

АДСОРБЦИОННАЯ СИСТЕМА «ПОЛИГИДРИДСИЛОКСАН – БЛАГОРОДНЫЙ МЕТАЛЛ» КАК ТРИГГЕР

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

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Показано, что системы с восстановительной сорбцией «полигидридсилоксан – раствор соединения благородного металла», в которых протекают различные окислительно-восстановительные и гидролитические процессы, функционируют как своеобразные «адсорбционно-химические триггеры». Регуляторами устойчивых состояний – восстановления ионов благородных металлов на развитой поверхности сорбента, а также растворения осажденной металлической фазы и/или кремнеземной основы – являются внешние факторы (лиофилизация поверхности полигидридсилоксана, каталитическое действие нуклеофильных агентов, контакт системы с атмосферой). Проведенный анализ поведения таких систем служит основой разработки алгоритмов управления протекающими в них процессами.

Введение

Под триггером (T) в импульсной технике обычно понимают устройство, обладающее двумя (реже многими) устойчивыми стационарными состояниями и возможностью под действием внешнего управляющего сигнала (импульса) переходить из одного состояния в другое [1]. В цифровой электронике T играет роль автомата, способного выполнять арифметические (0/1) и логические (да/нет) операции [2].

В действительности понятие T является гораздо более глубоким и содержательным. Так, триггерные (или спусковые) механизмы высвобождения энергии в различных системах проявляются при взаимодействии их составных частей [3]. Важно, что воздействия могут быть не только энергетическими, но и управляющими: слабое по энергетике воздействие может запускать более мощный процесс. Однако возможность “срабатывания” соответствующих механизмов и реализации конкретных путей зависит от условий, складывающихся в отдельных подсистемах, и специфики взаимодействий между ними. Физика [3], химия [4] и биология [5] изобилуют примерами подобных, так называемых диссипативных структур, которые часто именуют «триггерными средами» [6].

Некоторые адсорбционные системы иногда проявляют себя нестандартно. Так, в наших работах было показано, что на основе систем «активный уголь – раствор соединения благородного металла» реализуется «адсорбционно-электрохимический триггер» [7], позволяющий управлять процессами извлечения благородных металлов (БМ) из растворов [8] и формировать пространственные структуры в системах «активный уголь-БМ» [9].

Полигидридсилоксан (ПГС) также является эффективным поглотителем БМ из минерализованных растворов [10]. При исследовании взаимодействия ПГС с водными растворами соединений БМ [11] мы столкнулись с тем, что в системах «восстановительный сорбент – раствор соединения БМ» сорбция в ряде случаев сопровождается не только восстановлением ионов электроположительных металлов из растворов их комплексов на развитой поверхности сорбента до металлического состояния, но и возможным растворением уже осажденного металла или основы

сорбента [12]. То есть, такие системы работают как «адсорбционно-химические триггеры» [13].

Это позволило предложить и развить концепцию восстановительной сорбции (ВС) – самопроизвольного восстановления ионов электроположительных металлов в ходе их сорбции на поверхности активных углей и ПГС [14]. Особенности поведения систем «восстановительный сорбент – БМ» были положены в основу разработки методов глубокого и селективного извлечения БМ из растворов сложного солевого состава применительно к задачам гидрометаллургии, получения нанесенных и порошковых катализаторов, а также формирования различных структур (нано)частиц БМ в объеме и на поверхности неорганических матриц.

В настоящей работе рассмотрены адсорбционные системы:



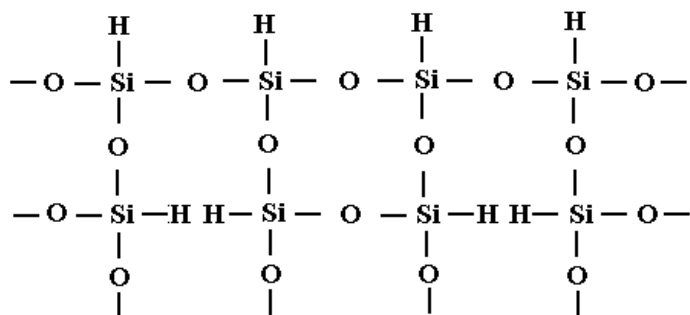
где $[\equiv\text{Si-H}]$ – ПГС, MeL_n^{m-} – простые или комплексные ионы БМ (Ag^+ , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} , Hg^{2+} , HgCl_4^{2-} и др.), L^- – анионы Cl^- , NO_3^- и др., H^+ – кислая среда, Nu^- – нуклеофильные агенты (F^- , OH^-), O_2 – растворенный в электролите кислород, и особенности их поведения в связи с:

- возможностью реализации различных типов устойчивых состояний;
- разработкой алгоритмов управления протекающими процессами;
- применением для решения прикладных задач.

Составные части адсорбционной системы (*)

Система (*) является гетерогенной: в ней твердый восстановительный сорбент – ПГС контактирует с водным раствором электролита, содержащим комплекс БМ и другие компоненты.

Полигидридсилоксан [15-17]. Полигидридсилоксан (ПГС) – твердый полимер, образованный пространственно-сшитой силсесквиоксановой сеткой. Этот полисилоксановый материал имеет глобулярное строение; скелет его составлен из тесно контактирующих между собой практически сферических частиц. Химическое строение поверхности ПГС можно представить схемой:

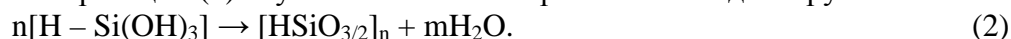


где каждый атом кремния связан с атомом водорода. Химический состав ПГС соответствует брутто-формуле $[\text{HSiO}_{3/2}]_n$; он не растворяется и не набухает в воде и органических растворителях.

Обычно ПГС получают при кислотном гидролизе трифункциональных этоксипроизводных кремния [15], например триэтоксисилана:



Образующийся по реакции (1) неустойчивый силантриол поликонденсируется по схеме:



В зависимости от условий синтеза образцы ПГС можно приготовить в виде ксерогелей [18] или высокодисперсных порошков [19].

Ксерогель ПГС [18] представляет собой твердый пористый стекловидный материал с удельной поверхностью $S_{уд}$ (по БЭТ) до $600 \text{ м}^2/\text{г}$ и сорбционным объемом пор V_s $0,6 - 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Тонкодисперсный порошок ПГС [19] – частицы с размером $0,5-50 \text{ мкм}$, $S_{уд} \sim 180-220 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_s \sim 1,2-1,4 \text{ см}^3/\text{г}$. Содержание водорода в различных образцах ПГС $400-450 \text{ мл/г}$ (при н.у.)

Находящиеся на поверхности ПГС группы $\equiv\text{Si-H}$, не склонные к образованию H-связей [17], обуславливают его отчетливо выраженную и устойчивую *гидрофобность*. Гидрофобная природа поверхности ПГС проявляется при адсорбции веществ как из паровой фазы, так и из растворов. Благодаря отсутствию (или малой доле) центров специфической адсорбции воды ПГС обладает высокой поглотительной способностью по отношению к парам углеводородов [20]; вместе с тем материал может длительное время (месяцы) находиться в атмосфере насыщенного водяного пара без изменения химического состава и адсорбционных свойств [15].

При прокаливании ПГС в окислительных условиях силоксановые цепи перестраиваются, при этом происходит, с одной стороны, потеря водорода, а с другой – гидрофилизация поверхности за счет образования групп Si-OH вместо Si-H [21]. Получающийся после термоокислительной деструкции продукт по химическому составу и адсорбционным свойствам соответствует силикагелю [15, 17].

О *гидролитической устойчивости* ПГС (наличие в полимере связей Si-H и Si-O) необходимо отметить следующее. Силаны в воде гидролизуются, а при наличии щелочи реакция вообще идет очень быстро с образованием растворимого силиката и выделением водорода. Взаимодействие силанов с водой – окислительно-восстановительный процесс диспропорционирования, в котором восстановителем является водород силана, а окислителем – водород воды [22]. Кремнезем в обычных условиях практически нерастворим в воде и стоек по отношению к минеральным кислотам (кроме плавиковой). В щелочах (натриевой и калиевой) он растворяется с образованием «жидких стекол» [23]. Поскольку атом Si в гидридах имеет несколько меньшее сродство к электрону ($0,60 \text{ эВ}$), чем атом H ($0,76 \text{ эВ}$), то на кремнии сосредоточен некоторый положительный, а на водороде, соответственно – отрицательный заряд ($\equiv\text{Si}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$) [24]. На присутствие в составе ПГС гидридного водорода указывают и полосы поглощения в его ИК-спектре при 850 и 2260 см^{-1} , отвечающие деформационным и валентным колебаниям групп Si-H [25]. Эта особенность гидридов кремния (в том числе и ПГС) обуславливает их *восстановительные свойства* за счет возможности гетеролитического расщепления связи Si-H с образованием гидрид-иона [26].

Благородные металлы. Определению благородного (электроположительного) металла формально соответствуют элементы подгруппы меди (Cu, Ag, Au), ртуть (Hg) и металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) Периодической системы Д.И. Менделеева, благодаря их устойчивости к химическим воздействиям, особенно в компактном состоянии. Все они характеризуются высокими значениями потенциалов ионизации, поэтому в электрохимическом ряду напряжений при стандартных условиях располагаются справа от (условно принятого за нуль) потенциала водородного электрода [27].

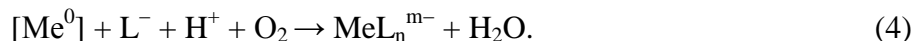
В реальных условиях (нестандартные температуры или концентрации, наличие в системе комплексообразователей, использование неводных растворителей) потенциалы БМ могут отличаться от стандартных значений. Так, при образовании комплексных ионов порядок расположения металлов в электрохимическом ряду напряжений

существенно изменяется, что обычно характеризуется константами нестойкости их комплексов. Поэтому ряды напряжений металлов в различных комплексообразующих системах [28] или в неводных средах [29] существенно отличаются от последовательности, составленной в стандартной шкале. Так, подбором подходящих комплексонов можно изменять равновесные потенциалы БМ в широких пределах, иногда переводя их даже в разряд “неблагородных” [28].

Ионы БМ склонны к восстановлению до металлического состояния по схеме



или (в зависимости от типа металла и анионного состава систем) до растворимых или нерастворимых соединений промежуточных степеней окисления [30]. Необходимо учитывать также, что, несмотря на сравнительно высокую устойчивость к окислению, БМ могут окисляться и переходить в раствор в виде различных комплексных соединений. Так, БМ при наличии в растворе комплексообразователей (L^-), сильной кислоты или щелочи, а также окислителя (например, кислорода) могут переходить в раствор в виде комплексных ионов [31] по схеме



Наибольшая реакционная способность характерна для БМ в свежесаженном состоянии и особенно “черней” БМ. Так, палладий в высокодисперсном состоянии (в силу особенностей поведения системы $\langle \text{Pd}^0 | \text{H}_2 \rangle$) способен частично растворяться в соляной кислоте, даже не содержащей окислителя [32].

Другие компоненты растворов. Гидрометаллургия золота и серебра построена преимущественно на щелочной цианидной технологии [33], тогда как гидрометаллургия платиновых металлов использует кислые хлоридные, сульфатные и нитратные среды [34]. Поскольку ПГС неустойчив в щелочных средах, основными рабочими растворами в наших исследованиях были кислые хлориды и нитраты БМ (MeL_n^{m-} , L^- , H^+ , H_2O); в качестве фоновых электролитов применялись соли щелочных металлов и вводились различные нуклеофильные агенты (ионы OH^- и F^-). Для дополнительной минерализации раствора использовали обычно сопутствующие в технологии БМ добавки ионов цветных металлов (например, Ni^{2+}). Особое внимание уделялось наличию (или отсутствию) в рабочих системах растворенного кислорода: проводилось тщательное обескислороживание системы (*) или же “напукс” его в раствор.

Процессы, протекающие в системе (*)

Наличие в составе ПГС атомов водорода при каждом атоме кремния придает этому материалу гидрофобные свойства. Гидрофобная природа его поверхности проявляется в образовании в водных растворах поверхностно-неактивных веществ несмачиваемых суспензий ПГС. Поэтому взаимодействие ПГС с водными растворами электролитов возможно лишь после предварительной лиофилизации его пропиткой различными кислородсодержащими органическими растворителями (спирты, кетоны и др.).

Систему (*) можно разделить на подсистемы, поведение которых позволяет оценить вклады каждой из них (табл. 1).

Таблица 1. Составные части системы (*)

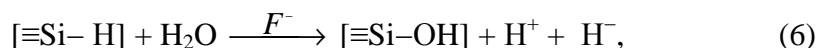
Подсистема	Обозначение
$[\equiv\text{Si}-\text{H}] L^-, \text{H}^+, (\text{OH}^-, \text{F}^-), \text{H}_2\text{O}$	А
$[\equiv\text{Si}-\text{H}] (\text{MeL}_n^{m-}, \text{O}_2), L^-, \text{H}^+, (\text{F}^-), \text{H}_2\text{O}$	Б
$[\equiv\text{Si}-\text{OH} \cdot \text{Me}^0] L^-, \text{H}^+, (\text{OH}^-, \text{O}_2), \text{H}_2\text{O}$	В

Подсистема А характеризует гидролитическую устойчивость ПГС $[\equiv\text{Si}-\text{H}]$ в присутствии нуклеофильных реагентов (OH^- , F^-). Подсистема Б определяет восстановительную способность ПГС в кислых средах по отношению к ионам различных БМ (в зависимости от природы металла и анионного состава системы) или к растворенному в электролите кислороду. Подсистема В характеризует поведение металлизированных силикагелей в присутствии щелочи или растворенного в электролите кислорода.

Подсистема А. При действии на ПГС агента с высокой нуклеофильной активностью (OH^-) происходит количественное расщепление связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{H}$ с образованием растворимого силиката (“жидкого стекла”) и выделение газообразного водорода по суммарной схеме [35]



Взаимодействие нуклеофильного агента с несколько меньшей активностью (F^-) с ПГС в водной среде протекает по двухстадийной схеме [35, 36]. Вначале происходит “атака” поверхности ПГС нуклеофильным реагентом с гетеролитическим расщеплением связи $\text{Si}-\text{H}$ и выделением гидрид-иона. Затем возникшая неустойчивая связь $\text{Si}-\text{F}$ под действием воды разрывается; при этом образуется гидратированный кремнезем, происходит подкисление среды и удаление нуклеофила. Суммарно этот процесс передается общей схемой [35]



где F^- – играет роль катализатора.

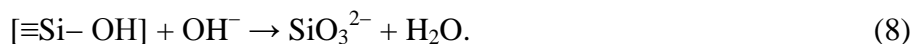
Образующийся ион H^- может служить восстановителем многих веществ, находящихся в растворах (ионы БМ, растворенный кислород, другие окислители). При отсутствии же в растворе деполяризаторов происходит рекомбинация образующихся по реакции (6) ионов $\text{H}^+ + \text{H}^-$ с выделением молекулярного водорода [15]:



Закономерности гидролитического разложения ПГС водой в присутствии нуклеофильных реагентов (OH^- , F^-) – процессы (5–7) – мы изучали методом газовой вольмометрии. На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые выделения из ПГС водорода, снятые при 293 К и различных рН раствора (а), а также рассчитанные скорости взаимодействия ПГС с водой при различной кислотности среды, но с постоянным содержанием (100 мг/л) ионов F^- (б).

Из полученных данных следует ряд важных результатов. Так, в нейтральных и кислых средах ПГС гидролитически весьма устойчив: в интервале рН 7 – 3 водород не выделяется – взаимодействие с водой отсутствует. Однако в более щелочных и кислых средах (рН > 8 и рН < 2) скорость процесса (5) становится заметной. Начиная с рН > 9, скорость выделения водорода резко возрастает: за время ~ 5 мин происходит практически полное разложение ПГС (рис. 1 а). При введении в растворы ионов F^- картина не изменяется, лишь скорость гидролитического разложения ПГС (6, 7) становится ощутимой и в кислых средах (рис. 1 б).

Отметим, что полученный график напоминает зависимость растворимости аморфного кремнезема от рН [23]. Обычно повышенную растворимость кремнезема в кислых средах в присутствии ионов F^- объясняют превращением $\text{Si}(\text{OH})_4$ в SiF_6^{2-} , а также части поверхностных групп $\text{Si}-\text{OH}$ кремнезема в $\text{Si}-\text{F}$; резкое увеличение растворимости кремнезема при рН > 9 происходит за счет увеличения количества силикатных ионов, а также поверхностных ионизированных групп $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ [36]:



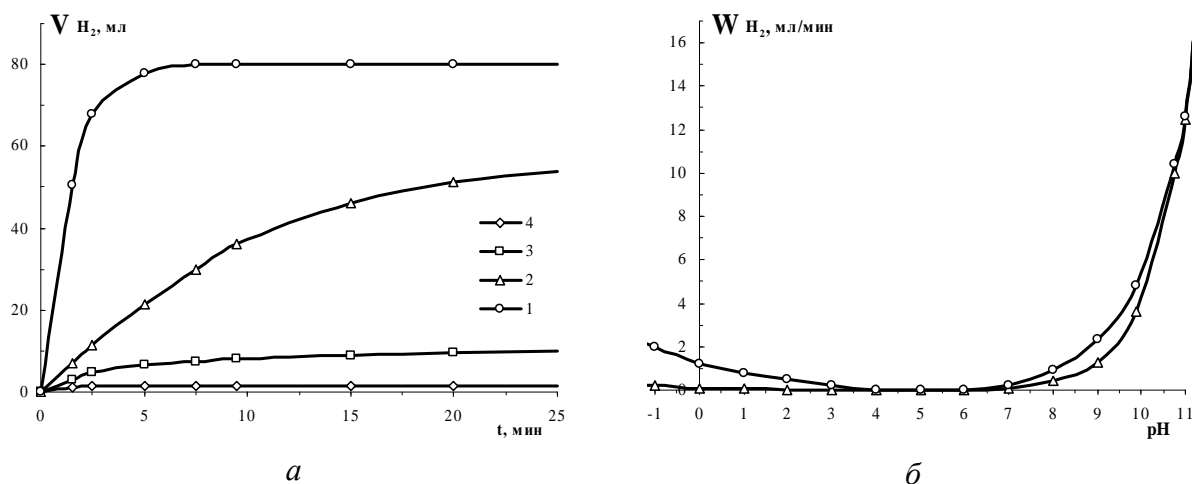


Рис. 1. Гидролитическая устойчивость ПГС: *a* – кинетические кривые выделения водорода при различных pH среды (1 – 10,5; 2 – 9,0; 3 – 8,5; 4 – 8,0); *б* – скорость взаимодействия ПГС с водой при различных pH (Δ) и в присутствии ионов F^- (\circ).

Было установлено также, что на гидролитическую устойчивость ПГС оказывают влияние ионы переходных (в том числе и благородных) металлов раствора. Наибольшей каталитической активностью среди БМ в рекомбинации ионов H^+ и H^- (7) обладают комплексы иридия и осмия. Схожая ситуация наблюдается при восстановлении ионов БМ борогидридом натрия [37]: газообразный водород выделяется вследствие параллельно протекающего каталитического гидролиза ионов BH_4^- под действием соединений БМ, находящихся в промежуточных степенях восстановления.

Отметим, что гидролиз ПГС (5) – (6) необратим, а выделение водорода (7) является побочным процессом при восстановительной сорбции БМ.

Подсистема Б. Наличие связи Si–H обуславливает восстановительную способность гидридов кремния. Так, на дисилоксене $(SiH_3)_2O$ происходит восстановление ионов меди до металла [38]; на восстановительную способность гидридных производных кремния в отношении ионов ряда металлов указывается в [26]. При использовании жидких мономерных (хлорсиланы) или олигомерных (полиорганогидридсилоксанов) материалов происходит восстановительное соосаждение: восстановление ионов БМ до металлического состояния осуществляется одновременно с их соосаждением с кремнеземистой основой – гидратированным диоксидом кремния [39]. В системах с твердыми полимерными гидридами кремния, в частности с ПГС, взаимодействие ионов БМ протекает таким образом, что восстановленный металл не диспергируется в объеме раствора, а фиксируется на поверхности и в порах адсорбента, т.е. реализуется процесс ВС [40].

Восстановление окислителей (ионов БМ и растворенного в электролите кислорода) на ПГС термодинамически возможно, поскольку их потенциалы положительнее потенциала гидридной системы:

$$\Delta\varphi = \varphi_{ox} - \varphi_{ПГС} > 0. \quad (9)$$

На рис. 2 представлена шкала рабочих потенциалов в системах (*), где заштрихованные прямоугольники соответствуют интервалам изменения потенциалов кислородного ($OH^- | O_2$) и гидридного ($H^+ | H^-$) электродов в зависимости от pH среды, а область 0 – 1 В – электродным потенциалам БМ.

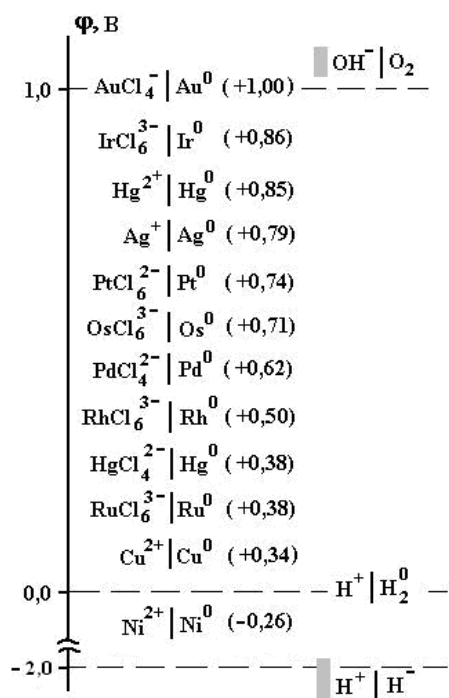


Рис. 2. Рабочие потенциалы в системах (*).

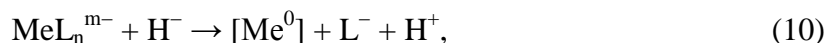
На представленной шкале рабочий потенциал гидридной системы лежит в области ниже $-2,0$ В по водороду. Это указывает на термодинамическую возможность (9) восстановления с помощью ПГС ионов электроположительных металлов, в первую очередь БМ, а также растворенного в электролите кислорода и даже ионов некоторых электроотрицательных металлов (например Ni^{2+}).

Исследования показали [10, 11, 26], что в достаточно кислых средах на ПГС легко восстанавливаются до металла ионы Ag^+ , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , PtCl_4^{2-} , Hg^{2+} , HgCl_4^{2-} . Хлоридные анионные комплексы RhCl_6^{3-} и RuCl_6^{3-} восстанавливаются на ПГС до металлического состояния в умеренно кислых средах. Аналогичные комплексы иридия и осмия (IrCl_6^{3-} и OsCl_6^{3-}) относятся к группе кинетически и электрохимически инертных [30], поэтому они восстанавливаются лишь с образованием ионов промежуточных степеней окисления, которые остаются в растворе. Восстановление ионов Cu^{2+} до металлического состояния происходит в слабокислых средах, а электроотрицательного Ni^{2+} – частично и только в нейтральных средах [26].

На механизм взаимодействия ионов БМ с ПГС влияет тип металла и анионный состав системы. Так, ионы Cu^{2+} в сульфатной среде восстанавливаются до $[\text{Cu}^0]$, тогда как в хлоридной – с образованием нерастворимого CuCl (по аналогии с восстановлением ионов меди на активных углях [41]).

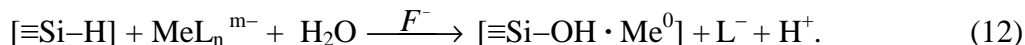
Подсистема Б характеризует также взаимодействие ПГС с кислородом, растворенным в электролите. Это предполагает передачу электронов от ПГС на молекулу кислорода, что приводит к восстановлению кислорода и получению гидратированного кремнезема.

Подчеркнем, что источником электронов для обоих восстановительных процессов в подсистеме Б служат гидрид-ионы:



Отметим, что ПГС восстанавливает в растворах и другие сильные окислители (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), потенциалы которых положительнее потенциала кислородного электрода (рис. 2).

Таким образом, в ходе процесса ВС ионы БМ (в катионной или анионной формах) восстанавливаются на развитой поверхности ПГС до металлического состояния по схеме



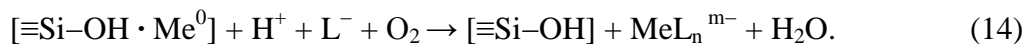
При таком (основном) процессе (12) происходит образование металлизированного силикагеля, повышение концентрации в рабочем растворе свободных ионов лиганда и подкисление среды. В условиях контакта системы (*) с атмосферой параллельно происходит восстановление с помощью ПГС растворенного в электролите кислорода (11) – побочная для процесса ВС реакция.

Подсистема В. “Судьба” образующегося по схеме (12) металлизированного силикагеля зависит от состава того раствора, в котором он находится, или среды, в которую погружается. Так, в обескислороженной кислой среде (даже в присутствии комплексообразователя L^-) он сохраняется в неизменном состоянии. При добавлении в раствор щелочи кремнеземистая основа растворяется по схеме



В твердой фазе после этого остается мелкодисперсный порошок БМ (“черни”).

После приведения подсистемы В в контакт с воздухом (в присутствии кислоты и комплексообразователя) с поверхности гидратированного кремнезема происходит растворение металла по схеме



В осадке при этом остается мелкодисперсный кремнезем.

Возможен еще один вариант, когда в подсистему В одновременно (или последовательно) вводят щелочь и кислород. Тогда процесс проходит по суммарной схеме



В результате вся система (*) становится гомогенной.

Триггерное поведение системы (*)

На основании полученных результатов можно представить общую картину развития процессов в системе (*). Для этого на рис. 3 представлена схема изменения во времени концентрации ионов БМ в растворе обескислороженной системы (*) при последовательном введении в нее ионов F^- или OH^- и O_2 [12].

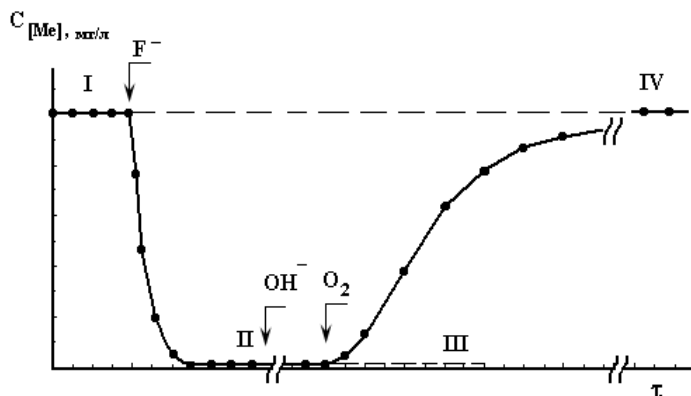


Рис. 3. Схема триггерного поведения систем типа (*).

При внесении лиофилизированного образца ПГС (ксерогеля или порошка) в обескислороженный кислый раствор, содержащий соединение БМ, взаимодействия в

системе не наблюдается. На этом (начальном) этапе процесса, т.е. при отсутствии в системе нуклеофильного агента и кислорода, концентрация ионов металла в растворе остается практически постоянной – процесс (12) не идет (линейный участок I). Такое состояние является устойчивым и может сохраняться длительное время.

При введении в произвольный момент времени в систему нуклеофильного агента (F^-) концентрация ионов БМ в растворе быстро уменьшается; если раствор окрашен, то он при этом светлеет. Уже через небольшой промежуток времени (десятки минут) после начала процесса на внешней поверхности частиц ПГС наблюдается образование кристаллитов металла: происходит сорбция и самопроизвольное восстановление ионов БМ на развитой поверхности ПГС до металлического состояния; поверхность сорбента (ранее светлая) темнеет, в результате чего образуется металлизированный кремнезем (12).

Характер формирующихся осадков напоминает состояние металлов при их химическом осаждении на различные носители. Частицы БМ оказываются достаточно прочно сцепленными с поверхностью сорбента. Представленная картина характеризует собственно процесс восстановительной сорбции БМ на поверхности ПГС. Когда кинетический процесс (12) завершается, возникает второе устойчивое состояние системы (участок II), которое также может сохраняться длительное время. При избытке в системе восстановительного сорбента (ПГС) происходит практически полное извлечение БМ из раствора (достигаются “сливные” концентрации, штриховая линия II – III), а избыток ПГС продолжает разлагаться с выделением водорода (6) – (7).

Далее процессы в системе могут проходить по нескольким различным маршрутам. Так, если в устойчивом состоянии (участок II) на обескислороженную систему подействовать достаточно концентрированной натриевой щелочью, происходит “разрушение” металлизированного кремнезема (13) – растворение кремнеземистой основы с образованием “жидкого стекла” и отделением высокодисперсного порошка БМ (“черни”). В результате возникает новое устойчивое состояние (участок III); металл при этом в раствор не переходит (штриховая линия).

При длительном нахождении металлизированных частиц сорбента в растворе электролита, в который производится “напуск” воздуха, или же при погружении их в аэрированный кислый раствор, металл окисляется, и в конце концов полностью исчезает с поверхности носителя, возвращаясь в раствор в ионной форме по схеме (14), а в осадке остаются светлые мелкодисперсные частицы гидратированного кремнезема. Схема (14) соответствует кинетическому процессу (восходящая ветвь кривой), приводящему к еще одному устойчивому состоянию системы (участок IV), в котором металл (в ионной форме) снова полностью оказывается в растворе.

Наконец, возможно еще одно устойчивое состояние: если в систему одновременно (или последовательно) ввести щелочь и кислород, то происходит сопряжение процессов (13) и (14) – растворение как металла, так и кремнеземистой основы сорбента, при котором система становится гомогенной (15) – участок IV.

Таким образом система (*) работает как своеобразный несимметричный «адсорбционно-химический триггер» [13]. Регуляторами его устойчивых состояний является наличие/отсутствие в системе ионов F^- или OH^- и O_2 . При этом нуклеофильный агент (ион F^-) работает как фактор, “запускающий” процессы в системе, а щелочь и растворенный в электролите кислород действуют как “переключатели” ее устойчивых состояний.

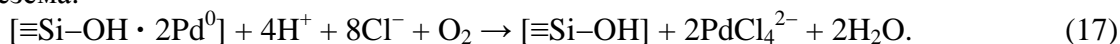
Примеры действия систем типа (*)

Для иллюстрации полученных закономерностей рассмотрим процессы в системах (*) с участием ионов палладия и ртути.

Система $[\equiv\text{Si-H}] | \text{PdCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}^+, (\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{O}_2, \text{Ni}^{2+}), \text{H}_2\text{O}$ [10, 11, 42].
 Взаимодействие ионов PdCl_4^{2-} в аэрированной солянокислой среде с лиофилизированным ПГС, собственно процесс ВС (12), в присутствии ионов F^- можно представить следующей реакцией:



При этом в системе будут проходить также побочные процессы: восстановление гидрид-ионом растворенного в электролите кислорода (11), гидролитическое разложение ПГС с выделением водорода (6), (7) и окисление палладия с поверхности гидратированного кремнезема:



Как следует из рис. 4, изотермы имеют большую крутизну начальных участков: процесс ВС (16) характеризуется высокой полнотой и селективностью. Так, при извлечении палладия из солянокислого раствора с исходной концентрацией металла 100 мг/л и $\text{pH} \sim 1$ остаточное содержание его ионов в растворе после сорбции не превышает 0,1 мг/л. Опыты, проведенные в системе, когда для минерализации в рабочий раствор добавляли NiCl_2 (20 г/л), показали, что это практически не влияет на показатели извлечения палладия. Кроме того, в осаженом на сорбенте палладии (при низких величинах pH среды) никель практически не обнаруживается.

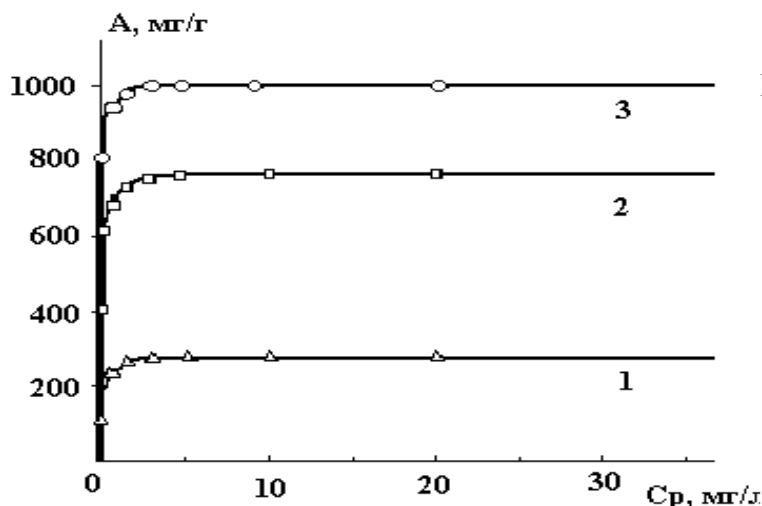


Рис. 4. Изотермы сорбции PdCl_4^{2-} на образцах ПГС с различным содержанием гидридного водорода, мл/г: (1 – 110, 2 – 80, 3 – 450).

Из рис. 4 следует также, что емкость ПГС по палладию пропорциональна количеству групп H^- восстановителя. Теоретическое количество извлекаемого палладия по реакции (16) при использовании партии ПГС с содержанием гидридного водорода ~ 450 м/г (при н.у.) должно составлять ~ 2 г/г сорбента, однако указанные побочные реакции снижают выход по металлу: фактическая степень извлечения палладия не превышает ~ 50 %.

На рис. 5 представлены кривые изменения концентрации ионов палладия в растворах от времени при различном содержании в них соляной кислоты, а также в присутствии (или в отсутствие) нуклеофильных реагентов и кислорода. Было установлено, что без добавки в раствор ионов F^- выделение палладия по реакции (16) при обычных температурах не происходит (штриховая прямая 4). При отсутствии в системе кислорода (но введении ионов F^-) концентрация ионов палладия уменьшается в ходе процесса (16) практически до нуля (начальный участок кривой 1 и далее – штриховая линия 5).

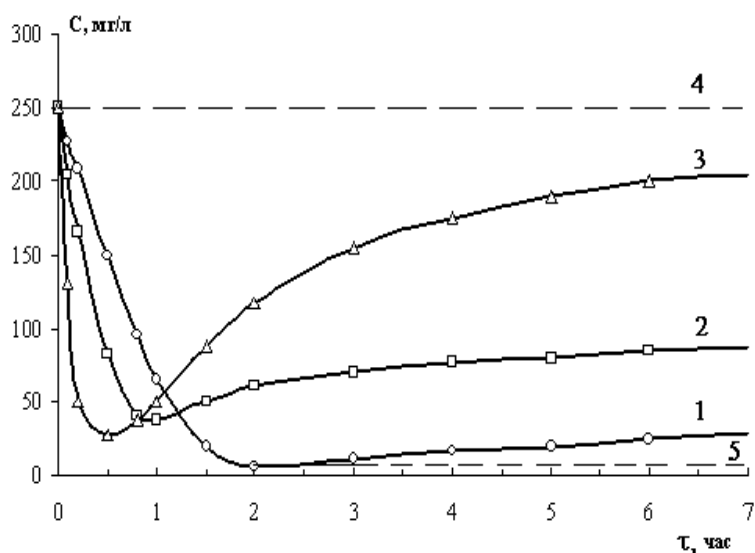


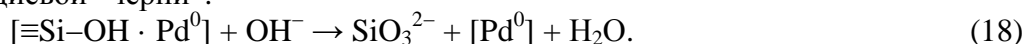
Рис. 5. Влияние кислотности среды и содержания фторида натрия на кинетику изменения концентрации палладия в аэрированных солянокислых растворах в присутствии ПГС: 1 – 0,02 М, 2 – 0,1 М, 3 – 2,0 М HCl, содержание NaF – 0,2 г/л, 4 – без NaF; 0,1 М HCl.

Присутствие в системе кислорода существенно изменяет картину процесса (кривые 1 – 3): концентрация ионов палладия в растворе вначале резко уменьшается, достигая минимума, а затем вновь начинает возрастать. Наличие почти линейных участков на зависимостях “концентрация палладия в растворе – время” на начальных стадиях процесса свидетельствует, что скорость процесса (16) в условиях эксперимента практически не зависит от концентрации в растворе ионов PdCl_4^{2-} . Она определяется, в основном, скоростью каталитического образования гидрид-ионов при введении в систему ионов F^- (6).

Растворение восстановленного металла с поверхности гидратированного кремнезема под действием кислорода (17) отражают восходящие ветви кинетических кривых 1 – 3 (рис. 5). Нужно отметить, что влияние концентрации соляной кислоты в системе сказывается как на скорости выделения палладия, так и на скорости его растворения. Однако, если в 0,1 и 2 М растворах HCl отношение скоростей осаждения (16) и растворения (17) остается примерно постоянным, то в 0,02 М HCl оно возрастает в 4 раза (в основном за счет уменьшения скорости растворения металла).

Таким образом, подтверждается триггерное поведение системы с палладием. Необходимым условием “запуска” реакции (16) является введение в систему ионов F^- , а присутствие в кислом растворе комплексообразователя (ионов Cl^-) и кислорода – обязательное условие растворения металлической фазы (17). В конечном итоге весь палладий растворяется с поверхности сорбента и возвращается в раствор. Если же исключить действие окислителя (изоляция системы от контакта с атмосферой), то растворение металла не происходит (рис. 5, кривая 1 и штриховая прямая 5).

При добавлении в систему натриевой щелочи может быть реализован процесс (13) растворения кремнеземистой основы с образованием высокодисперсной палладиевой “черни”:



Системы $[\equiv\text{Si}-\text{H}]|\text{Hg}^{2+}, \text{NO}_3^-, \text{H}^+, (\text{F}^-, \text{O}_2), \text{H}_2\text{O}$ и $[\equiv\text{Si}-\text{H}]|\text{HgCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}^+, (\text{F}^-, \text{O}_2), \text{H}_2\text{O}$ [25, 43, 44]. Форма нахождения ртути в растворе в виде катиона Hg^{2+} или анионного комплекса HgCl_4^{2-} оказывает существенное влияние не только на скорость и количественные показатели сорбции, но также и на состав конечных продуктов [23, 43].

Как следует из рис. 6 изотермы сорбции характеризуются большой крутизной начальных участков: это означает, что при малых концентрациях ртути в растворе происходит практически полное ее извлечение.

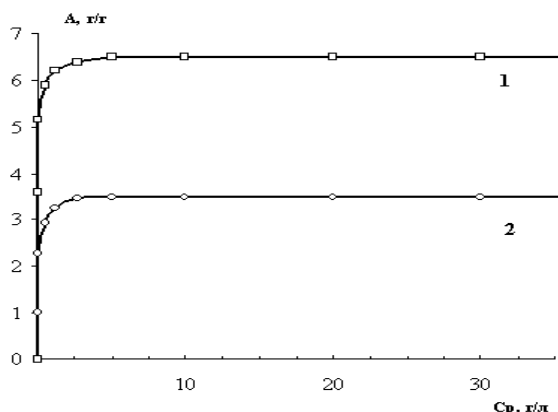
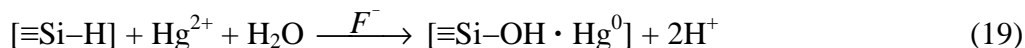
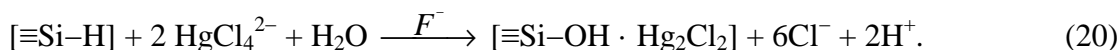


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов ртути на ПГС в солянокислой (1) и азотнокислой (2) средах.

В азотнокислой среде максимальная сорбция составляет ~ 3,5 г ртути на 1 г ПГС, а в солянокислых растворах – превышает 6 г/г. Полученные данные (вместе с результатами химического анализа продуктов) показывают, что ВС ионов ртути на ПГС протекает в азотнокислых растворах по реакции



с удерживанием металлической ртути на поверхности сорбента, а восстановление ионов HgCl_4^{2-} идет с образованием и фиксацией ее на поверхности сорбента в виде каломели:



Было изучено [44] действие различных факторов (содержание ртути, фторид- и хлорид-ионов, кислотности среды, температуры ведения процесса, соотношения твердой и жидкой фаз) на кинетику извлечения ртути из разбавленных растворов порошком ПГС одной дисперсности. На рис. 7 представлено влияние каждого из изучаемых факторов на скорость ($W = -d[\text{Hg}^{2+}]/d\tau$) извлечения ртути из растворов.

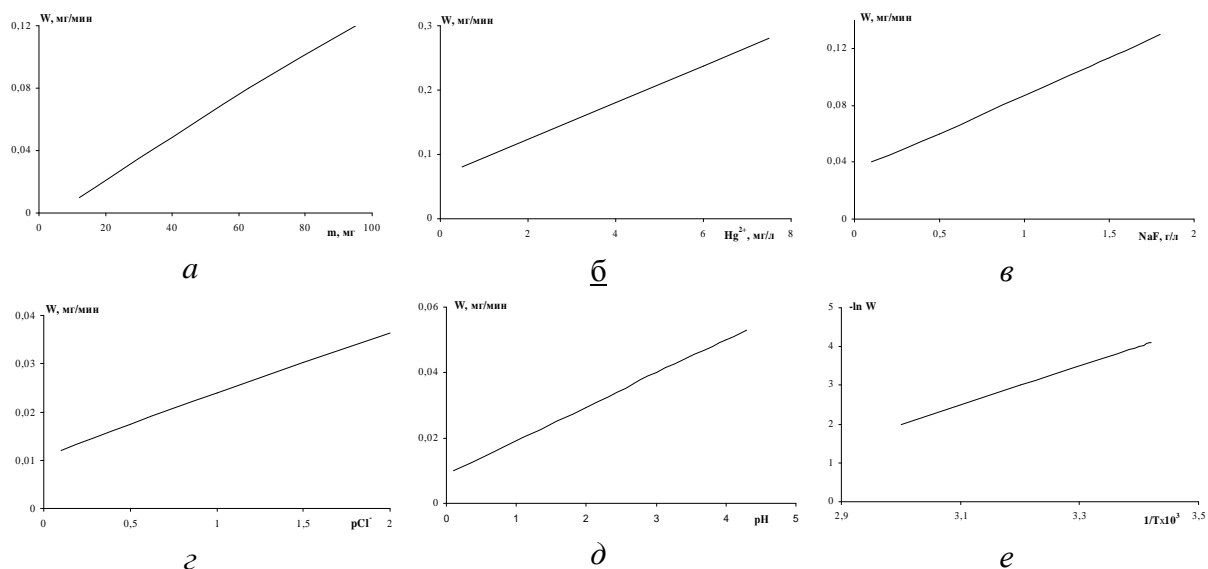


Рис. 7. Влияние различных факторов на кинетику извлечения ртути из растворов на ПГС: *a* – масса сорбента, *б* – исходная концентрация ртути, *в* – концентрация фторида натрия, *г* – концентрация хлорида натрия, *д* – pH среды, *е* – температура.

Обработка начальных участков экспериментальных зависимостей “ $[\text{Hg}^{2+}] - \tau$ ”, полученных при варьировании каждого из оказывающих влияние факторов (*a* – *д*), показала, что частные порядки процесса по $[\equiv\text{Si}-\text{H}]$, $[\text{Hg}^{2+}]$ и $[\text{NaF}]$ близки к единице;

скорость процесса ВС линейно зависит от pCl^- и pH. Из температурной зависимости скорости (ϵ) рассчитанная энергия активации E_a составляет 33,2 кДж/моль.

Полученные данные позволяют записать формальное кинетическое уравнение ВС ртути на ПГС [44]

$$W = k_{эф}[\equiv Si-H] \cdot [Hg^{2+}] \cdot [NaF] \cdot f(pCl^-; pH), \quad (21)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости гетерогенного процесса (20), зависящая от температуры и учитывающая размерные свойства частиц сорбента (его поверхность и дисперсность).

Из рис. 7 и выражения (21) видна роль факторов, определяющих скорость и полноту выделения ртути из растворов. Так, с увеличением количества ПГС растет поверхность и число доступных групп $\equiv Si-H$ для восстановления ионов ртути. Кроме того, скорость процесса пропорциональна количеству катализатора F^- . В результате повышения концентрации хлорид-ионов и кислотности среды уменьшается скорость процесса (20) и снижается полнота извлечения ртути.

Прикладные аспекты применения ПГС

Нами разработан оригинальный способ получения порошков ПГС [19] эмульсионной поликонденсацией силантриола, образующегося при кислотном гидролизе триэтоксисилана (1), (2). Он обеспечивает получение тонкодисперсного порошка ПГС, обладающего высокой восстановительной способностью и улучшенными кинетическими характеристиками при поглощении БМ (по сравнению с ксерогелевой формой).

Извлечение благородных металлов из промышленных растворов.

С использованием ПГС разработан ряд способов извлечения БМ (платиноидов и ртути) из промышленных сред. В табл. 2 представлены результаты извлечения платиновых металлов из растворов гидрометаллургического передела [34], а в табл. 3 – результаты утилизации ртути из концентрированных растворов, анолита и сточных вод хлорного производства [45, 46].

Таблица 2. Извлечение платиноидов из хлоридных растворов, моделирующих гидрометаллургические составы рабочих и промывных смесей (pH ~ 1, фон ~ 30 г/л NaCl) на ПГС [10, 11, 42, 47]

Металлы	Рабочий раствор, г/л		Промывной раствор, г/л	
	исх.	равн.	исх.	равн.
Pd	0,2	0,003	0,010	0,002
Pt	0,2	0,011	0,025	сл.
Rh	1,0	сл.	0,050	сл.
Ru	1,0	0,007	0,050	сл.

Таблица 3. Извлечение ртути из технологических сред (pH 3 – 4) хлорного производства на ПГС [48–51]

Технологическая среда	Состав раствора	Емкость, $\Gamma_{Hg}/\Gamma_{ПГС}$	Очистка раствора
концентраты	Hg – 10 г/л, NaCl – 100 г/л	6	> 99,9 %
анолит	Hg – 5 мг/л, NaCl – 260 г/л	> 0,1	< 0,1 мг/л
сточные воды	Hg – 10 мг/л, NaCl – 25 г/л	> 0,15	~ 0,005 мг/л

Показано, что ПГС способен избирательно и с высокой полнотой извлекать БМ как из концентрированных, так и из разбавленных растворов. Процессам извлечения не препятствуют высокие фоновые концентрации неблагородных примесей. Они

характеризуются достижением сливных концентраций БМ и предельно допустимых концентраций ртути в сточных водах и высокой емкостью ПГС по извлекаемым металлам.

Приготовление нанесенных и порошковых катализаторов гидрирования. ПГС с осажденными на их поверхности БМ представляют собой практически готовые к использованию нанесенные каталитические системы [52]. После растворения и отделения кремнеземной основы остаются высокодисперсные порошковые катализаторы БМ (“черни”).

Нами также разработан способ получения высокодисперсной палладиевой черни (ПЧ) с повышенной каталитической активностью [53]. В его основе лежит восстановление ионов палладия высокодисперсным порошком ПГС при обработке солянокислого раствора PdCl_2 порошком с дисперсностью частиц 1–50 мкм при температуре 50–80 °С в течение 4–5 ч. Выщелачивание кремнеземистой основы 5 %-ным раствором NaOH приводит к образованию высокодисперсной ПЧ.

При обработке с помощью ПГС растворов, содержащих несколько БМ, оказывается возможным образование дисперсных частиц их твердых растворов. Так, были получены образцы “Pt – Pd”- и “Pt – Rh”-катализаторов в широком интервале гомогенности, причем составы бинарных твердых растворов определяются соотношением БМ в исходных растворах.

Заключение

Системы «полигидридсилоксан – благородный металл» функционируют как своеобразные «адсорбционно-химические триггеры». Регуляторами устойчивых состояний таких адсорбционных систем служат наличие или отсутствие в них нуклеофильных реагентов и кислорода. При этом нуклеофил (ион F^-) запускает процесс, а щелочь и растворенный в электролите кислород переключают ее устойчивые состояния.

Реализующиеся в таких системах процессы являются основой глубокого и селективного извлечения БМ из растворов сложного солевого состава применительно к задачам гидрометаллургии, получения нанесенных на кремнеземистую основу катализаторов, приготовления высокодисперсных порошков (“черней”) БМ, формирования (нано)структур БМ в поверхностном слое кремнеземистых матриц.

Литература

1. Ицхоки Я. С., Овчинников Н.И. Импульсные и цифровые устройства. – Москва: Энергоиздат, 1972. – 256 с.
2. Угрюмов Е.П. Элементы и узлы ЭЦВМ. – Москва: Высш. шк., 1976. – 230 с.
3. Черногор Л.Ф. О нелинейности в природе и науке. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2008. – 528 с.
4. Кудрявцев И.К. Химические нестабильности. – Москва: Изд. Моск. ун-та, 1987. – 254 с.
5. Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернявский Д.С. Математическое моделирование в биофизике. – Москва: Наука, 1975. – 343 с.
6. Диссипативные структуры в триггерных средах / Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Повещенко Ю.А., Попов Ю.П., Самарский А.А. // Дифференц. уравнения – 1981. – Т. 17, № 10. – С. 1875–1885.
7. Тарасенко Ю.А., Евтушенко Н.Е., Клименко В.Е., Куць В.С., Лапко В.Ф., Лысенко А.А. Адсорбционно-электрохимический триггер // Всеукр. конф. “Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів”. – Київ – 2008. – С. 22–23.

8. Тарасенко Ю.А., Каленюк А.А., Клименко В.Е., Куць В.С. Электрохимические процессы в системах «активный уголь – раствор соединения благородного металла» // Поверхность. – 2009. – Вып. 1 (16). – С. 87–108.
9. Адсорбционно-электрохимическое формирование пространственных структур в системе «активный уголь – благородный металл». / Тарасенко Ю.А., Каленюк А.А., Клименко В.Е., Куць В.С. // Вісн. Харків. ун-та. Хімія.– 2009. – № 870, – Вип. 17 (40). – С. 226–239.
10. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Трихлеб В.А. и др. Гидридполисилоксан – восстановительный сорбент для извлечения электроположительных металлов и получения катализаторов // В сб. “Химия и технология неорганических сорбентов”. – Тез. докл. XIII семинара. – Минск. – 1991. – С. 67.
11. Багреев А.А., Тарасенко Ю.А., Дударенко В.А. и др. Восстановление ионов платиновых металлов гидридами кремния // В кн. “XIV Всесоюзн. Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов”. – Тез. докл. – Т. III. Технология и анализ. – Новосибирск. – 1989. С. 13.
12. Тарасенко Ю.А., Каленюк А.А., Клименко В.Е., Куць В.С. Триггерное поведение систем «восстановительный сорбент – комплекс благородного металла» // Материалы XIV Всерос. симп. “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”. – Москва – Клязьма – 2010. – С. 91-92.
13. Tarasenko Yu. A., Kaleniuk G.O., Klymenko V. E., Kuts V.S. Adsorption – Chemical Trigger / Intern. Symp. devoted to the 80th anniversary of Academician O.O. Chuiko. “Modern Problems of Surface Chemistry and Physics”. – Kyiv – Ukraine. – 2010. – P. 253–254.
14. Reductive sorption methods for noble metals extraction from solutions. Tarasenko Yu. A., Bagreev A.A., Reznik G.V., Strelko V.V. / Intern. Symp. (conference) “Hydrometallurgy’ 94”. Cambridge. England. – 1994. – P. 517–526.
15. Будкевич Г.Б. Синтез и свойства кремнийорганических адсорбентов (ксерогелей гидрид- и этилполисилоксанов): Автореф. дис... канд. хим. наук / Киев, 1968. – 16 с.
16. Слинякова И.Б. Физико-химические основы синтеза и формирования пористой структуры кремнийорганических сорбентов: Автореф дис... докт. хим. наук / Киев, 1972. – 44 с.
17. Khavryuchenko V.D., Natkaniec I., Tarasenko Yo.O. Characterization of sol-gel-derived polyhydridosiloxane pre-ceramic polymer // Materials Chem. Phys. – 2008. – V. 108. – P. 24–28.
18. А.С. № 215884 (СССР) Способ получения ксерогеля гидридполисилоксана / Будкевич Г.Б., Слинякова И.Б., Неймарк И.Е. (от 11.04.1968). Бюлл. изобр. № 14.
19. А. С. № 269023 (СССР) Способ получения гидридполисилоксана. Тарасенко Ю.А., Трихлеб В.А., Стрелко В.В. и др. (от 01. 02.1988).
20. Слинякова И.Б., Будкевич Г.Б. Адсорбция жирных кислот из водных растворов на гидрофобных гидрид- и метилполисилоксанах // Укр. хим. журн. – 1967. – Т. 33, № 2. – С. 157–161.
21. Термоокислительная деструкция ксерогеля гидридполисилоксана. Будкевич Г.Б., Слинякова И.Б., Неймарк И.Е., Жигайло Я.В. / Укр. хим. журн. – 1971. – Т. 37, № 5. – С. 429–433.
22. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовских В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Педагог. преса, 2002. Ч. I – 518 с., Ч. II – 794 с.
23. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с., Ч. 2. – 712 с.

24. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. – Москва: Мир, 1966. – 426 с.
25. Адсорбент для извлечения ртути из промышленных растворов. Будкевич Г.Б., Сиренко И.И., Тарасенко Ю.А., Шека И.А // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 47, № 10. – С. 2217–2220.
26. Будкевич Г.Б., Слиякова И.Б., Неймарк И.Е. Гели кремнийорганических соединений. 5. – Восстановительные свойства ксерогеля гидридполисилоксана // Коллоид. журн. – 1966. – Т. 38, № 1. – С. 21–26.
27. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – Київ: Либідь, 1993. – 544 с.
28. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – Москва: Химия, 1988. – 400 с.
29. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Ленинград: Химия, 1973. – 376 с.
30. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. – Ленинград: Химия, 1985. – 206 с.
31. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. – Москва: Мир . 1990. – 272 с.
32. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – Москва: Наука, 1972. – 614 с.
33. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. – Москва: Metallurgia, 1991. – 416 с.
34. Сорокин В.Г. Состояние и перспективы применения сорбции в гидрометаллургии платиновых металлов. Обзорная информация. Производство редких металлов. – Москва: Изд-во ин-та «Цветометинфармации» – 1978. – 54 с.
35. Стрелко В.В., Каниболоцкий В.А. Классификация реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов и исследование процессов замещения водорода, связанного с поверхностными атомами кремния // Коллоид. журн. – 1971. – Т. 33, № 5. – С. 750–756.
36. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Под. ред. Б.Н. Ласкорина. – Москва: Атомиздат, 1977. – 304 с.
37. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. – Москва: Наука, 1985. – 206 с.
38. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – Москва: Химия, 1973. – Т. 1 – 656 с., Т. 2 – 688 с.
39. А.с. № 982358 (СССР). Способ извлечения металлов из растворов. Гриневиц К.П., Денисов В.И., Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Трихлеб В.А. и др. (от 16.08.82).
40. А.с. № 216330 (СССР). Способ выделения благородных металлов из растворов. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Трихлеб В.А. и др. (от 04.03.1985).
41. Тарасенко Ю.О., Зарубицька Л.І., Копил С.А. Відновна сорбція міді на синтетичному активному вугіллі // Наук. зап. НаУКМА. – 2001. – Т. 19. – С. 45–47.
42. Vagreev A.A., Tarasenko Yu.A. Platinum metals reduction by silicon hydrides // Proc. Inter. Sci. Confer. «Precious metals», Kosice. Slovakia. – 1995. – P. 240–244.
43. Восстановление ионов ртути пористыми высокомолекулярными гидридполисилоксанами. / Будкевич Г.Б., Сиренко И.И., Тарасенко Ю.А., Шека И.А. / Укр. хим. журн. – 1974. – Т. 40, Вып. 4. – С. 364–368.
44. Извлечение ртути из растворов гидридполисилоксаном. / Потяженко И.А., Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Трихлеб В.А. / Вест. Киев. политех. ин-та. Химическое машиностроение и технология. – 1988. – Вып. 25. – С. 81–85.
45. Тарасенко Ю.А. Адсорбционные методы очистки промышленных выбросов от ртути // В кн.: “Роль химии в охране окружающей среды”. – Киев: Наук. думка, 1983. – С. 197–205.
46. Волков Г.И. Электролиз с ртутным катодом. – Москва: Химия. – 1979. – 192 с.
47. А.с. № 220503 (СССР). Способ получения металлического палладия из растворов. Будкевич Г.Б., Слиякова И.Б., Неймарк И.Е. (от 28.06.1968). Бюлл. изобр. № 20.

48. А.с. № 382720 (СССР). Способ очистки растворов от ртути. Будкевич Г.Б., Момот В.Я., Сиренко И.И., Тарасенко Ю.А. (от 28.02.1973). Бюлл. изобр. № 3.
49. Очистка сточных вод от ртути оксигидридом кремния / Будкевич Г.Б., Сиренко И.И., Тарасенко Ю.А., Шека И.А. // Хим. технология. – 1973. – № 6 (72). – С. 50–52.
50. Бондарь А.Г., Тарасенко Ю.А., Потяженко И.А. Исследование и математическое моделирование процесса очистки сточных вод от ртути оксигидридом кремния // Вопросы химии и хим. технологии. – 1975. – Вып. 41. – С. 103–109.
51. Очистка отработанного рассола от ртути оксигидридом кремния. / Бондарь А.Г., Тарасенко Ю.А., Потяженко И.А., Сиренко И.И. // Вест. Киев. политех. ин-та Хим. машиностроение и технология. – 1975. – Вып. 12. – С. 52–54.
52. А.с. № 218831 (СССР). Способ получения металлизированных силикагелей. Будкевич Г.Б., Слиянова И.Б., Неймарк И.Е. (от 30.05.1968). Бюлл. изобр. № 18.
53. А.с. № 225300 (СССР). Способ получения палладиевой черни. Пак З.П., Фельдман В.Д., Тарасенко Ю.А. и др. (от 02.09.1985).

АДСОРБЦІЙНА СИСТЕМА «ПОЛІГІДРИДСИЛОКСАН – БЛАГОРОДНИЙ МЕТАЛ» ЯК ТРИГЕР

Ю.О. Тарасенко, Г.О. Каленюк, В.Є. Клименко, В.С. Куць

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Показано, що системи з відновлювальною сорбцією «полігідридсилоксан – розчин сполуки благородного металу», де відбуваються різні окислювально-відновні та гідролітичні процеси, функціонують як своєрідні «адсорбційно-хімічні тригери». Регулятором стійких станів – відновлення іонів благородних металів на розвиненій поверхні сорбенту, а також розчинення осажденної металевої фази та/чи кремнеземної основи – є зовнішні чинники (ліофілізація поверхні полігідридсилоксану, каталітична дія нуклеофільних агентів, контакт системи з атмосферою). Проведений аналіз поведінки таких систем є підґрунтям для розробки алгоритмів управління процесами, що в них відбуваються.

ADSORPTION «POLYHYDRIDESILOXANE – NOBLE METAL» SYSTEM AS TRIGGER

Yu.O. Tarasenko, G.O. Kaleniuk, V.E. Klymenko, V.S. Kuts

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

It is shown that «polyhydridesiloxane – solution of noble metal» systems with reducing sorption, where various Red/Ox and hydrolytic processes occur, function as original «adsorption – chemical» triggers. External factors (lyophilization of polyhydridesiloxane surface, catalytic action of nucleophilic agents, contact of system with atmosphere) are the regulators of stable states – reduction of noble metal ions on developed sorbent surface and dissolution of precipitated metal phase and/or silicic base. The performed analysis for behavior of these systems is a base for elaboration of algorithms of control of the processes occurring in them.