

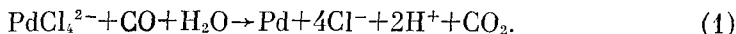
УДК 541.128.3+541.127.3

ХИМИЯ

Академик В. И. СПИЦЫН, И. В. ФЕДОСЕЕВ,
И. В. ЗНАМЕНСКИЙ, А. А. ПОНОМАРЕВ

**КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА
ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА Pd(II)**

Реакция взаимодействия СО с раствором хлорида Pd(II) описывается суммарным уравнением



Процесс восстановления включает в себя ряд последовательно и параллельно протекающих реакций, приводящих к образованию и разложению анионного карбонилхлоридного комплекса (¹⁻³):

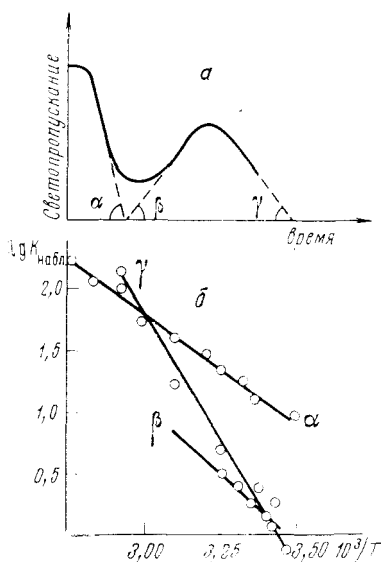
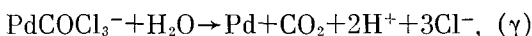
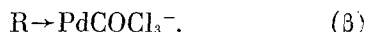


Рис. 1. *a* — Характер изменения светопропускания при взаимодействии СО с солянокислым раствором хлорида Pd(II); *b* — функция $\lg \text{tg}(\alpha, \beta, \gamma) = \varphi(1/T)$: $[\text{Pd(II)}]_{\text{исх}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л; $[\text{HCl}] = 4 \text{ N}$; $\lambda = 610 \pm 10$ нм. Расход СО 50 мл/мин; $V_{\text{р-ра}} = 60$ мл; скорость записи 1800 мм/час; скорость перемешивания раствора 2000 об/мин

где R — интермедиат.

В настоящей работе рассматривается кинетическая характеристика реакции (1) в разных стадиях ее протекания — α , β , γ , а результаты детального изучения механизма восстановления будут представлены в другой статье.

Взаимодействие СО с солянокислыми растворами хлорида Pd(II) сопровождается изменением светопропускания, характер которого показан на рис. 1, *a*. Была изучена зависимость тангенсов углов α , β и γ от температуры в области 15–90° С и рассчитаны величины наблюдаемых констант скоростей по α , β и γ — стадиям с учетом растворимости СО при различных температурах: $k_{\text{набл}} = A_{\text{СО}} \cdot \text{tg}(\alpha, \beta, \gamma)$, где $A_{\text{СО}}$ — отношение растворимости СО при 15° С к растворимости при другой температуре.

На рис. 1, *b* показана зависимость $\lg k_{\text{набл}} = \varphi(1/T)$ для α , β и γ — стадий. Рассчитанные значения энергий активации имеют следующие величины:

Стадия процесса восстановления Pd	α	β	γ
Величина E , кал/моль	7900	9500	18300

При $t < 60^\circ \text{C}$ скорость восстановления Pd определяется главным образом γ -стадией, а при $t > 60^\circ \text{C}$ — α -стадией.

На рис. 2 показаны кинетические кривые восстановления Pd, полученные непосредственным определением концентрации металла в раство-

ре во время карбонилирования, а на рис. 3 — рассчитанные по ним значения функции $\lg k_{\text{набл}} = \varphi(1/T)$. Нелинейный характер последней свидетельствует, что при различных температурах скорость восстановления Pd определяется различными стадиями реакции (1):

Область температур, °C	30—45	45—60	60—90
Стадия, определяющая скорость восстановления Pd	γ	$\gamma \rightarrow \alpha$	α
Величина E , кал/моль	14400	—	7700

Реакция (1) имеет некоторый индукционный период $\tau_{\text{инд}}$. Для области температур, где скорость восстановления Pd определяется γ -стадией, была

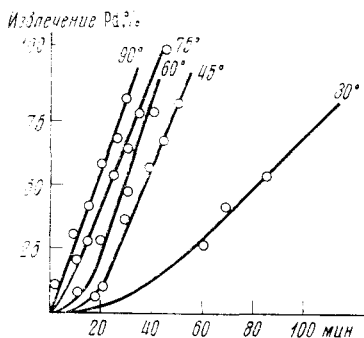


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые реакции (1). $[\text{Pd(II)}]_{\text{исх}} = 2,2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л; $[\text{HCl}] = 6 \text{ N}$; расход CO 100 мл/мин; $V_{\text{р-ра}} = 800$ мл; скорость перемешивания раствора 2000 об/мин

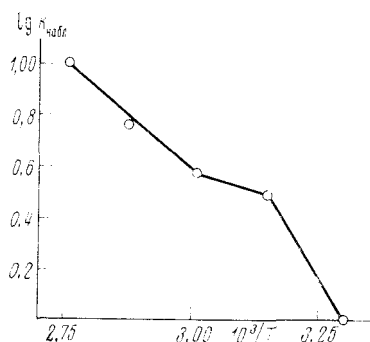


Рис. 3

Рис. 3. Функция $\lg k_{\text{набл}} = \varphi(1/T)$ для реакции (1) по данным рис. 2

показана прямая пропорциональная зависимость величин $1/\tau_{\text{инд}}$ и скорости реакции (1). Изучение зависимости $1/\tau_{\text{инд}}$ от $[\text{H}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Pd(II)}]$ и P_{CO} (разбавитель — N_2 или CO_2) при 50°C , позволило рассчитать порядок реакции (1) по этим компонентам:

Компонент	P_{CO}	$[\text{Pd(II)}]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{Cl}^-]$
Порядок реакции	1	1	-2	-1

Таким образом, процесс восстановления Pd окисью углерода из солянокислых растворов хлорида Pd(II) при $t \leq 60^\circ \text{C}$ описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{d[\text{Pd(0)}]}{dt} = k \cdot P_{\text{CO}} \cdot [\text{H}^+]^{-2} \cdot [\text{Cl}^-]^{-1} [\text{Pd(II)}]. \quad (2)$$

В условиях, когда $P_{\text{CO}} = \text{const}$ и $[\text{Pd(II)}] \ll [\text{H}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$, изменением последних во времени можно пренебречь и считать, что $[\text{H}^+] = \text{const}$; $[\text{Cl}^-] = \text{const}$.

Тогда, обозначив $k_{\text{набл}} = k \cdot P_{\text{CO}} \cdot [\text{H}^+]^{-2} [\text{Cl}^-]^{-1}$, получаем из уравнения (2):

$$\frac{d[\text{Pd(0)}]}{dt} = k_{\text{набл}} [\text{Pd(II)}], \quad (3)$$

т. е. в данных условиях скорость реакции (1) описывается кинетическим уравнением мономолекулярного процесса, что совпадает с ранее полученным результатом (4).

Величины $k_{\text{набл}}$, рассчитанные из кинетических кривых (рис. 2) по значениям периодов полупревращения для 30 и 45° С, составляют соответственно $1,42 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ и $3,83 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹, а значение температурного коэффициента составляет 1,95.

Норильский вечерний индустриальный институт
Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Викт. И. Спицын, И. В. Знаменский, И. В. Федосеев*, ДАН, т. 181, № 3, 617 (1968).
² *В. А. Голодов, А. Б. Фасман, Д. В. Сокольский*, ДАН, т. 151, № 1, 98 (1963). ³ *А. Б. Фасман, В. А. Голодов, Д. В. Сокольский*, ЖФХ, т. 38, № 6, 1545 (1964).