

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

*Т.М. Буслаева, профессор, Г.М. Вольдман, профессор, Д.А. Лапшин, аспирант,
Н.М. Боднарь, старший научный сотрудник*

*кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А.Большакова
кафедра Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

Изучено взаимодействие хлорокомплексов родия(III) с формальдегидом в сульфатно-хлоридных растворах. Предложены вероятные стадии процесса восстановления, протекающего с образованием родия металлического. Прослежено влияние начальной концентрации родия, формальдегида и соляной кислоты на скорость каждой из стадий и степень извлечения ценного металла в твердую фазу.

Ключевые слова: родий, хлоридные комплексы, карбонилхлориды, восстановление, формальдегид

Способность карбонилирующих агентов, например, оксида углерода(II), муравьиной кислоты, формальдегида и др., восстанавливать платиновые металлы из растворов давно и хорошо известна [1–3]. Она применяется в аналитической и технологической практике для выделения и разделения платиновых металлов. Однако данные по кинетике и механизму осаждения платиновых металлов указанными восстановителями немногочисленны. Наиболее детально изучены реакции прямого карбонилирования водных и неводных растворов платиновых металлов оксидом углерода(II). Установлено [4, 5], что окислительно-восстановительные реакции в таких системах протекают с образованием в растворах карбонильных комплексов. Следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения по взаимодействию комплексов платиновых металлов с органическими восстановителями – муравьиной кислотой, формальдегидом – относятся в основном к солянокислым и фосфорнокислым средам [5, 6]. Данные по восстановлению платиновых металлов этими реагентами в сульфатно-хлоридных растворах отсутствуют, тогда как они имеют большую практическую значимость в связи с широким использованием указанных сред в технологии переработки платиносодержащего сырья.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей взаимодействия хлорокомплексов родия(III) с формальдегидом в сульфатно-хлоридных растворах.

В качестве исходных веществ брали соль $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$, которую синтезировали по методике, описанной в [7], и 37% – ный раствор формальдегида, соответствующий

ГОСТ 1625-89. Концентрации родия и формальдегида в растворах составляла $0.033 \div 1.333$ и $0.0012 \div 0.0097$ моль/л, соответственно, $C_{H_2SO_4} = 0.85$ М; $C_{HCl} = 0.14$ М. Исходный раствор нагревали до 100 °С и термостатировали при указанной температуре в течение заданного времени. Затем раствор охлаждали и отфильтровывали образовавшийся осадок. Маточный раствор анализировали на содержание родия и снимали его электронный спектр поглощения (ЭСП). Осадок идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа.

Анализ растворов на содержание родия проводили спектрофотометрически на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01 с использованием дихлорида олова(II) [5]. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрометре UV-Visible «Helios» в области 200 – 600 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Рентгено-спектральный микронзондовый анализ проводили на растровом электронном микроскопе CamScan MV2300 с системой энергодисперсионного анализа EDX Inca с использованием программных комплексов Vega TC и Inca Issue. Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-6 с рентгеновской трубкой БСВ 29 с кобальтовым анодом в программе «Сбор данных для дифрактометров». Идентификацию осадков производили с помощью программы «Качественный анализ» с использованием рентгенометрического определителя JCPDS, имеющего базу данных объемом 66000 карточек, и программы «База данных порошковой дифрактометрии».

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые осаждения родия раствором формальдегида. Из приведенных данных видно, что они имеют несколько перегибов, свидетельствующих о наличии, по крайней

мере, трех последовательных стадий, которые включает процесс осаждения. Первоначально содержание родия в растворе понижается, причем родий осаждается в виде аморфного осадка.

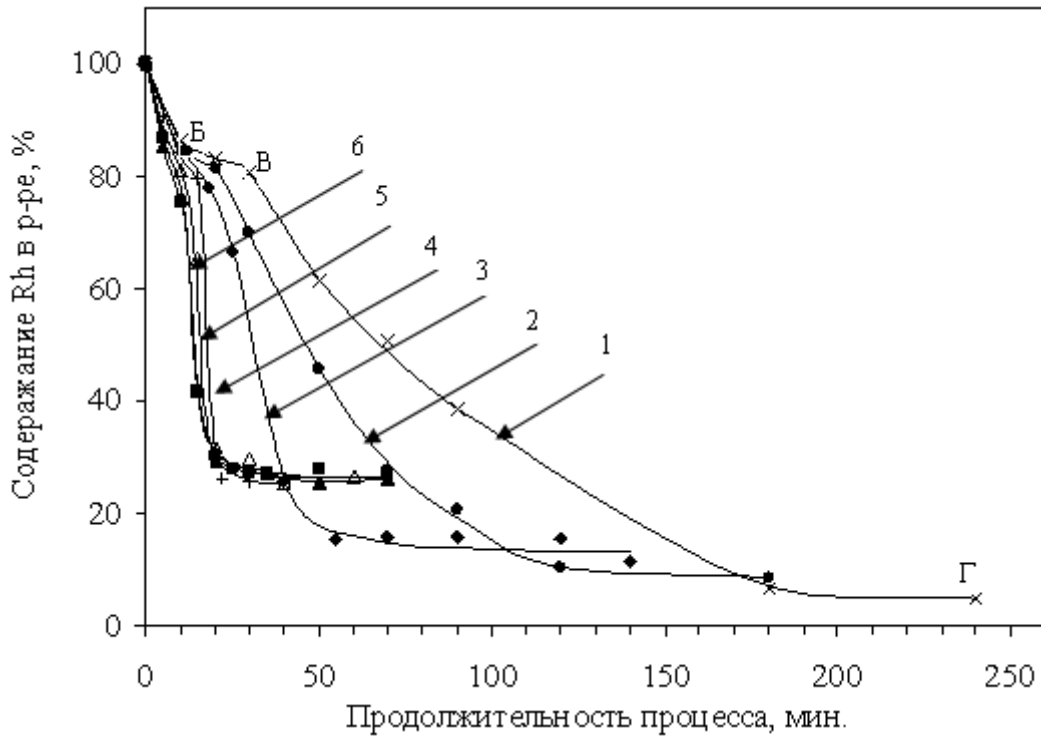


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания родия в растворе от времени выдерживания реакционной смеси при $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ и начальной концентрации формальдегида, моль/л: 0.033 (1), 0.066 (2), 0.133 (3), 0.333 (4), 0.666 (5), 1.333 (6). C_{Rh} в исходном растворе равна 0.0049 моль/л.

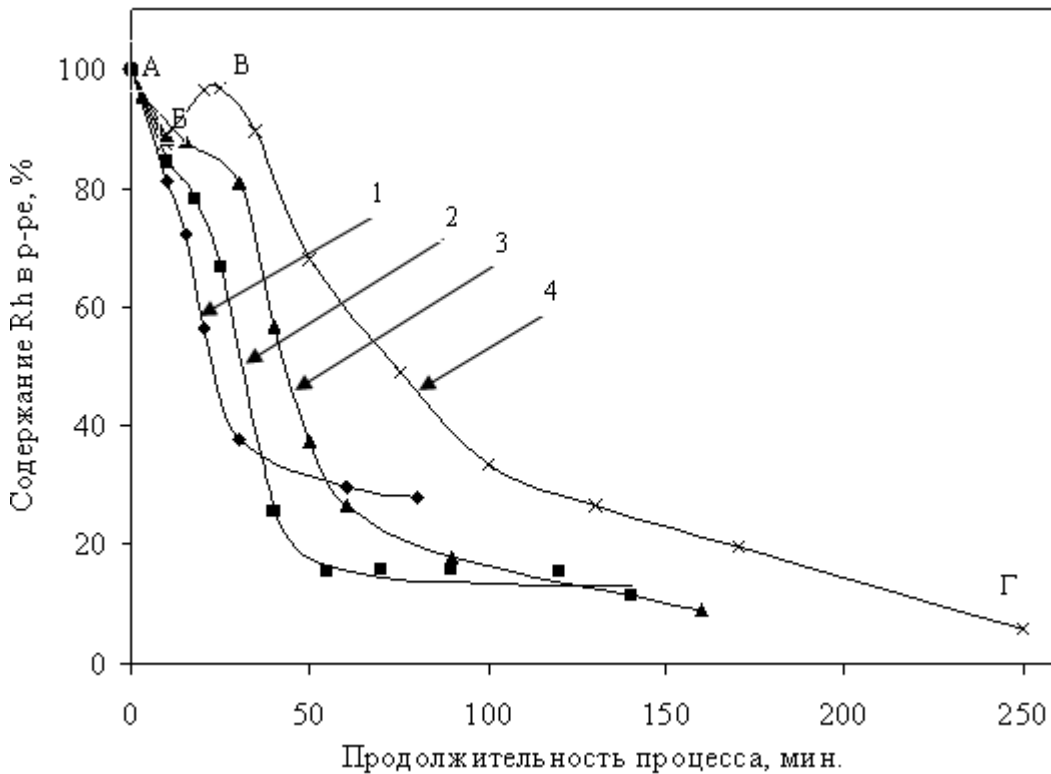
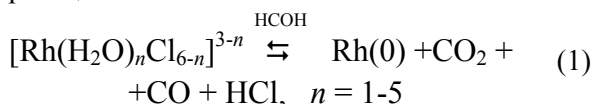


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания родия в растворе от времени выдерживания реакционной смеси при $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ и начальной концентрации родия, моль/л: 0.0097 (1), 0.0049 (2), 0.0024 (3), 0.0012 (4). Мольное соотношение $Rh : CH_2OH = 1 : 27$.

Заметим, что увеличение начальных концентраций родия и формальдегида приводит к повышению скорости осаждения (участок АБ). Затем скорость осаждения уменьшается (на кривых появляются «плечи»), причем тем заметнее, чем ниже концентрации родия и формальдегида. Следует подчеркнуть, что при минимальной из взятых концентраций родия в исходном растворе наблюдается даже увеличение его содержания в конечном (участок БВ). Возможно, отмеченный факт связан с тем, что одновременно с осаждением родия происходит его растворение за счет взаимодействия с ионами состава $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$ и образования нового растворимого соединения. В литературе [5] указывается на возможность образования интермедиата, в котором родий присутствует в степени окисления +1 и +3. По мере увеличения продолжительности процесса остаточное содержание родия в растворе монотонно понижается, происходит вторичное выделение осадка родия. Рентгенофазовый и рентгено-спектральный микрозондовый анализ полученного осадка показал, что он представляет собой металлический родий. Скорость вторичного осаждения тем выше, чем больше начальная концентрация родия и формальдегида, но увеличение концентраций одновременно приводит к росту остаточного содержания родия в растворе (участок ВГ).

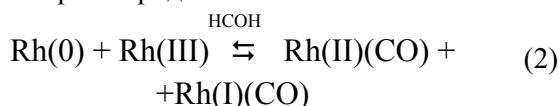
Таким образом, изменение условий осаждения (начальной концентрации родия и формальдегида) оказывает влияние на скорость протекания различных стадий процесса, а также на остаточную концентрацию родия в растворе.

Мы предположили, что на первой стадии при взаимодействии с формальдегидом хлоридного комплекса родия(III) протекает его аквазация и последующее восстановление аквахлоридных комплексов по суммарной реакции:



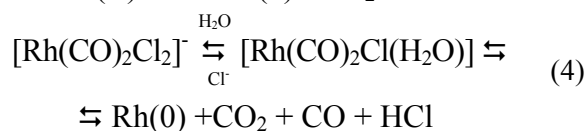
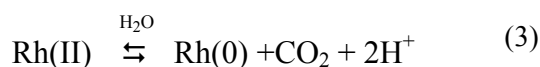
Такое предположение согласуется с литературными данными по взаимодействию RhCl_3 с CO в 3 М HCl [5].

На второй стадии протекает растворение первоначально выделившегося родия. Аналогичное явление наблюдали в [5, 6]. Там же была предложена следующая общая схема растворения родия:



По всей видимости, и в нашем случае нельзя исключать образования в растворе гипотетического карбонилхлорида $\text{Rh}(\text{II})$.

Вторичное выделение металлического родия происходит, как нам представляется, по реакциям [5]:



Взаимодействие хлоридного комплекса $\text{Rh}(\text{III})$ с формальдегидом сопровождается изменением электронных спектров поглощения растворов, причем характер изменения ЭСП во времени при различных начальных концентрациях родия и формальдегида практически одинаков.

ЭСП растворов (исходные концентрации родия и формальдегида равны, соответственно, 0.0097 моль/л и 0.266 моль/л) изображены на рис. 3. В спектре исходного раствора (рис. 3, спектр 1) присутствуют две полосы поглощения: при $\lambda_1 = 400$ нм ($\epsilon_1 = 85$), $\lambda_2 = 505$ нм ($\epsilon_2 = 82$), отвечающие, согласно литературным данным [8], комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. В УФ области присутствует широкая (210 – 270 нм) полоса поглощения, характерная для формальдегида. Во времени происходит смещение полос поглощения, характерных для комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, в более коротковолновую область. ЭСП раствора, полученного через 10 мин взаимодействия реагентов при $t = 100$ °С (рис. 3, спектр 2), характеризуется полосами поглощения при $\lambda_1 = 371$ нм ($\epsilon = 93$) и $\lambda_2 = 478$ нм ($\epsilon = 85$), указывающими на образование комплекса состава *факт* $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ [8]. Через 20 мин интенсивность полос, отвечающих аквахлорокомплексам родия(III), уменьшается (рис. 3, спектр 3, 4). Одновременно в УФ области наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения формальдегида и появление новых полос поглощения при 262 нм и 325 нм, интенсивность которых во времени возрастает. Значение коэффициента экстинкции для этих полос достигает максимальных значений ($\epsilon_1 = 5600$, $\epsilon_2 = 2800$) через ~80 мин. При этом полосы поглощения, характерные для аквахлорокомплексов родия(III), в ЭСП отсутствуют (рис. 3, спектры 5, 6). Интересно, что одновременно с исчезновением полос аквахлорокомплексов родия(III), заканчивалось осаждение родия.

ЭСП конечных растворов во всех опытах практически не различаются, они характеризуется полосами поглощения при $\lambda_1 =$

262 нм ($\epsilon_1 \sim 5500 - 6000$) и $\lambda_2 = 324$ нм ($\epsilon_2 \sim 2700 - 3100$). Из сопоставления с литературными данными [5, 9] можно сделать вывод, что, по всей вероятности, одной из химических форм, находящихся в растворе, является комплекс родия(I) состава $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, который был получен авторами [5] путем карбонилирования хлорокомплексов родия(III)

оксидом углерода(II) (ЭСП: $\lambda_1 = 262$ нм ($\epsilon_1 = 6400$), $\lambda_2 = 324$ нм ($\epsilon_2 = 3300$)). Более низкие значения ϵ для соответствующих полос поглощения в спектрах полученных нами растворов говорят о том, что, вероятно, наряду с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, в растворе могут присутствовать и другие химические формы родия.

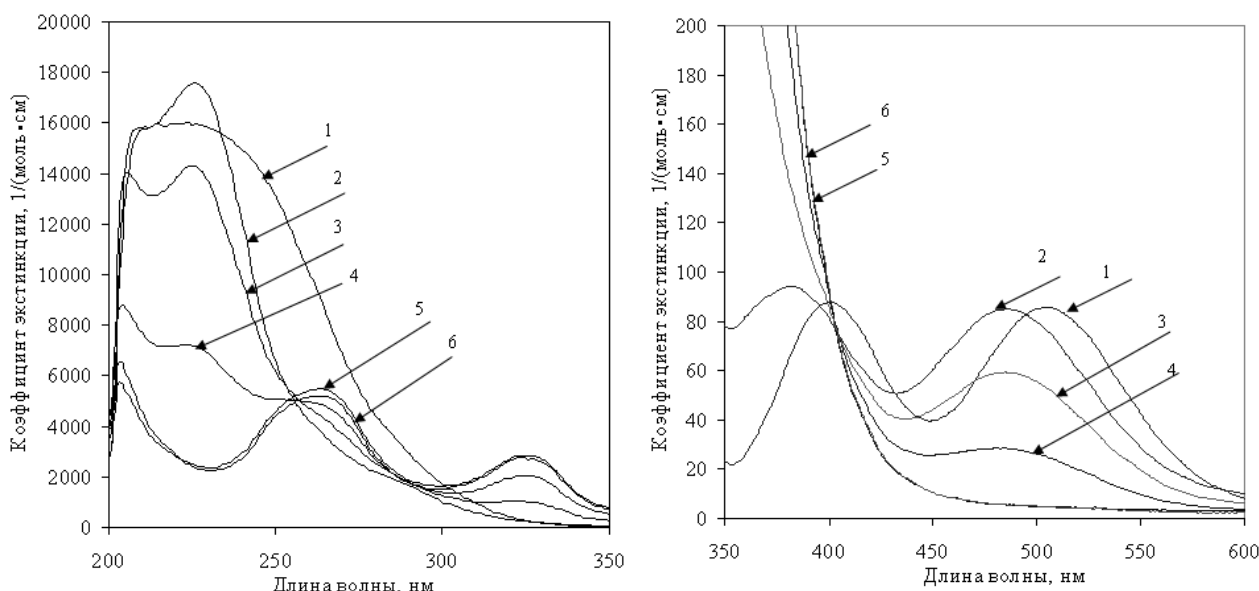


Рис. 3. ЭСП растворов, образующихся при взаимодействии $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ с формальдегидом в течение 0 мин (1), 10 мин (2), 20 мин (3), 30 мин (4), 60 мин (5), 80 мин (6) выдерживания при $t = 100$ °С. Исходная концентрация Rh 0.0097 моль/л, формальдегида – 0.266 моль/л.

Уменьшение степени осаждения родия при увеличении его исходной концентрации в растворе, по нашему мнению, связано с накоплением в растворе соляной кислоты, повышение концентрации которой, в соответствии с уравнением (4), должно приводить к смещению равновесия влево – в сторону исходного комплекса. Для проверки этого вывода мы изучили влияние содержания соляной кислоты на степень извлечения родия в осадок. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения родия от концентрации HCl ($C_{\text{Rh нач}} = 0.49$ моль/л, $C_{\text{HCl нач}} = 1.333$ моль/л, $t = 100$ °С, $\tau = 2$ ч).

Концентрация HCl, М	Степень извлечения Rh в осадок, %
0.14	88.4
0.22	84.6
0.44	52.1
0.88	26.8
1.76	4.43

Действительно, при увеличении начальной концентрации соляной кислоты степень извлечения родия в осадок снижается.

ЭСП растворов с различным содержанием HCl отвечают комплексу родия(I) –

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$. Таким образом, с увеличением концентрации HCl действительно наблюдается смещение равновесия в сторону комплекса $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$.

Количество соляной кислоты, образующейся по реакции (4) одновременно с выделением родия, тем больше, чем больше количество выделившегося осадка. Следовательно, при различных начальных концентрациях родия, но равной степени извлечения Rh, масса металла, выделившегося из раствора, и, соответственно, количество образовавшейся HCl будет тем больше, чем выше начальная концентрация родия. Это и объясняет снижение извлечения ценного компонента в осадок по мере увеличения его начальной концентрации.

По всей видимости, увеличение начальной концентрации формальдегида стабилизирует комплекс $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, так как создает большой избыток карбонилирующего реагента, также являющегося продуктом реакции (4).

Показано, что в результате взаимодействия формальдегида с хлорокомплексами родия(III) в сульфатно-хлоридных растворах происходит осаждение металлического родия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бимиш, Ф. Е. Аналитическая химия благородных металлов. Ч .1. / Ф. Е. Бимиш. – М. : Мир, 1969. – 296 с.
2. Патент № 2002130412/15 Россия, МПК C01 G55/00. Способ выделения платиновых металлов / К. А. Плеханов [и др.] – № 2238244; заявлено 12.11.2002; опубл. 10.06.2004.
3. Патент № 98116865/02 Россия, МПК C22 B11/00, C22 B3/46. Способ получения металлического порошка платины / Н. И. Антипов, А. В. Тарасов – № 2136770; заявлено 03.09.1998; опубл. 10.09.1999.
4. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург [и др.] – М. : Наука, 1972. – 614 с.
5. Спицын, В.И. Карбонильные комплексы платиновых металлов / В. И. Спицын, В. И. Федосеев. – М. : Наука, 1980. – 200 с.
6. Патрушев, В. В. Гидрометаллургия платиновых металлов в фосфорнокислых средах / В. В. Патрушев, И. И. Смирнов, П. Г. Шулаков. – Красноярск : Гротеск, 2003. – 169 с.
7. Федоров, И. А. Родий / И. А. Федоров. – М. : Наука, 1966. – 276 с.
8. Буслаева, Т. М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий / Т. М. Буслаева, С. А. Симанова // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 151–161.
9. Photochemistry of bis-(chloro(dicarbonyl)rhodium) in low temperature frozen gas matrices at 12 K and in Nujol mulls at 77 K: infrared and electronic spectroscopic evidence for retention of the bis-(chloro(dicarbonyl)rhodium) bridging unit but photoejection of terminal carbonyl ligands / J. T. Bays [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 1998 – Vol. 554, – P. 71–85.