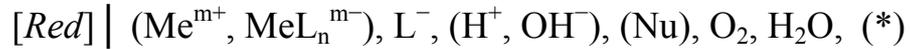


## ТРИГГЕРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ «ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫЙ СОРБЕНТ – КОМПЛЕКС БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛЛА»

**Ю.А. Тарасенко, А.А. Каленюк, В.Е. Клименко, В.С. Куць**

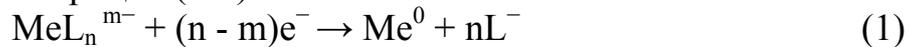
*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164*

Восстановительные сорбенты, например, активированные активные угли (АУ) и полимерные гидриды кремния – полигидридсилоксаны (ПГС), являются эффективными поглотителями благородных металлов (БМ) из растворов. При исследовании закономерностей взаимодействия восстановительных сорбентов с растворами соединений БМ мы столкнулись с необычным поведением таких систем, связанным с возможностью протекания в них различных окислительно-восстановительных процессов [1]. В докладе рассмотрены сорбционные системы:



где  $[Red]$  – восстановительный сорбент – АУ ( $[C(O)]$ ) или ПГС ( $[≡Si-H]$ ),  $Me^{m+}$ ,  $MeL_n^{m-}$  – простые или комплексные ионы БМ,  $L^{m-}$  – анионы (комплексообразователи),  $Nu$  – нуклеофильный агент,  $O_2$  – растворенный в электролите кислород.

В системах (\*) протекание реакций восстановления ионов БМ – восстановительная сорбция (ВС):



термодинамически возможно, поскольку потенциалы поверхности АУ и ПГС расположены отрицательнее потенциалов БМ в водных растворах ( $\Delta\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_{ПГС, АУ} > 0$ ). Источником электронов для реакции (1) служат процессы окисления (коррозии) углеродной матрицы и гидролитического отщепления от ПГС гидрид-иона под действием нуклеофила (например,  $F^-$ ):

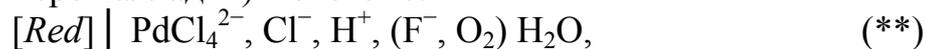


Кроме того, БМ в присутствии комплексообразователя, сильной кислоты/щелочи, а также кислорода могут окисляться и переходить в раствор в виде комплексных соединений:

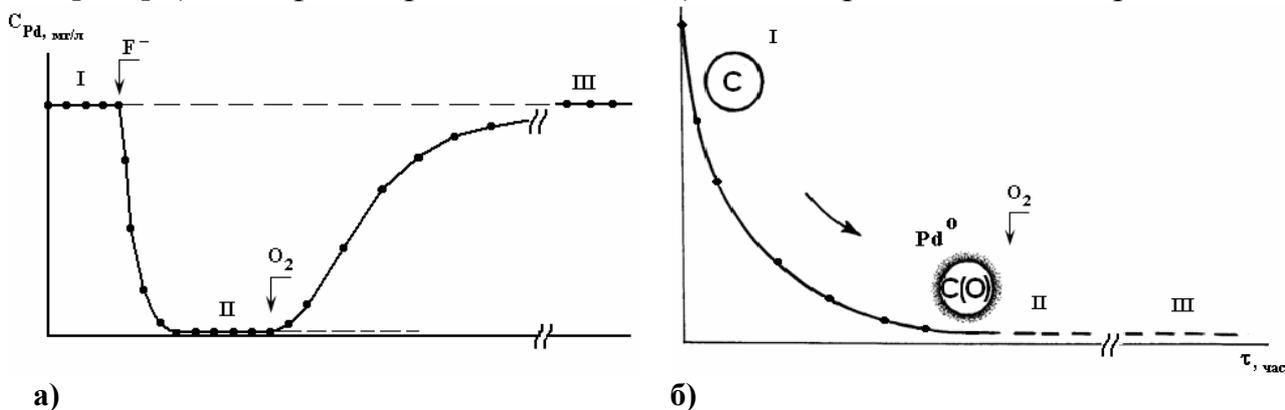


Следует учитывать, что ПГС является гидрофобным материалом и использование его в качестве сорбента требует предварительной лиофилизации, а также для активирования Si-H-связи необходимо введение в раствор нуклеофила. Поскольку ПГС является диэлектриком, а АУ – полупроводником, поэтому процессы в системах «ПГС – раствор соли БМ» имеют химическую, а в системах «АУ – раствор соли БМ» – электрохимическую природу [2]. Кроме того, АУ в растворах ведет себя как материал с распределенными параметрами, где кислород принимает непосредственное участие в окислительно-восстановительных процессах.

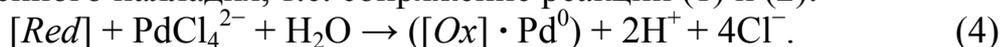
На рисунке (а, б) представлено изменение во времени концентрации ионов БМ (на примере палладия) в системе:



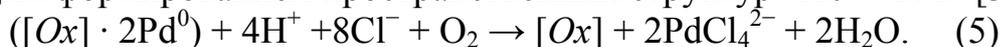
где  $[Red]$  а) – лиофилизированный ПГС, б) – активированный АУ марки СКН.



В начальной стадии процесса ВС (участок I) концентрация  $PdCl_4^{2-}$  в растворе уменьшается и на поверхности сорбента происходит фиксирование восстановленного палладия, т.е. сопряжение реакций (1) и (2):



Когда процесс (4) заканчивается, наступает устойчивое состояние системы (участок II). При контакте палладированного сорбента с азрированной средой, палладий практически полностью переходит в раствор по реакции (3) (в случае ПГС) а в осадке ( $[Ox]$ ) остается высокодисперсный кремнезем. В системе с АУ происходит растворение палладия и диффузия его ионов внутрь гранул с последующим формированием пространственных структур «АУ – БМ» [3]:



Так, реакция (5) приводит к итоговому устойчивому состоянию (участок III).

В результате рассматриваемые системы работают как своеобразные адсорбционные триггеры: а) – химические, б) – электрохимические. Регулятором устойчивых состояний систем является наличие или отсутствие  $Nu$  ( $F^-$ ) и растворенного в электролите кислорода. Нуклеофильный агент работает как “запускающий фактор”, а растворенный кислород – как “переключатель” устойчивых состояний.

Реализующийся таким образом процесс ВС является основой глубокого и селективного извлечения БМ из растворов применительно к задачам гидрометаллургии БМ, получения нанесенных катализаторов, приготовления высокодисперсных порошков (черней) БМ, формирования наноструктур БМ на развитой поверхности кремнеземистых и углеродных матриц.

1. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A. Intern. Sci. Conf. “Precious metals” (Kosice, Slovakia – 1995), P. 240 – 244.
2. Тарасенко Ю.А. и др. Поверхность. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 87 – 107.
3. Тарасенко Ю.А. и др. Вісник Харківського національного університету – 2009. – № 870. – Хімія. – Вип. 17 (40). – С. 226 – 239.