

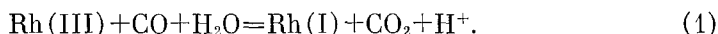
УДК 541.128.3+541.127.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РОДИЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА Rh(III)

Способность окиси углерода восстанавливать родий до металла из водных растворов  $RhCl_3$  при кипячении известна давно <sup>(1)</sup>. Процесс описывается общим уравнением



Дальнейшими исследованиями (по поглощению CO) было показано, что реакция (1) протекает через промежуточные стадии образования карбонилхлоридных комплексов  $Rh(III)$  и  $Rh(I)$ , причем восстановление  $Rh(III) \rightarrow Rh(I)$  имеет автокаталитический характер. В 3 N растворе HCl выделение металла наблюдалось только при  $t \geq 80^\circ C$  <sup>(2)</sup>.

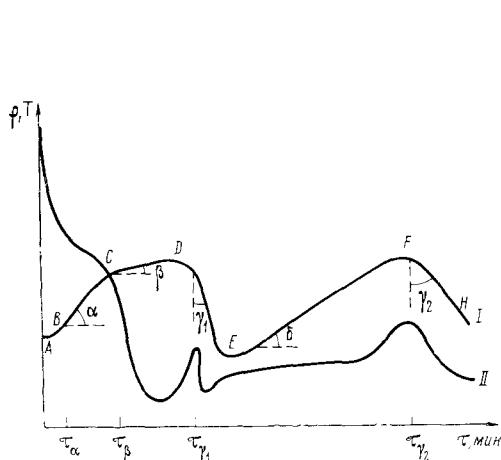


Рис. 1

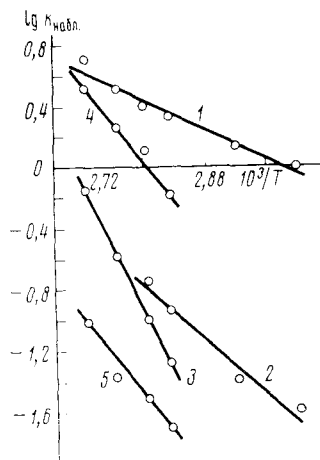


Рис. 2

Рис. 1. Характер изменения величины светопропускания (I) и электродного потенциала (II) при пропускании CO через раствор хлорида  $Rh(III)$ ;  $[HCl] = 0,1 N$ ;  $\lambda = 450 \pm 10$  нм;  $t \geq 80^\circ$

Рис. 2. Функции  $lg k_{набл} = \varphi(1/T)$  для различных стадий реакции (1): 1 -  $k_{набл} = A_{CO} \cdot \lg \alpha$ ; 2 -  $k_{набл} = A_{CO} \cdot \lg \beta$ ; 3 -  $k_{набл} = A_{CO} / \tau_{\gamma_1}$ ; 4 -  $k_{набл} = A_{CO} \cdot \lg \delta$ ; 5 -  $k_{набл} = A_{CO} / \tau_{\gamma_2}$ ;  $A_{CO}$  - отношение растворимости CO при  $60^\circ$  к растворимости при других температурах

Поскольку волюмометрический метод не позволяет выявить стадии процесса, не связанные с расходом газа, кинетика и механизм реакции (1) были изучены нами фотометрически при постоянном насыщении растворов окисью углерода. Одновременно измерялся потенциал родиевого электрода. Наблюдавшийся при карбонилировании характер изменения светопропускания и потенциала показан на рис. 1. Использовалась область спектра ( $\lambda = 450 \pm 10$  нм), в которой аквахлорокомплексы  $Rh(III)$  хорошо поглощают <sup>(3)</sup>, в то время как растворы карбонилхлорида  $Rh(I)$  имеют малую оптическую плотность. Изучена кинетика реакции (1)

в интервале температур 60–95° для 0,1 *N* раствора HCl. Значения кажущихся констант скоростей отдельных стадий процесса (1) рассчитаны по величинам тангенсов углов соответствующих участков кривой светопропускания и времени их проявления. Влияние температуры на растворимость CO учитывалось аналогично (4). Полученные таким образом для различных стадий реакции (1) функции  $k_{\text{набл}} = \varphi(1/T)$  представлены на

Т а б л и ц а 1

Энтальпии активации отдельных стадий процесса (1)

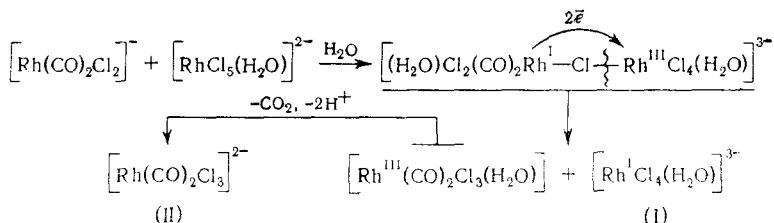
| Реакция                                                                                                                                                                      | Вид функции $k_{\text{набл}}$                                                  | $\Delta H^\ddagger$ ,<br>ккал/моль |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- \xrightarrow{\text{CO}, [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-} [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{CO}]^- + \text{H}_2\text{O}$ | $k = A_{\text{CO}}/\tau_\alpha$<br>$k = A_{\text{CO}} \cdot \text{tg } \alpha$ | 13,3<br>13,2                       |
| $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] + \text{Cl}^-$                                 | $k = A_{\text{CO}}/\tau_\beta$<br>$k = A_{\text{CO}} \cdot \text{tg } \beta$   | 19,4<br>19,2                       |
| $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \rightarrow \text{Rh}(0) + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$                                        | $k = A_{\text{CO}}/\tau_{\gamma_1}$                                            | 46,4                               |
| $\text{Rh}(0) + \text{Rh}(\text{III}) \xrightarrow{\text{CO}} * \text{Rh}(\text{II}) + \text{Rh}(\text{I})$                                                                  | $k = A_{\text{CO}} \cdot \text{tg } \delta$                                    | 26,1                               |
| $* \text{Rh}(\text{II}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Rh}(0)$                                                                                                       | $k = A_{\text{CO}}/\tau_{\gamma_2}$                                            | 25,1                               |

П р и м е ч а н и е.  $A_{\text{CO}}$  — отношение растворимости CO при 70° к растворимости при другой температуре. \* Rh (II) — гипотетический карбонилхлоридный комплекс Rh (II).

рис. 2. Увеличение  $[\text{Cl}^-]$  и  $[\text{H}^+]$  препятствует восстановлению, но даже при низких концентрациях этих компонентов (0,1 *N* раствор HCl) образование металлической фазы наблюдается лишь при  $t \geq 80^\circ$ . В области более низких температур реакция останавливается на  $\beta$ -стадии (рис. 1, кривая ABCD).

Энтальпии активации различных стадий процессов (1), рассчитанные по функциям Аррениуса, приведены в табл. 1.

Как считают (2), при карбонилировании хлорокомплексов Rh(III) автокаталитическое восстановление до Rh(I) протекает через образование двухъядерного интермедиата Rh(III) — Rh(I) с хлор-мостиковой связью, последующим переходом электронов от Rh(I) к Rh(III) и разрывом этой связи:



Комплексы (I) и (II) вновь карбонилируются до  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ .

Образование постулированной мостиковой системы Rh(III) — Cl — Rh(I) представляется сомнительным, так как известно, что кристаллический димер  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  при внесении в раствор HCl расщепляется на мономеры с разрывом хлор-мостиковой связи.

Как известно, прямое внедрение свободной молекулы CO во внутреннюю сферу октаэдрических аквахлорокомплексов Rh(III) требует высокой энергии активации. Координированная молекула окиси углерода находится в активированном состоянии и, следовательно, может выступать, как более энергичный карбонилирующий агент.

Это позволяет предположить, что образующийся карбонилхлорид Rh(I) взаимодействует с аквахлорокомплексом Rh(III) и образует интермедиат с CO-мостиком: Rh(III) — CO — Rh(I). Фотометрия изомольной

серии системы карбонилхлорид Rh(I)—хлорид Rh(III) показала (см. рис. 4), что действительно происходит образование смешанных Rh(I)—Rh(III) комплексов с соотношением 1:2 и 1:1, т. е. обе CO-группы аниона  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  могут быть мостиковыми при взаимодействии с Rh(III). В квадратно-плоскостных карбонильных комплексах Rh(I) обмен координированной молекулы CO на свободную происходит гораздо

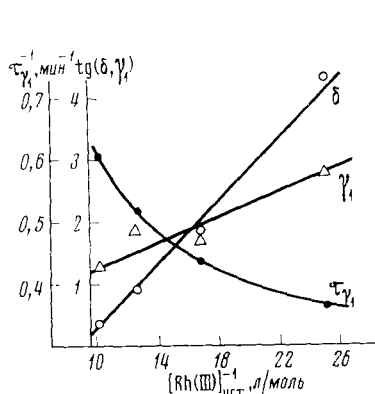


Рис. 3

Рис. 3. Влияние начальной  $[\text{Rh(III)}]$  на период индукции ( $\tau_{\gamma_1}$ ) и скорость ( $\gamma_1$ ) первичного выделения Rh и скорость его растворения ( $\delta$ )

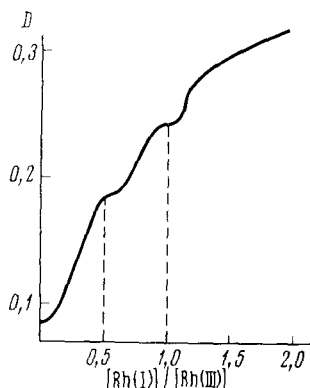


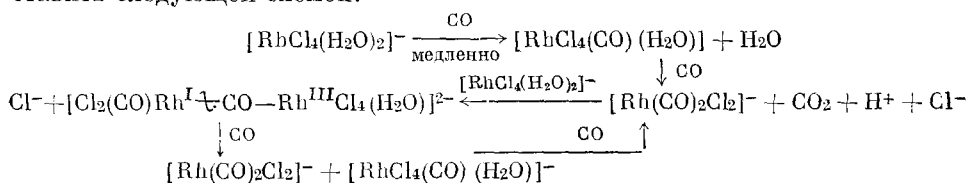
Рис. 4

Рис. 4. Изменение оптической плотности в изомолярной системе карбонилхлорид Rh(I) — хлорид Rh(III);  $[\text{Rh(I)}] + [\text{Rh(III)}] = \text{const} = 2,7 \cdot 10^{-3}$  г-ат/л;  $[\text{HCl}] = 3$  N;  $\lambda = 365$  нм

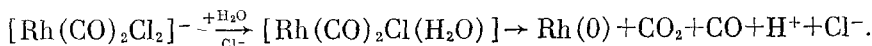
быстрее, чем в октаэдрических карбонилах Rh(III). Так, при  $25^\circ$  константа скорости реакции обмена для  $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3$  составляет  $3,4 \cdot 10^{-5}$  сек. <sup>(5)</sup>, в то время как у  $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  этот процесс протекает мгновенно <sup>(6)</sup>. Поэтому можно ожидать, что взаимодействие свободной CO с интермедиатом Rh(III)—CO—Rh(I) приведет к расщеплению связи CO—Rh(I) и образованию карбонилхлоридов Rh(III) и Rh(I):



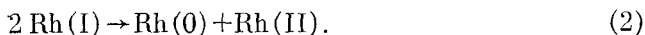
Тогда автокаталитический процесс восстановления  $\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$  можно представить следующей схемой:



Дальнейшее восстановление  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  приводит к выделению металла:

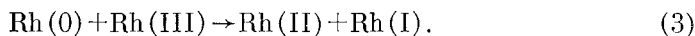


Как полагают <sup>(2)</sup>, Rh(0) образуется по реакции диспропорционирования:



Высокая энтальпия активации этой стадии ( $\Delta H^\ddagger = 46,4$  ккал/моль) общего процесса восстановления  $\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh(0)}$ , по-видимому, связана с перестройкой структуры комплекса при образовании двухъядерного интермедиата Rh(I)—Rh(I).

Мы наблюдали, что выделяющийся первоначально свободный родий (участок *DE*, рис. 1) затем растворялся, и раствор вновь становился прозрачным (участок *EH*), после чего наступало необратимое почернение раствора (участок *FH*). При этом как первичное, так и вторичное выделение металла сопровождается идентичным характером изменения потенциала: перед почернением происходит его увеличение, а в момент появления твердой фазы — резкое уменьшение (рис. 1). Энтальпия активации процесса вторичного выделения металла ( $\Delta H^\ddagger = 26,1$  ккал/моль) много меньше, чем для первичного ( $\Delta H^\ddagger = 46,4$  ккал/моль), т. е. в обоих случаях окислительно-восстановительному распаду подвергаются различные комплексы. Ранее нами было найдено <sup>(4)</sup>, что двухэлектронный процесс восстановления карбонилхлорида  $\text{Pd(II)}$  до  $\text{Pd(0)}$  имеет  $\Delta H^\ddagger = 18,3$  ккал/моль, т. е. много меньше, чем одноэлектронный процесс карбонилхлорид  $\text{Rh(I)} \rightarrow \text{Rh(0)}$ . По-видимому, внутримолекулярные перегруппировки, предшествующие окислительно-восстановительному распаду карбонилхлоридных комплексов металлов со степенью окисления, равной 2, энергетически предпочтительней, чем межмолекулярное взаимодействие, предшествующее распаду  $[\text{Rh(CO)}_2\text{Cl}_2]^-$ . Можно предположить, что вторичное выделение  $\text{Rh(0)}$  является результатом разложения некоторого карбонилхлорида  $\text{Rh(II)}$ , образование которого происходит не только по реакции (2), но и за счет взаимодействия первоначально выделяющегося  $\text{Rh(0)}$  и  $\text{Rh(III)}$ :



Окислительно-восстановительный распад гипотетического карбонилхлорида  $\text{Rh(II)}$  приводит к необратимому выделению металла:



Одновременное протекание реакций (2) и (3) вызывает уменьшение  $\text{tg } \gamma_1$  и  $\text{tg } \delta$  с ростом  $[\text{Rh(III)}]_{\text{исх}}$ , поскольку первая из них уменьшает, а вторая увеличивает светопропускание раствора. В то же время скорость первоначального восстановления  $\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh(0)}$  увеличивается с ростом  $[\text{Rh(III)}]_{\text{исх}}$  (рис. 3).

Норильский горно-металлургический  
комбинат им. А. П. Завенягина

Поступило  
8 IX 1975

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. C. Phillips, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 6, 243 (1894). <sup>2</sup> B. R. James, G. L. Rempel, J. Chem. Soc. A., № 1, 78 (1969). <sup>3</sup> В. И. Шленская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1643 (1969). <sup>4</sup> В. И. Спицын и др., ДАН, т. 219, № 2, 368 (1974). <sup>5</sup> A. T. Brault, E. M. Thorsteinson, E. M. Basolo, Inorg. Chem., v. 3, 770 (1964). <sup>6</sup> A. Wojcicki, H. B. Gray, Proc. Chem. Soc., 1960, 358.