**Производство, свойства и применение палладия**

**Введение**

История открытия элемента периодической таблицы № 46 Паладия довольно курьёзна и необычна…..

Осенью 1803 года известный в Лондоне торговец минералами получил анонимное письмо с предложением: попытаться продать небольшое количество нового металла палладия, ни внешним видом, ни свойствами не уступающего драгоценной платине. К письму был приложен небольшой и не очень тяжелый слиток.

Поскольку способ оповещения об открытии нового металла (через торговца!) был явно необычным, многие ученые Англии заподозрили подвох. Споры вокруг палладия принимали все более резкий характер как в научной среде, так и среди предпринимателей. Некоторые ученые пришли к выводу, что названный палладием металл «не новый элемент, как постыдно заявлялось», а всего-навсего сплав платины и ртути.

Страсти вокруг палладия то накалялись, то ослабевали около года , а когда, наконец, новый элемент (или псевдоэлемент) всем уже начал надоедать секретарь Лондонского Королевского общества (основанного еще в 1622 г. и выполняющего роль английской Академии наук) Уильям Гайд Волластон в 1804 году доложил Королевскому обществу о том, что это им в сырой платине обнаружены палладий и еще один новый благородный металл – родий.

Врач по образованию Уильям Гайд Волластон, разочаровавшись в медицинской практике, навсегда оставил медицину и с 1800 г. целиком посвятил себя изучению платины. Человек высокоодаренный и предприимчивый, Волластон разработал способ изготовления платиновой посуды и аппаратуры: реторт для сгущения серной кислоты, сосудов для разделения серебра и золота, эталонов мер и т.д. Более того, он, говоря нынешним языком, быстро внедрил этот способ в практику. А как раз в эти годы платиновая посуда стала для химических лабораторий необходимостью.

Дело Волластона процветало; изделия, вышедшие из его мастерской, пользовались большим спросом во многих странах но успехи в коммерции не вскружили ему голову, т.к. он числе немногих ученых того времени хорошо понимал и последовательно проводил в жизнь идею взаимоплодотворной связи науки и практики.

Работая над дальнейшим совершенствованием методики аффинажа и обработки платины, он пришел к мысли о возможности существования платиноподобных металлов. Продажная платина, с которой работал Волластон, была загрязнена золотом и ртутью. Стремясь получить более чистый металл, Волластон избавлялся от этих, да и от других примесей. Сырую платину он растворял в царской водке, после осаждал из раствора только платину – особо чистым нашатырем NH4Cl. Тогда он и заметил, что раствор, остававшийся после осаждения платины, был розовым. Известными примесями (ртуть, золото) эту окраску нельзя было объяснить.

Волластон подействовал на окрашенный раствор цинком: выпал черный осадок. Высушив его, Волластон попытался растворить его в царской водке. Часть порошка растворилась, а часть осталась нерастворенной. О дальнейших своих исследованиях Волластон писал: «После разбавления этого раствора водой, чтобы избежать осаждения незначительных количеств платины, оставшейся в растворе, я добавил в него цианид калия – образовался обильный осадок оранжевого цвета, который при нагревании приобрел серый цвет... Затем этот осадок сплавился в капельку по удельному весу меньше ртути... Часть этого металла растворялась в азотной кислоте и имела все свойства пущенного в продажу палладия». Из другой – нерастворимой части был выделен еще один платиноид – родий.

Незадолго до открытия палладия и родия (в 1802 г.) немецкий астроном Ольберс обнаружил в солнечной системе новый астероид и в честь древнегреческой богини мудрости Афины Паллады так и назвал его Палладой. А Волластон один из «своих» элементов назвал в честь этого астероида, точнее, в честь этого астрономического открытия.

1.Производство палладия.

Волластону пришлось извлекать палладий из сырой платины, попутно добытой при промывке золотоносных песков в далекой Колумбии. В то время зерна самородной платины были единственным известным людям минералом, содержавшим палладий. Сейчас известно около 30 минералов, в которых есть этот элемент.

Как и все металлы платиновой группы, палладий довольно мало распространен. Хотя с чем сравнивать! Подсчитано, что в земной коре его 1·10–6%, т.е. примерно вдвое больше, чем золота. Наиболее крупные россыпные месторождения платиновых металлов, а следовательно и палладия, находятся в России (Урал), в Колумбии, на Аляске и в Австралии. Небольшие примеси палладия часто находят в золотоносных песках.

Но главным поставщиком этого металла стали месторождения сульфидных руд никеля и меди. И, естественно, перерабатывая такие руды, в качестве побочного продукта извлекают драгоценный палладий. Обширные залежи таких руд найдены в Трансваале (Африка) и Канаде.

Разведанные в последние десятилетия богатейшие месторождения медноникелевых руд Заполярья (Норильск, Талнах) открыли большие возможности для дальнейшего увеличения добычи платиновых металлов и в первую очередь палладия. Ведь содержание его в таких рудах втрое больше, чем самой платины, не говоря уже об остальных ее спутниках.

Методы получения чистого палладия из природного сырья, основанные на разделении химических соединений платиновых металлов, очень сложны и длительны. Из шести платиновых металлов, кроме самой платины, только палладий встречается в самородном состоянии. По внешнему виду его довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. Химический анализ показывает, что самородный палладий обычно содержит примеси: прежде всего саму платину, а иногда также иридий, серебро и золото. Но самородный палладий крайне редок.

Минералы, содержащие элемент №46, представляют собой его соединения со свинцом, оловом (интерметаллические соединения), мышьяком, серой, висмутом, теллуром. Примерно треть этих минералов еще недостаточно изучена и даже не имеет названий.

В рудах Норильска обнаружена палладистая платина. В ее составе, выявленном с помощью микроанализатора, 40% палладия.

Еще в 1925 г. в алмазных россыпях Британской Гвинеи был найден минерал потарит. Его состав PdHg установили обычным химическим анализом: 34, 8% Pd и 65, 2%Hg. Однако возможно существование и других соединений палладия с ртутью, например Pd2Hg3.

В Бразилии, в штате Минас Жераис, найдена очень редкая и до сих пор недостаточно изученная разновидность самородного золота – палладистое золото (или порпецит). Палладия в нем всего 8...11%. По внешнему виду этот минерал трудно отличить от чистого золота.

Чистый металлический палладий встречается в виде отдельных зерен в платиновых рудах, а также в некоторых золотых песках Бразилии, Колумбии и Кавказа.

Получают из анодных шламов производства никеля и меди, которые переводят в [Pd(NH3)2Cl2], последний восстанавливают водородом.

В очень активной форме палладий получается при пропитывании цеолитов растворами его солей, с последующей сушкой и восстановлением водородом, а также восстановлением в водном растворе формалином (тонкодисперсное состояние - палладиевая чернь).

2.Свойства палладия.

Палладий. Химический элемент, символ Pd (лат. Palladium, открыт в 1803 году и назван в честь малой планеты Паллады, открытой в 1802 году), имеет порядковый номер 46, атомный вес 106, 4, основную валентность II, плотность 12, 6 г/см3, температуру плавления 1554°С, температуру кипения 4000°С.

2.1.Физические свойства.

По внешнему виду палладий занимает промежуточное место между серебром и платиной. Перед плавлением палладий размягчается и поэтому поддается ковке и сварке. Его твердость лишь немного больше твердости чистой платины; он обладает также несколько большей вязкостью. Способность к вытягиванию, наоборот, у него ниже, чем у платины. Палладий обладает сильно выраженной способностью абсорбировать некоторые газы, особенно водород. Водород растворяется в металлическом палладии главным образом в атомарном состоянии, поэтому палладий сильно активирует водород. Палладий, расплавленный в атмосфере кислорода, подобно серебру, разбрызгивается при затвердевании, так как в расплавленном состоянии он растворяет больший объем кислорода, чем в твердом.

При температурах от 400°С до 850°С палладий покрывается светло-фиолетовым окисным слоем, который исчезает при более высоких температурах. Как легирующий металл, палладий улучшает свойства платины, осветляет её окраску, а также способствует отбеливанию сплава при получении белого золота.

Палладий по-своему красив, полируется отлично, не тускнеет и не подвержен коррозии.

Для техники важно непостоянство основных механических характеристик палладия. Например, твердость его резко – в 2...2, 5 раза – повышается после холодной обработки. Сильно влияют на его свойства и добавки родственных металлов. Обычно предел его прочности на растяжение равен 18, 5 кг/мм2. Но если к палладию добавить 4% рутения и 1% родия, то предел прочности удвоится. Кстати, такой сплав применяют в ювелирном деле.

Изделия из палладия чаще всего вырабатывают штамповкой и холодной прокаткой. Из этого металла сравнительно легко получаются цельнотянутые трубы нужной длины и диаметра.

2.2.Химические свойства:

Палладий единственный металл с предельно заполненной наружной электронной оболочкой: на внешней орбите атома палладия 18 электронов. При таком строении атом просто не может не обладать высочайшей химической стойкостью. Не случайно на палладий при нормальной температуре не действует даже всесокрушающий фтор.

Палладий при температуре темно-красного каления окисляется кислородом воздуха в РdO, который при более сильном нагревании вновь разлагается.

Фтор при темно-красном калении образует с палладием дифторид PdF2, а хлор при тех же условиях - дихлорид PdCl2. Сера и селен при несколько более высокой температуре энергично действуют на палладий, причем реакции сопровождаются значительным выделением тепла. Несколько менее энергично реагируют с палладием фосфор и мышьяк, и только при температуре белого каления вступает в реакцию кремний. Углерод, хотя и растворяется в расплавленном палладии, но при остывании вновь выделяется из него в виде графита. Палладий образует с большинством металлов сплавы.

Разбавленная азотная кислота медленно растворяет палладий. В концентрированной азотной кислоте, если она содержит окислы азота, палладий растворяется очень быстро. Лучшим растворителем для палладия является царская водка. Соляная кислота, даже концентрированная, если она не содержит растворенного кислорода и свободного хлора, оказывает на компактный палладий лишь едва заметное действие.

В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, двухвалентным чаще всего. А еще, как и все платиновые металлы, он образует множество комплексных соединений. Комплексы двухвалентного палладия с аминами, оксимами, тиомочевиной и многими другими органическими соединениями имеют плоское квадратное строение и этим отличаются от комплексных соединений других платиновых металлов. Те почти всегда образуют объемные октаэдрические комплексы.

Сейчас известны многие тысячи комплексных соединений палладия. Некоторые из них приносят практическую пользу – хотя бы в производстве самого палладия.

При кипячении палладия в концентрированной серной кислоте он растворяется с образованием PdS04 и SO2. Та же реакция происходит и при сплавлении палладия с бисульфатом калия. При сплавлении с селитрой и содой палладий не окисляется, а при нагревании с перекисью натрия он переходит в моноксид PdO.

Нормальный потенциал палладия равен приблизительно +0, 82 в. Таким образом, палладий в электрохимическом ряду напряжений занимает место между серебром и ртутью.

Палладий при растворении в царской водке образует хлористый палладий, который с соляной кислотой даёт палладохлористоводородную кислоту H2PdCl6. Соль — хлорпалладозамин [Pd(NH3)2Cl2], которая получается после последовательной обработки палладохлористоводородной кислоты и образующихся при этом соединений, имеет малую растворимость и поэтому используется для выделения палладия из растворов. При нагревании хлорпалладозамин разлагается, при этом хлористый аммоний и хлористый водород выделяются в виде газа, а палладий остаётся в виде металлической губки.

Основные физические и механические свойства палладия:

Атомная масса - 106, 4

Плотность, г/см3 - 12, 6

Температура, °С:

плавления - 1554

кипения - 4000

Теплота плавления, кал/г - 37, 8

Удельная теплоёмкость при 20°С, кал/ (г . град) - 0, 0586

Удельное эл.сопротивление при 25°С, мкОм . см - 9, 96

Теплопроводность, кал/ (см . сек . град) - 0, 161

И еще об одном очень ценном свойстве

Это «свойство» – относительная дешевизна палладия. В 60-х годах нашего века он стоил примерно впятеро дешевле платины (517 и 2665 долларов за килограмм). Это свойство делает палладий, пожалуй, самым перспективным из всех платиновых металлов. Уже сейчас добавкой палладия удешевляют некоторые сплавы, например один из сплавов для изготовления зубных протезов (еще он содержит медь, серебро, золото и платину). А то, что палладий стал самым доступным из платиновых металлов, открывает ему все более широкую дорогу в технику.

Давно прошло время, когда палладии извлекали в мизерных количествах только из сырой платины. Сейчас его получают десятками тонн в год, он все шире заменяет платину повсюду, где это можно. Главные потребители этого металла в наши дни – электротехника и химия.

3.Применение палладия.

Среди основных потребителей палладия по отраслям, опять-таки, выделяются автопроизводители, на долю которых приходится порядка 70% его общемирового потребления.

Причиной такого спроса на металлы платиновой группы со стороны автомобилестроителей являются ограничения по химическому составу автомобильных выхлопов во многих странах мира, таких как Северная Америка, Европа, Япония, а также ряд стран Южной Америки и Юго–Восточной Азии.

Палладий применяется при изготовлении слоистых палладиевых катализаторов, на внутреннюю поверхность которых напылено покрытие из драгметаллов. На один катализатор идет 3-5 г палладия, платины и родия. Стоит один катализатор от $300 до $500, при этом около 60% этой суммы составляют драгметаллы.

Далее в списке потребителей палладия следуют компании электронной промышленности (порядка 15% мирового потребления), производящие электро и радиоаппаратуру, широкое применение металл нашел в области мобильной связи. Кроме того, в сплаве с другими металлами палладий используется при производстве химического оборудования и для протезирования зубов.

Сплавы палладия также используются в драгоценностях, а сам металл может быть частью сплавов белого золота. Главные запасы палладия находятся в России, но его также производят в Канаде, США и Южной Африке.

Элемент №46 применяют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов и других продуктов органического синтеза.

В аппаратах химической промышленности палладий применяют обычно в виде «черни» (в тонкодисперсном состоянии палладий, как и все платиновые металлы, приобретает черный цвет) или в виде окисла PdO (в аппаратах гидрирования). Катализатор с палладиевой чернью готовят так: пористый материал (древесный уголь, пемзу, мел) пропитывают щелочным раствором хлористого палладия. Затем при нагревании в токе водорода хлорид восстанавливается до металла, и чистый палладий оседает на носителе в виде тонкодисперсной черни.

Палладий – очиститель водорода

Астрофизики подсчитали, что водорода в нашей Галактике больше, чем остальных элементов, вместе взятых. А на Земле водорода менее 1%. Трудно перечислить все области применения этого элемента; достаточно вспомнить, что водород – важное ракетное топливо. Но весь земной водород связан; легчайший из газов приходится получать на заводах: либо из метана с помощью конверсии, либо из воды электролизом. И в том и в другом случае абсолютно чистый водород получить не удается. Для очистки водорода палладий (или его сплав с серебром) пока незаменим. Устройство аппарата не так уж сложно. Используется уникальная способность водорода с огромной скоростью диффундировать через тонкую (до 0, 1 мм) пластинку из палладия. Под небольшим давлением газ пропускают через закрытые с одной стороны палладиевые трубки, нагретые до 600°C. Водород быстро проходит через палладий, а примеси (пары воды, углеводороды, О2, N2) задерживаются в трубках.

**Список литературы**

1. Громилов С. А Емельянов А. А Байдина Т. А. [Текст] // Журн. структ. химии. - 1994. - Т. 35. - С. 169.

2. Химическая энциклопедия [Текст] / В 3 т. Т.3, Большая Российская Энциклопедия, 1992. С. 873.

3. Буславева Т.М. Комплексообразование палладия(II) с макрогетероциклическими лигандами [Текст] // Российский Химический Журнал - 2006. - Т. 50, №4. - С. 26.

4. Сидоренко Н.И. Синтез, структура и комплексообразование с палладием(II) функциональных производных бензотиакраун-эфиров [Текст] : автореф. дис. канд. хим. наук / Сидоренко Н.И. - М.: 2007. 27 с.

5. Ахмадуллина Н.С. Кинетика и механизм реакции образования гетерометаллических комплексов палладия(II) c ацетатами переходных (CoII, NiII, CuII) и редкоземельных (CeIII, NdIII) металлов [Текст]: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Ахмадуллина Н.С. - М.: 2009, с.24.

6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия [Текст]: в 3 т. Т. 3.: пер. с анг. / Уэллс А М.: Мир, 1998. - 564 с.

7. Буслаева Т.М. Химия и технология платиновых металлов [Текст] / Буслаева Т.М М.: 1999. 79 с.

8. Неорганическая химия [Текст]: Учебник для студ. высш. учеб. заведений в 3 т. Т.3 / под ред. Третьякова Ю.Д. М.: "Академия", 2004. - 240 с.

9. Стромнова Т.А. Карбонильные комплексы паладия [Текст] // Успехи химии. 1998. - Т. 67. - С. 542-572

10. Дунина В.В. Фосфапалладоцикланы: пути получения [Текст] // Успехи химии. 2004. - Т. 73. - С. 339-382.

11. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов [Текст]: сер. Аналитическая химия элементов / Гинзбург С.И. М.: Наука, 1972 613 с.

12. Афанасьев В.В. Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод [Текст]: // Рос. хим. ж 2006, т.