенциометрическим устройством из платиновой проволоки и каломельного полуэлемента. Для опытов использовалась газовая смесь, содержащая 90 об. % N₂, 99,99 об. % C₂H₂ и 0,01 об. % PH₃. Ацетилен и азот при *t* = 25° С практически не реагировали с системой H₂PtCl₆ — LiCl — H₂O — H₂SO₄. Количество вступившего в реакцию фосфина совпадало со стехиометрией реакции (1). Кинетика исследовалась в условиях, когда реакция (2) была практически в равновесии. Методика опытов описана в работе (6).

Согласно приведенной схеме, восстановление протекает по двум маршрутам. В одном из них фосфин непосредственно реагирует с элементарным

иодом (8), который выделяется при внутрисферном распаде $PtCl_5J^{2-}$ (4). В другом фосфин активируется хлоридом Pt^{II} (10), и хлорофосфиновый комплекс Pt^{II} реагирует с J (11). Pt^{II} не только активирует реакцию, но и замедляет из-за связывания части иодид-ионов (9). При обсуждении механизма были использованы данные (4-7).

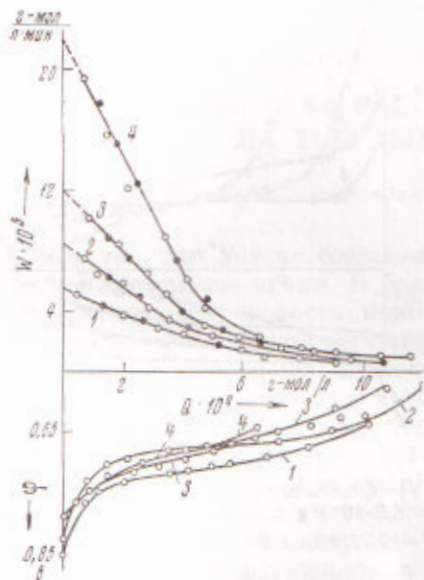


Рис. 1

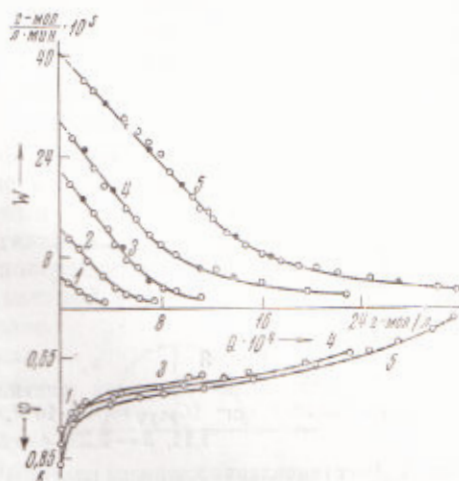


Рис. 2

Рис. 1. Восстановление хлоридных комплексов Pt^{IV} фосфином при разных C_J ($C_{Pt^{IV}} = 4,4 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_2O} = 0,85$ г-ион/л): 1— $0,94 \cdot 10^{-4}$, 2— $2,56 \cdot 10^{-4}$, 3— $4,7 \cdot 10^{-4}$, 4— $8,54 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Здесь и на рис. 2, 3 светлые точки — вычисленные по (14), темные — по (13)

Рис. 2. Восстановление Pt^{IV} фосфином при разных $C_{Pt^{IV}}$ ($C_J = 4,27 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2O} = 1,7$ г-ион/л): 1— $2,2 \cdot 10^{-3}$, 2— $4,4 \cdot 10^{-3}$, 3— $8,8 \cdot 10^{-3}$, 4— $1,32 \cdot 10^{-2}$, 5— $1,76 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л

Предложенному механизму соответствует следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{d[Pt^{IV}]}{dt} = \frac{C_{Pt^{IV}} K_2 a_{Cl^-} C_{J^-} (k^I + k^{II} a_{Cl^-}^{-1} C_{Pt^{II}})}{(a_{H_2O} + K_2 a_{Cl^-}) (a_{Cl^-} + C_{Pt^{II}} K_3)}, \quad (13)$$

$$k^I = \frac{k_7 K_1 P_{PH_3}}{(1 + k_7/[J] k_{-1}) ([J^-] + k_4/k_3) (1 + k_7/k_4 [PH_3 aq])},$$

$$k^{II} = \frac{k_{11} K_{10} K_1 P_{PH_3}}{([J^-] + k_4/k_3) (a_{Cl^-} + k_{11}/k_{-10} [J^0])}.$$

При получении выражения (13) было сделано предположение, что при

$$C_{Cl^-}/C_{Pt} > 4 \quad \sum_{i=0}^3 PtCl_i^{4-i} \ll \sum_{i=1}^5 PtCl_i^{4-i} \quad \text{и} \quad \sum_{j=0}^3 PtCl_j^{2-j} \ll PtCl_3^{2-}.$$

Справедливость предложенного механизма и кинетического уравнения (13) подтверждается (см. рис. 1—4) кинетическими и потенциальными кривыми восстановления хлоридов Pt^{IV} фосфином в присутствии иодид-ионов при разных $C_{Pt^{IV}}$, a_{Cl^-} , C_{J^-} , $C_{Pt^{II}}$. Кинетические характеристики процесса вычислялись по скорости поглощения фосфина

$$W = \omega (P_{PH_3}^H - P_{PH_3}^K) \cdot 10^{-5} / 22,4V \text{ (ж)}, \quad \text{г-мол/л} \cdot \text{мин} \quad (14)$$

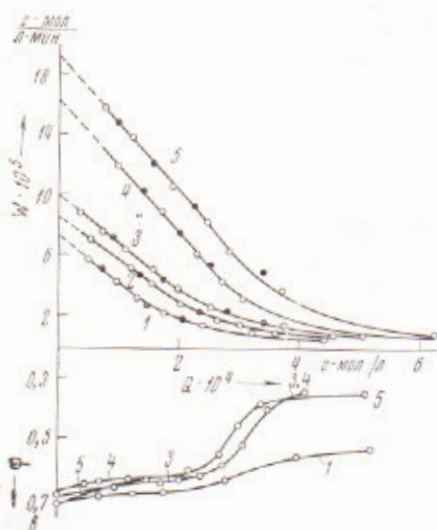


Рис. 3

Рис. 3. Восстановление хлоридов платины (IV) фосфином в присутствии иодид-ионов при разных a_{I^-} ($C_{Pt^{IV}} = 4,4 \cdot 10^{-3}$, $C_{I^-} = 4,3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л): 1 — $5,32 \cdot 10^{-2}$, 2 — 1,11, 3 — 3,33, 4 — 5,55, 5 — 7,77 г-ион/л

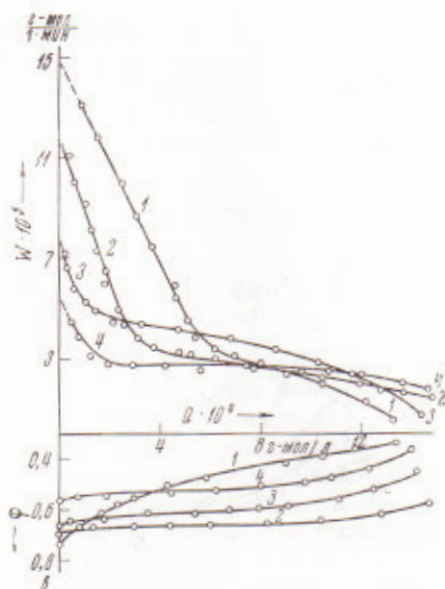


Рис. 4

Рис. 4. Восстановление хлоридов платины (IV) фосфином в присутствии иодид-ионов при разных $C_{Pt^{IV}}$ ($C_{I^-} = 4,27 \cdot 10^{-4}$, $C_{Pt^{IV}} = 4,4 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_2O^+} = 0,85$ г-ион/л): 1 — 0, 2 — $0,88 \cdot 10^{-3}$, 3 — $1,76 \cdot 10^{-3}$, 4 — $2,64 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л

и скорости смещения потенциала системы во время опыта. Рассчитанные этими двумя независимыми методами величины $d[Pt^{IV}]/dt$ совпадали. Количество поглощенного фосфина определяли по величине смещения потенциала и по формуле:

$$Q = V(\text{г}) (P_{Pt^{IV}}^H - P_{Pt^{IV}}^K) \cdot 10^{-3} / 22,4V(\text{ж}), \quad \text{г-мол/л}, \quad (15)$$

Вычисленные по уравнению (13) значения K_2 и K_{10} близки к данным, определенным другими методами⁽⁸⁾. Как видно из рис. 1—4, экспериментально полученные кинетические характеристики процесса хорошо совпадают с теоретически вычисленными по уравнению (13).

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
3 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. К. Еременко, К. И. Матвеев, Кинетика и катализ, 8, 538 (1967).
² К. И. Матвеев, Н. К. Еременко, Л. Н. Рачковская, Изв. СО АН СССР, 7, 28 (1968).
³ А. Б. Фасман, В. А. Голодов, Кинетика и катализ, 6, 956 (1965).
⁴ А. А. Гришберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев, ЖФХ, 10, 661 (1937).
⁵ Р. И. Новоселов, С. В. Земсков, Б. В. Птицын, ДАН, 158, 1133 (1964).
⁶ Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Сборн. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1970, стр. 18.
⁷ Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Сборн. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1970, стр. 74.
⁸ Справочник химика, 3, 1962.