

На правах рукописи

БЕЛОУСОВ ОЛЕГ ВЛАДИСЛАВОВИЧ <sup>675</sup> 04

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ  
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ  
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ И ЦЕМЕНТАЦИИ**

Специальность 02.00.01-неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КРАСНОЯРСК 2000 г.

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии  
СО РАН (г. Красноярск)

Научный руководитель:

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник Коваленко Н.Л.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Федоров В.А.  
доктор химических наук,  
профессор Белванцев В.И.

Ведущая организация: Красноярская Государственная Академия цветных метал-  
лов и золота

Защита диссертации состоится "27" июня 2000 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета К.003.75.01 при Институте химии и химической техно-  
логии СО РАН по адресу:

660049, г. Красноярск, 49, ул. К.Маркса, 42, ИХХТ СО РАН.

(Факс(83912)238658; тел. 273831)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Институте химии и химиче-  
ской технологии СО РАН. (г. Красноярск, Академгородок).

Автореферат разослан "26" мая 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Коваленко Н.Л.

128.2-27,0

5540 224-011000

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одной из характерных особенностей химии платиновых металлов является легкость, с которой металлы получают в высокодисперсном состоянии (в виде черной).

С уменьшением размеров частиц возрастает доля поверхностных атомов, увеличивается поверхностная энергия, что оказывает существенное влияние как на термодинамические, так и на кинетические характеристики гетерогенных окислительно-восстановительных реакций с участием металла. Среди таких реакций значительный интерес представляют реакции цементации и диспропорционирования. Реакции первого типа широко распространены в аффинаже и анализе платиновых металлов. Реакция диспропорционирования может быть положена в основу новых методов синтеза платиновых порошков и покрытий.

Мелкодисперсные металлы платиновой группы нашли широкое применение во многих областях науки и техники, например, в гетерогенном катализе, электронной и электротехнической промышленности. Черни платиновых металлов обычно получают путем термического разложения комплексных соединений или восстановлением из растворов. Представляют интерес изменения характеристик уже полученной черни в сравнительно мягких условиях, т.е. без отжига в вакууме или атмосфере инертных газов.

Таким образом, исследование влияния структуры черной на протекание различных типов процессов, получение мелкодисперсных металлов с заданными характеристиками, а также детальное исследование реакций цементации с участием металлов платиновой группы являются весьма актуальными задачами.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии и химической технологии по теме: "Теоретические и экспериментальные исследования реакции комплексообразования и окислительно-восстановительных превращений благородных, редких и цветных металлов в важных для гидрометаллургии средах". Номер государственной регистрации- 01.960.004621.

**Цель работы** заключалась в исследовании взаимодействия мелкодисперсных платиновых металлов с хлорокомплексами платиновых металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Изучить процессы перекристаллизации мелкодисперсных порошков палладия и родия.
- Исследовать влияние дисперсности металлической платины на реакцию диспропорционирования платины по степеням окисления.
- Изучить восстановление хлорокомплексов платины и палладия из водных растворов мелкодисперсными порошками палладия и родия.

**Методы исследования.** Эксперименты проводили в лабораторных кварцевых автоклавах при температурах выше 373 К. В качестве методов анализа использовали: атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой в качестве источника света; кулонометрию; спектрофотометрию; атомно-абсорбционную спектроскопию. Строение твердой фазы изучали методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

#### **Научная новизна:**

- Впервые экспериментально доказана зависимость константы равновесия реакции диспропорционирования платины(II) от размеров кристаллитов платины(0).
- Доказано, что укрупнение палладиевой и родиевой черней в солянокислых растворах, содержащих одноименные ионы, протекает по электрохимическому механизму.
- Впервые обнаружено, что родиевая чернь восстанавливает до металла хлорокомплексы платины(II), (IV) и палладия(II) из их солянокислых растворов.
- Установлено, что родий и палладий восстанавливают хлорокомплексы платины(IV) до металла ступенчато, через стадию образования платины(II).
- Предложен механизм образования твердых (Pt,Pd) и (Ir,Pd) растворов, при восстановлении комплексных соединений платины и иридия палладиевой чернью.

**Практическая значимость.** Приведенные в работе результаты позволяют существенно расширить наши представления о процессе цементации.

На основании предложенного механизма цементации мелкодисперсными металлами можно предсказывать строение образующейся твердой фазы.

Явление восстановления одного платинового металла другим платиновым металлом объясняет загрязнение, например, металлического палладия платиной, при использовании для их разделения реакций восстановления.

Полученные результаты представляют интерес для технологии аффинажа платиновых металлов, современного материаловедения, могут быть использованы при разработке новых способов получения порошков и изменения их характеристик.

#### **Автор защищает:**

- Новые экспериментальные данные о влиянии состояния металлической платины на равновесие реакции диспропорционирования хлорокомплексов платины(II).
- Новые экспериментальные данные и выводы из них, полученные при изучении восстановления хлорокомплексов платины палладиевой и родиевой чернями и хлорида палладия родиевой чернью.
- Экспериментальные данные по укрупнению мелкодисперсных порошков палладия и родия.

**Апробация работы.** Основные результаты настоящей работы докладывались и обсуждались на теоретических семинарах по неорганической и физической химии Института химии и химической технологии СО РАН, г.Красноярск 1995, 1997 г.; на XV Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 1993); на международной конференции “Благородные и редкие металлы” (Донецк, 1994); на конференции КНЦ (Красноярского научного центра) молодых ученых (Красноярск, 1997).

**Публикация результатов работы.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи, 3 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов. Изложена на 110 страницах, включает в себя 33 рисунка, 9 таблиц и библиографический список из 114 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования и определена практическая значимость результатов работы.

**В первой главе** проведен обзор отечественной и зарубежной литературы, который включает в себя три раздела. Первый посвящен рассмот-

рению реакций контактного обмена (цементации), в результате протекания которых происходит образование сплавов (твердых растворов) при температурах существенно ниже, чем температура плавления металла - цементатора. Приведены предложенные в литературе механизмы образования при цементации твердых растворов. Во втором разделе указанной главы рассмотрено укрупнение мелкодисперсных порошков платиновых металлов в атмосфере различных газов, а также в водных растворах электролитов. Приведены существующие модели, объясняющие укрупнение мелкодисперсных порошков платиновых металлов в исследуемых условиях. В третьем разделе проведен анализ литературных данных по константам равновесия реакции диспропорционирования платины(II) и высказано предположение, что одной из важнейших причин невоспроизводимости литературных значений констант является состояние металлической платины.

Глава заканчивается постановкой задач исследования.

**Вторая глава** включает в себя описание используемой конструкции автоклава и методик проведения экспериментов в гидротермальных условиях. Изложены применяемые в работе методики количественного определения состава растворов и твердой фазы. Также в этой главе подробно описана методика определения размеров блоков когерентного рассеяния и микродеформаций кристаллической решетки по уширению дифракционных линий.

**В третьей главе** излагаются результаты исследований по изучению изменения структуры мелкодисперсных порошков палладия и родия при их контакте с солянокислыми растворами хлоридных комплексов. Используемая родиевая чернь имеет полиблочную структуру; частицы черни имеют размер около 50 нм и состоят из нескольких десятков блоков когерентного рассеяния, средний размер которых составляет 6 нм. Установлено, что при температуре 453 К в солянокислых растворах родия(III) медленно укрупняются только поверхностные блоки. При отсутствии ионов родия(III) в растворе соляной кислоты структура родиевой черни не изменяется даже за длительное время (8 часов) нагревания. В отличие от родия, исходная палладиевая чернь - моноблочная и представляет собой агрегированные в цепи кристаллиты со средним размером 20 нм. Укрупнение этой черни изучено при 403 и 453 К. Независимо от температуры при контакте мелкодисперсного палладия с водой, 1 моль/л HCl с добавками восстановителя (солянокислый гидразин) и без них, размеры кристаллитов не увеличиваются. После введения в 1 моль/л раствор соляной кислоты хлорида палладия(II), размеры блоков увеличиваются (рис. 1).

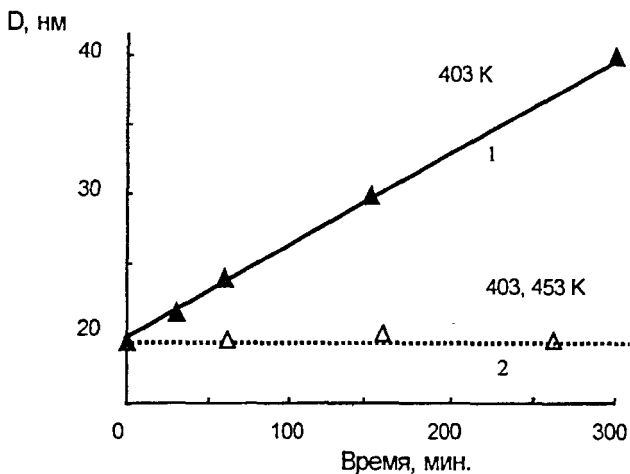
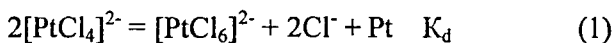


Рис. 1. Зависимость от времени размеров блоков палладиевой черни, находящейся в контакте с солянокислым раствором хлорида палладия(II) - 1 и с 1 моль/л раствором соляной кислоты - 2

На основании этих результатов из рассмотрения были исключены модели укрупнения, основанные на диффузии атомов металла в твердой фазе. Предложен механизм укрупнения. При контакте двух и более блоков палладия, имеющих разные размеры, а, следовательно, и разные электрохимические потенциалы, создается цепь из последовательно соединенных короткозамкнутых гальванических элементов. В результате работы таких элементов меньшие блоки будут растворяться, а большие расти. Таким образом, укрупнение палладиевой и родиевой черней, находящихся в контакте с раствором одноименных ионов, имеет электрохимический характер. Скорость процесса укрупнения сильно зависит от природы мелкодисперсного металла и температуры, и в меньшей степени от концентрации одноименных ионов.

В четвертой главе излагаются и обсуждаются экспериментальные результаты по влиянию состояния металлической платины на равновесие в системе  $Pt(0)$ ,  $H_2PtCl_4$ ,  $H_2PtCl_6$  в 1 моль/л  $HCl$ . Имеющиеся в литературе сведения о константах равновесия этой реакции крайне противоречивы. По нашему мнению, причина таких расхождений заключается в различном состоянии металлической платины, а именно: в одних случаях равновесие изучали с участием компактной платины (1), а в других - с платиновой чернью (2):



Значение  $K_d$  реакции (1) при 403 К равно  $20 \pm 0,8$ . Равновесие устанавливается очень долго - более 60 часов. Поэтому дальнейшее исследование реакции диспропорционирования проводили при более высокой температуре - 453 К.

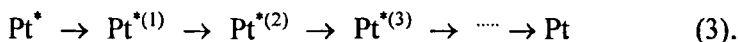
Влияние структуры металлической платины на равновесие реакции диспропорционирования удобно изучать, анализируя кинетические кривые вида  $Q=f(t)$ , где

$$Q = \frac{C_4 \cdot C_{\text{Cl}^-}^2}{C_2^2} \cdot \gamma \quad ,$$

здесь  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_{\text{Cl}^-}$  - текущие концентрации платины(II), платины(IV), хлорид-ионов;  $\gamma$  - коэффициент температурного расширения объема раствора.

При изучении реакции (1) в качестве исходных реагентов брали хлороплатиноводородную кислоту и компактную платину, то есть реализовывали подход со стороны Pt(IV). Критерием достижения равновесия служит неизменность  $Q$  в течение длительного времени (рис.2, кривая 2). Полученное значение константы при 453 К равно  $12,2 \pm 0,6$ .

При использовании платиновой черни вид кривых  $Q = f(t)$  зависит от соотношения скоростей реакции (2) и процесса перекристаллизации (3)



Если скорость перекристаллизации меньше скорости реакции (2), кинетическая зависимость должна иметь вид, изображенный кривой 3. Каждому из этих состояний платины будет соответствовать свое равновесие со своей константой (восходящая ветвь кривой). При обратном соотношении скоростей  $Q = f(t)$  имеет классический вид (кривая 1). Исходная в этой серии экспериментов Pt- чернь имеет размеры кристаллитов  $\sim 100$  нм, большие микродеформации, примерно  $6,5 \cdot 10^{-3}$ . После 2000 минут контакта Pt- черни с солянокислым раствором хлороплатиноводородной кислоты микродеформации исчезают, и размер блоков уменьшается до 29-33 нм в зависимости от кристаллографического направления, то есть можно считать, что кристаллиты Pt-черни имеют форму, близкую к сферической.



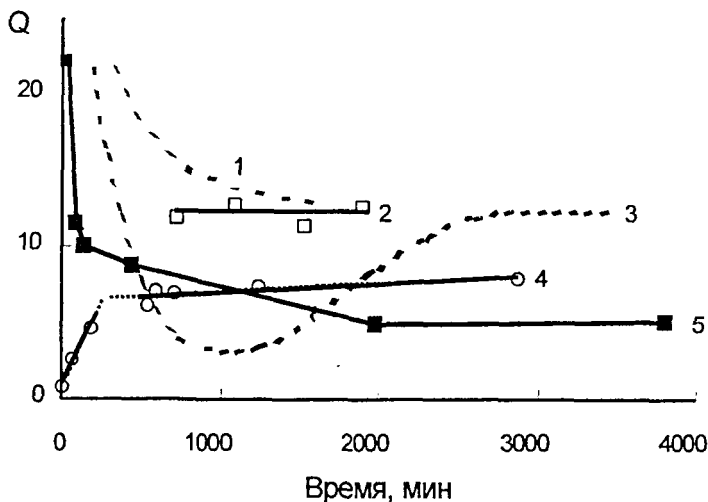


Рис. 2. Кинетические кривые при различных комбинациях исходных реагентов (температура 453 К): 1, 3, 5-  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Pt}^*$ ; 2-  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Pt}_{\text{комп}}$ ; 4-  $\text{H}_2\text{PtCl}_4 + \text{Pt}_{\text{комп}}$ .

Значение  $K_d^*$  равно 5. Используя уравнение Томсона

$$\ln \frac{K_d^*}{K_d} = \frac{4V\sigma}{RT} \cdot \frac{1}{D} \quad (4)$$

получим размер частиц, равный 28 нм, который практически совпадает со значением, найденным рентгенографически. Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение платины, равное 2500 мН/м,  $D$  – средний размер блоков,  $V$  – мольный объем. Следует отметить, что при увеличении продолжительности эксперимента до 70 часов укрупнение платины не наблюдается. Поэтому на кривой 5 (рис. 2) отсутствует восходящая ветвь. Вероятно, получаются частицы с узким распределением по размерам, и устанавливается метастабильное состояние. Если это состояние нарушить путем добавления к содержимому автоклава компактной платины, то укрупнение завершается за несколько часов, и  $Q = K_d = 12$ , т.е. устанавливается равновесие реакции (1).

Приведенные на рисунке 3 данные относятся к растворимости платиновой черни в солянокислом растворе хлороплатиноводородной кислоты. Участок I хорошо описывается уравнением (5)

$$m = \rho \cdot \alpha \cdot N \cdot D^3, \quad (5)$$

где  $m$  - масса платиновой черни,  $\rho$  - плотность,  $\alpha$  - коэффициент, зависящий от геометрической формы блока,  $N$  - число блоков.

Растворение сопровождается уменьшением размера блоков с сохранением их формы и количества. Далее при постоянной массе размер блоков уменьшается скачкообразно, одновременно резко уменьшаются микродеформации. По-видимому, происходит разрушение блоков по дислокациям, приводящее к резкому уменьшению размеров блоков и увеличению их числа. Затем размер кристаллитов остается постоянным, при этом масса платины уменьшается, исчезают микродеформации, то есть происходит избирательное растворение блоков, и остаются частицы с размерами порядка 30 нм, свободные от микродеформаций.

Вид кривой  $Q = f(t)$  при подходе к состоянию равновесия со стороны платины(II) (рис. 2, кривая 4) показывает, что реакция (2) и процесс укрупнения (3) кинетически разделены.

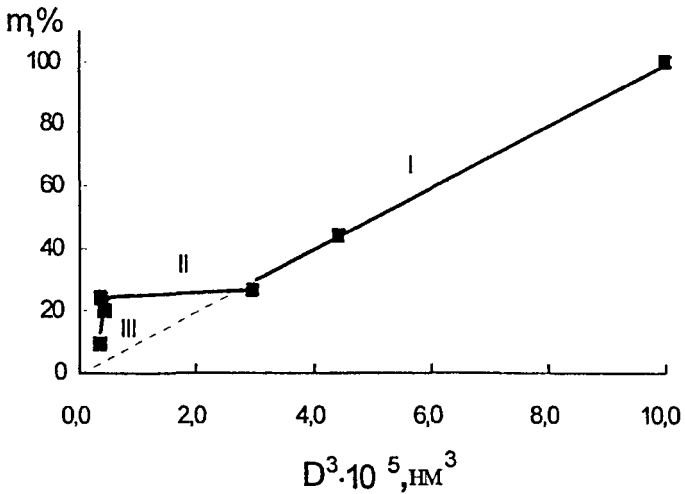


Рис. 3. Связь между массой нерастворившейся платиновой черни и размером блоков вдоль нормали к плоскости (111)

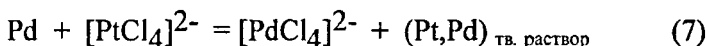
Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы относительно критериев достижения равновесия реакций типа (1). Неизменность величины  $Q$  от времени является необходимым, но все-таки не достаточным условием. Сказанное относится и к совпадению  $Q$  при подходе к равновесию с двух сторон, если используется металл в состоянии

инном, чем компактное (стандартное). Однако последний критерий становится необходимым и достаточным, если используется металл в компактном виде.

Приведенные в главе 4 результаты свидетельствуют о том, что константа реакции диспропорционирования зависит от состояния металлической платины.

**Пятая глава** включает в себя два раздела.

В первом разделе приведены результаты по взаимодействию хлорокомплексов платины с палладиевой чернью при 403 К. При рассмотрении результатов взаимодействия платины(II) и (IV) с мелкодисперсным палладием сделан вывод, что металлический палладий не катализирует реакцию диспропорционирования платины(II). Восстановление хлороплатиноводородной кислоты палладиевой чернью (рис. 4, участки кривых до излома) протекает ступенчато через стадию образования платины (II) и описывается уравнениями реакций (6) и (7)



Реакция (6) протекает быстрее, чем (7). Однако они кинетически не разделены. По данным рентгенофазового анализа, образуется твердый платино - палладиевый раствор, состав которого изменяется в соответствии с глубиной протекания реакции(7). Через час восстановление прекращается, хотя в твердой фазе содержится около 50 ат.% палладия. Методом рентгенофотозлектронной спектроскопии установлено, что концентрация платины в поверхностном слое этого раствора составляет 90 ат.%. Дальнейшие концентрационные изменения (участки кривых после точек излома) обусловлены протеканием реакции диспропорционирования и прекращаются при достижении ее равновесия.

Изменения, происходящие в твердой фазе и в растворе при контакте палладиевой черни с солянокислым раствором  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , описываются реакциями (7) и диспропорционирования. Реакции кинетически разделены, о чем свидетельствует вид кинетических кривых (рис. 5). Сначала протекает (7), размер блоков твердого раствора увеличивается. Как и в предыдущем случае, реакция прекращается, когда концентрация платины в твердом растворе достигает значений 50-60 ат. %. Затем начинает протекать реакция диспропорционирования при этом размер блоков продолжает увеличиваться. Следовательно, атомы платины, образующиеся в результате реакции (2), осаждаются на поверхности блоков твердого раствора, достраивая

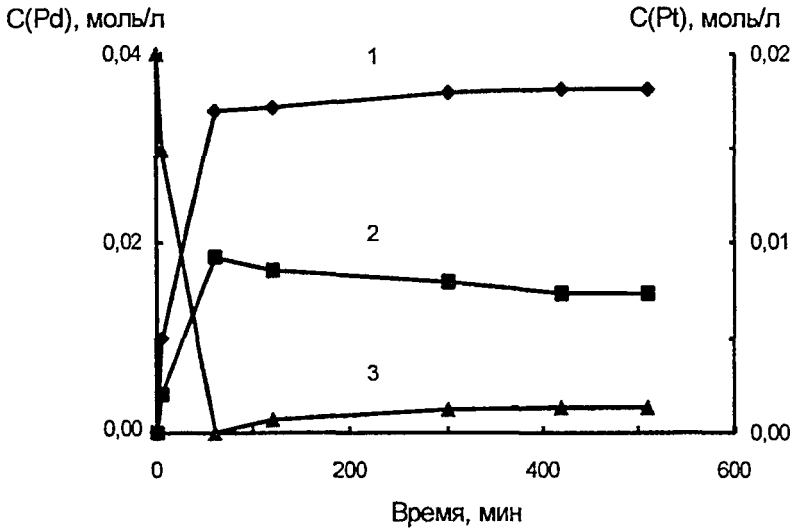


Рис. 4. Кинетические кривые накопления палладия(II) - (1) и изменения концентраций платины(II) и (IV) - (2) и (3) соответственно, при взаимодействии Pd-черни с платиной(IV)

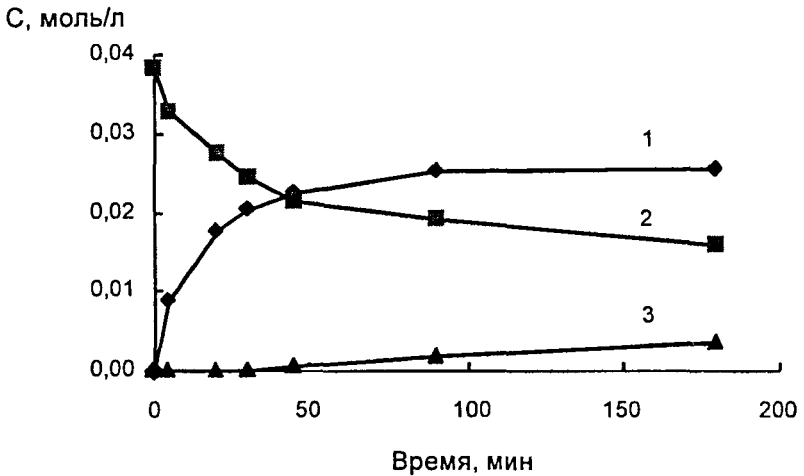
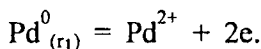


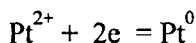
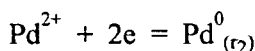
Рис. 5. Кинетические кривые накопления палладия(II) - (1) и платины(IV) - (3), и расходования платины (II) - (2), при взаимодействии Pd-черни с платиной(II)

их, а не участвуют в формировании новых зародышей. В результате атомы палладия изолируются от раствора, и реакция (7) прекращается. Платина начинает катализировать реакцию диспропорционирования при ее содержании в твердом растворе не менее 50 ат. %.

На основании полученных результатов по укрупнению палладиевой черни и восстановлению хлорокомплексов платины палладием был предложен следующий механизм образования твердого платино-палладиевого раствора. Для простоты, вместо цепочки блоков палладия, ограничимся рассмотрением двух блоков, имеющих разные размеры и форму, близкую к сферической. Меньший блок является анодом и будет растворяться:



Большой блок выступает в роли катода. На его поверхности одновременно осаждаются атомы палладия и платины:



Образуется частица, имеющая слоистое строение: ядро, состоящее из атомов палладия, окруженное слоем твердого раствора (Pd,Pt). Схематично процесс образования твердых платино-палладиевых растворов изображен на рис. 6.

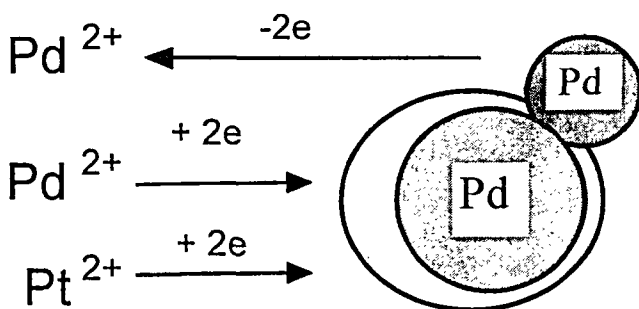


Рис. 6. Модель образования твердых (Pd, Pt) растворов

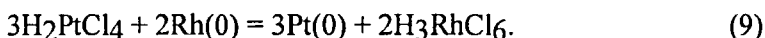
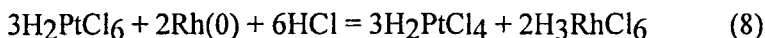
Предложенный механизм позволяет объяснить образование твердых растворов тугоплавких металлов, получающихся в результате протекания реакции цементации при температурах, существенно ниже температуры плавления. На его основе объяснено образование твердых иридий-палла-

диевых растворов, получающихся при цементации иридия(III) и (IV) палладиевой чернью.

Во втором разделе изучено взаимодействие родиевой черни с хлор-комплексами палладия и платины.

Показано, что при взаимодействии родиевой черни с солянокислыми растворами  $PdCl_2$  образуется механическая смесь металлических родия и палладия. Реакция взаимодействия родиевой черни с палладием (II) при температуре 453 К заканчивается за 4- 6 часов, и максимальная степень восстановления палладия составляет 18 %. Дальнейшее увеличение времени эксперимента приводит к существенному увеличению размеров кристаллитов палладия, а с родиевой чернью никаких изменений не происходит. По-видимому, палладий блокирует поверхность родия. Причины, по которым не образуются твердые родий - палладиевые растворы, на основании полученных данных следующие. Во-первых, частицы Rh-черни состоят из большого количества блоков. Поэтому внутренние блоки не участвуют ни в процессе перекристаллизации, ни в реакции взаимодействия с палладием(II). Во-вторых, скорость процесса укрупнения блоков родия значительно меньше скорости восстановления  $Pd(II)$ .

Восстановление платины(IV) родиевой чернью протекает через стадию образования платины(II)



При мольном отношении родия к платине больше стехиометрического (4:3) платина полностью восстанавливается до металла. Следовательно, в отличие от палладия, образующегося в аналогичных условиях при взаимодействии Rh-черни с солянокислым раствором  $PdCl_2$ , металлическая платина не блокирует поверхность родиевой черни от раствора. Рассмотрим процесс осаждения платины, начиная с момента, когда число кристаллитов (блоков) практически не изменяется, т. е. после окончания стадии зародышеобразования. Осаждение атомов платины происходит на поверхности соприкасающихся с раствором внешних блоков. Тогда зависимость между общей массой и размером блоков будет описываться уравнением

$$m = m_{вн.бл} + b_{hkl} D_{hkl}^3, \quad (10)$$

где  $m_{вн.бл}$  - масса внутренних блоков, равная  $\rho N_{вн} \cdot D_{вн.hkl}^3$ .  $N_{вн}$  и  $D_{вн.hkl}$  - число и размер внутренних блоков. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением (10) (рис. 7). В пределах 5 % значения  $m_{вн.бл}$  для всех трех серий совпадают. Таким образом, в начале процес-

са осаждения платины формируются частицы, состоящие из большого числа кристаллитов кубической формы размером не более 4 нм. Затем рост числа кристаллитов прекращается, и атомы платины осаждаются на поверхность внешних блоков. Их размер увеличивается. При растворении родиевой черни размер ее кристаллитов остается практически постоянным. Поскольку полученные значения  $D$  являются усредненными по всем кристаллитам, то этот результат означает, что разброс размеров блоков относительно среднего значения небольшой. В противном случае, вследствие более быстрого растворения малых блоков по сравнению с большими, значение  $D$  должно было бы увеличиваться. Скорость процесса укрупнения кристаллитов исходной родиевой черни значительно меньше, чем скорость восстановления платины(IV) до платины(0). В этом случае, как следует из предложенного выше механизма, должна получиться двухфазная механическая смесь платины и родия, а не их твердый раствор.

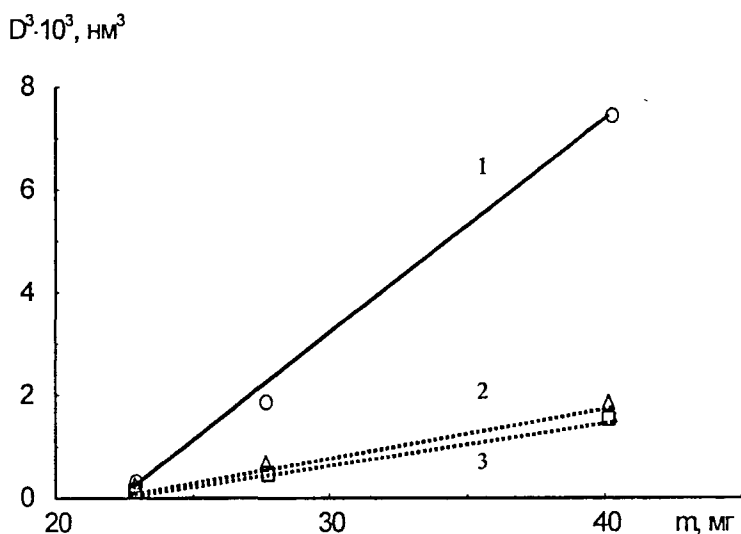


Рис. 7. Зависимость размеров блоков когерентного рассеяния образующейся платиновой черни от ее массы. Значения индексов  $hkl$ : 1 - (111); 2 - (220); 3 - (200)

Следовательно, основными факторами, определяющими образование твердого раствора или механической смеси, являются строение частиц

металла восстановителя и соотношение между скоростями процесса укрупнения и реакции восстановления.

Таким образом, в настоящей работе предложена модель, позволяющая описать процессы укрупнения мелкодисперсных порошков платиновых металлов и на ее основе объяснить образование твердых растворов.

## ВЫВОДЫ

1. Рентгенографически доказано, что размер кристаллитов палладиевой и родиевой черной увеличивается при их контакте с растворами одноименных ионов. Механизм укрупнения имеет электрохимический характер.

2. Впервые экспериментально доказано, что константа равновесия реакции диспропорционирования платины по степеням окисления зависит от дисперсности металлической платины и подчиняется уравнению Томсона. Показано, что сначала устанавливается равновесие с участием мелкодисперсной платиной, затем происходит укрупнение кристаллитов платины(0), стадии кинетически разделены.

3. Впервые обнаружено, что при повышенных температурах родий в виде черни восстанавливает до металла платину(II), (IV) и палладий(II) из растворов их хлорокомплексов. При этом образуются механические смеси платины-родия и палладия-родия, соответственно.

4. При 403 К изучена кинетика цементации хлорокомплексов платины(II) и (IV) металлическим палладием. Доказано образование твердых (Pd,Pt) растворов замещения. Предложен стехиометрический механизм реакции цементации, включающий ступенчатое восстановление платины(IV) и последующий катализ реакции диспропорционирования платиной(0).

5. Доказано, что основным фактором, определяющим строение твердой фазы в реакциях цементации, является соотношение между скоростью окислительно-восстановительной реакции и скоростями перекристаллизации обоих металлов.

6. Предложен механизм образования твердых (Pd,Pt) и (Pd,Ir) растворов замещения при восстановлении хлорокомплексов платины(II), (IV) и иридия (III), (IV) палладиевой чернью.



**РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Коваленко Н.Л., Дорохова Л.И., Белоусов О.В. Взаимодействие палладиевой и родиевой черной с хлорокомплексами Pt, Ir, Pd в солянокислых растворах при повышенных температурах / XV Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов.- Москва, 1993.- С. 276.

2. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И. Изучение механизма образования твердых растворов при контактном восстановлении благородных металлов из растворов благородными металлами / Междунар. конф. "Благородные и редкие металлы" (БРМ-94).-Донецк, 1994.- С. 19-20.

3. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М. Исследование укрупнения Pd- и Rh- черной и механизма образования твердых растворов в реакциях цементации // Журн. неорган. химии.- 1995.- Т. 40, № 4.- С. 678-682.

4. Белоусов О.В. Восстановление хлорокомплексов платиновых металлов мелкодисперсными металлами / Конференция молодых ученых'97.- Красноярск, 1997.- С. 11.

5. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Гризан В.Б. Восстановление хлороплатиноводородной кислоты родиевой черной при 180°C // Журн. неорган. химии.- 1997.- Т. 42, № 7.- С. 1134-1136.

6. Белоусов О.В., Коваленко Н.Л. Равновесие в системе Pt(0)-[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в одномолярной соляной кислоте.- Деп. в ВИНТИ. 2000.- № 22-В00. -12 с.

