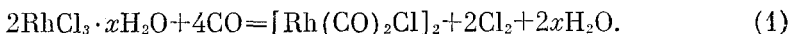


Академик В. И. СПИЦЫН, И. В. ФЕДОСЕЕВ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНИЛХЛОРИДА РОДИЯ

Как указывается в работах (1, 2), пропускание окиси углерода над гидратом трихлорида родия в присутствии паров метилового спирта при температуре 100°С и выше приводит к сублимации рубиново-красных игольчатых кристаллов $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$:



В настоящей работе представлены результаты изучения кинетики этого процесса. Исследования проводились в температурном интервале 110—150°С на весах непрерывного взвешивания по методике, описанной

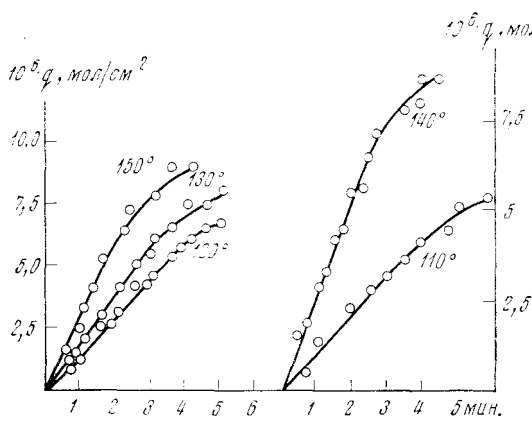


Рис. 1. Кинетические кривые реакции (4)

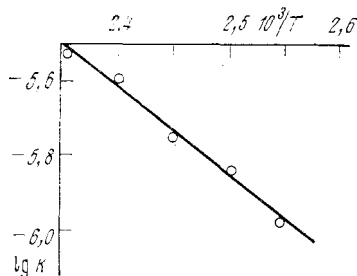


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции (1)

в работе (3). Использовался моногидрат трихлорида родия с удельной поверхностью 7400 $\text{см}^2/\text{г}$. Возгонявшиеся кристаллы были идентифицированы как $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ по инфракрасному спектру (4).

На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости количества прореагировавшего хлорида родия (q , $\text{мол}/\text{см}^2$) от времени, на основании которых рассчитывались значения константы скорости. Эти результаты приведены в табл. 1, по данным которой строилась графическая зависимость $\lg k$ от $1/T$ (рис. 2).

Таблица 1

Зависимость величины константы скорости реакции образования карбонилхлорида родия от условий опыта

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{СН}_3\text{ОН}}, \text{мм рт. ст.}$	$k \cdot 10^6, \text{мол} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мин}$	$-\lg k$	$10^3/T$
383	108	1,05	5,978	2,610
393	72	1,42	5,847	2,544
403	108	1,80	5,745	2,481
413	72	2,55	5,594	2,421
423	108	3,05	5,516	2,364

В указанном температурном интервале значения константы скорости определяются известным уравнением.

Температурный коэффициент реакции образования $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в изученной области составляет 1,31, а энергия активации 8,89 ккал/моль, что хорошо согласуется с невысоким значением температурного коэффициента.

Хотя опыты проводились при различном содержании паров метилового спирта в газовой фазе, зависимость \lg от $1/T$, тем не менее, линейна, что свидетельствует о гораздо меньшем влиянии парциального давления паров CH_3OH на скорость образования карбонилхлорида родия по сравнению с процессом образования карбонилхлорида палладия, описанном в работе (3).

Норильский вечерний индустриальный институт
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *W. Manchot, J. König*, Ber., B. 58, 2173 (1925). ² *W. Manchot, G. Lehmann*, Ber., B. 63, 1221 (1930). ³ *И. В. Федосеев, Вукт. И. Спицын*, ДАН, т. 174, № 2, 414 (1967).
⁴ *A. C. Tang, C. W. Garland*, J. Phys., v. 61, 1504 (1957).