

THE ROLE OF PLATINUM-GROUP METALS IN MODERN SOCIETY

T. M. BUSLAEVA

The most interesting aspects of practical usage of unique elements in the Periodic Table – platinum-group metals – are over-viewed. Its role in modern society and unlimited opportunities for the search for new applications of them are shown.

Рассмотрены наиболее интересные аспекты практического использования уникальных элементов Периодической системы – платиновых металлов. Показаны их роль в современном обществе и неограниченные возможности для поиска новых областей применения.

© Буслаева Т.М., 1999

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ РОЛЬ В СОВРЕМЕННОМ ОБЩЕСТВЕ

Т. М. БУСЛАЕВА

Московская государственная академия
тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Платиновые металлы – это элементы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Их шесть: в пятом большом периоде – так называемые легкие платиновые металлы – рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd) с порядковыми номерами соответственно 44, 45, 46 и в шестом – тяжелые осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt), имеющие порядковые номера 76, 77, 78. Вместе с золотом и серебром металлы платиновой группы образуют семейство благородных металлов – благородных потому, что они отличаются низкой химической активностью, высокой коррозионной стойкостью, а изделия из них имеют красивый, благородный внешний вид.

Платина (от исп. plata – серебро), элемент, давший название всей рассматриваемой группе металлов, известна человечеству с незапамятных времен: следы платины обнаруживаются еще в древнеегипетских инкрустациях. Однако первое упоминание о ней в архивах относится к 1735 году, а первое описание выполнено испанским офицером, физиком и математиком Доном Антонио де Ульоа в 1748 году [1]. К тому периоду относятся начало исследований доставленных из Южной Америки, с территории нынешней Колумбии, в Европу образцов платиновой руды (“сырой” платины) и попытки получения ковкого металла. Например, тогда уже была обнаружена способность платины растворяться в царской водке.

В 1803–1804 годах англичанин В.Х. Волластон обнаружил в растворе платины в царской водке следующие два металла платиновой группы: палладий (в честь астероида Паллас) и родий (родов – розовый, соли родия имеют розовую окраску). Из нерастворимого остатка после растворения “сырой” платины в царской водке другой английский исследователь, С. Теннант, выделил еще два платиновых металла: иридий (iridium – радуга) и осмий (osmium – запах, летучий оксид осмия имеет неприятный запах). И наконец, в 1844 году профессором химии Казанского университета К.К. Клаусом был открыт рутений – последний из элементов платиновой группы, названный ученым в честь своего отечества (от лат. Ruthenia – Россия). Важно подчеркнуть, что

открытие этого элемента именно в России во многом предопределено тем обстоятельством, что двумя десятилетиями ранее на Урале были разведаны богатейшие залежи самородной платины, и к 1835 году Россия уже чеканила платиновые монеты. Это свидетельствовало о высоком для того времени уровне развития химической науки и инженерной мысли.

Без преувеличения можно сказать, что химия платиновых металлов есть преимущественно химия координационных соединений. Как типичные переходные элементы металлы платиновой группы имеют частично заполненные *d*-орбитали, вследствие чего характеризуются склонностью к образованию комплексных соединений. При этом они могут иметь разные степени окисления: так, для рутения и осмия известны соединения со всеми возможными степенями окисления центрального атома от 0 до +8 [2].

Платиновые металлы, соединения и материалы на их основе (сплавы, катализаторы, порошки, покрытия, оксидные пленки) сочетают в себе уникальные физические и химические свойства (табл. 1), благодаря чему играют важную роль в разных отраслях промышленности, в химии (анализе, катализе), биологии, медицине, и спрос на них во всех развитых странах мира неуклонно растет. Они незаменимы в электронике, радио- и электротехнике, химической и нефтеперерабатывающей отраслях, приборостроении, атомной и ракетной технике. Платиновые металлы гарантированно обеспечивают надежную работу вычислительных, измерительных, контролируемых приборов и устройств. Эффект от использования платиновых металлов переоценить невозможно. Платиновые металлы образуют валютный фонд государства.

КАК ПОЛУЧАЮТ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Содержание платиновых металлов в земной коре (кларк) оценивается, по данным разных авторов, на уровне 10^{-6} – 10^{-8} % для платины, 10^{-6} – 10^{-9} % для палладия и 10^{-6} – 10^{-11} % для остальных платиновых металлов [3]. Собственно минералы платиновых металлов не образуют месторождений, перспективных для промышленной переработки. Минералы платины и палладия преимущественно вкраплены в основные рудообразующие сульфидные минералы меди, никеля, железа: халькопирит, пентландит, пирротин. Рутений, родий, осмий и иридий, которые называют редкими платиновыми металлами, как правило, замещают атомы цветных металлов и железа в кристаллических решетках их минералов. Таким образом, платиновые металлы являются не только редкими, но и рассеянными элементами.

По запасам платиновых металлов, которые оцениваются суммарно в 56 тыс. т, Россия занимает второе место в мире после Южно-Африканской Республики. Уральские россыпи самородной платины практически выработаны, и главным источником платиновых металлов в России являются сульфидные медно-никелевые руды полуострова Таймыр. Крупнейшее месторождение сульфидных полиметаллических руд находится в Садбери, канадской провинции Онтарио, где два миллиарда лет назад врезался в землю гигантский метеорит, открыв путь на поверхность магме, богатой ценными металлами.

При переработке медно-никелевых руд металлы платиновой группы следуют за никелем и медью по всем технологическим цепочкам, концентрируясь в черновом (неочищенном) никеле и черновой меди [4]. Если в исходной руде содержание платиновых металлов колеблется от десятых долей грамма до нескольких граммов на 1 т, то в черновом никеле,

Таблица 1. Свойства платиновых металлов

Параметр	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомная масса	101,07	102,9	106,4	190,2	192,22	195,09
Атомный объем, см ³ /моль	8,177	8,286	8,859	8,419	8,516	9,085
Электронная конфигурация	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ¹	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹
Характерные степени окисления	+3, +4	+3	+2	+4, +6	+3, +4	+2, +4
Ионный радиус, нм	0,062	0,065	0,064	0,065	0,065	0,064
Первый потенциал ионизации, В	7,364	7,46	8,33	8,7	9,0	9,0
Тип кристаллической решетки	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК
Плотность при 20°C, г/см ³	12,45	12,41	12,02	22,61	22,65	21,45
Температура плавления, °C	2334	1960	1554	3050	2447	1769
Температура кипения, °C	4080	3700	2900	5020	4500	3800
Нормальный окислительный потенциал по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25°C	+0,45	+0,8	+0,987	+0,85	+1,15	+1,2
Удельное электросопротивление при 300 К, мкОм · см	7,55	5,01	10,804	10,59	5,33	10,81
Упругие свойства при 300 К, ГПа	485	386	124	570	538	173

ГПУ – гексагональная плотноупакованная, ГЦК – гранецентрированная кубическая.

например, ориентировочно присутствует 350 г/т платины и 750 г/т палладия. На заключительном этапе – в процессе электролиза черного металла (он является катодом) – платиновые металлы, а также золото и серебро, которые характеризуются положительными значениями окислительных потенциалов (см. табл. 1), не переходят в электролит. Они оседают на дно электролизной ванны в виде осадка – шлама. Именно электролитные шламы служат непосредственным источником платиновых металлов. Из них получают богатые платиновые концентраты, а затем (на аффинажных заводах) путем сложных химических превращений комплексных соединений и сами металлы.

Производство платиновых металлов измеряется в тройских унциях (унция – единица массы в английском системе мер; тройская унция равна 31,1 г), а цены – в долларах за тройскую унцию. Тенденции изменения цен на платиновые металлы определяются конъюнктурой рынка. Цены меняются даже не по годам, а по месяцам и дням, однако независимо от абсолютного значения цены платина всегда дороже золота. Самый дешевый из металлов платиновой группы – рутений (для сравнения: в 1996 году при цене на платину около 400 долларов за тройскую унцию рутений стоил не более 1 доллара).

СТРУКТУРА ПОТРЕБЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Металлы платиновой группы, как уже отмечалось, сочетают в себе самые разные свойства: термостойкость и пластичность, коррозионную устойчивость и свариваемость, отражательную и эмиссионную способность, тепло- и электропроводность и высокие магнитные характеристики. В табл. 2 приведена примерная структура потребления платиновых металлов, из которой видно, что они имеют и общие сферы применения, и присущие лишь отдельно взятым металлам. Так, в химической промышленности, в электронике, электротехнике используются почти все металлы платиновой группы. В то же время никакие другие металлы не могут заменить иридий в производстве тиглей – контейнеров для получения лазерных и других кристаллических материалов. Иридий выдерживает чрезвычайно высокие температуры (см. табл. 1), которых требует процесс выращивания кристаллов. Его применение исключает коррозию, способную загрязнить драгоценный расплав.

Обращает на себя внимание факт, что в табл. 2 отсутствуют данные о структуре потребления осмия, являющегося самым редким платиновым металлом. Он производится ежегодно в крайне малых (килограммовых) количествах и расходуется преимущественно на выпуск сверхтвердых специальных сплавов, отличающихся повышенной стойкостью к истиранию, для производства компасных игл, осей, трущихся частей точных инструментов и, на-

Таблица 2. Структура потребления платиновых металлов, %

Отрасль	Металл				
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Химическая	4,5	3,4	2,8	48	37
Электронная и электротехническая	4,3	43,5	1,8	–	55
Производство автомобильных катализаторов	31,6	26,5	89,5	–	–
Ювелирная	37,8	–	–	–	–
Стекольная	4,7	–	3,7	–	–
Производство тиглей	–	–	–	8	–
Нефтехимическая	2,5	–	–	–	–
Покупки инвесторами	7,2	–	–	–	–
Прочие	7,4	5,3	2,2	44	8

конец, дорогих шариковых ручек. Классической областью применения осмия в виде тетраоксида OsO₄ стала гистология (наука о тканях многоклеточных животных и человека) благодаря способности этого соединения восстанавливаться на различных функциональных узлах клеток при контактах с биологической тканью и окрашивать ее.

Следует заметить, что приведенные в табл. 2 цифры отражают структуру потребления платиновых металлов, сложившуюся в 90-х годах нашего столетия. Появление новых областей применения либо свертывание существующих будет неизбежно приводить к перераспределению платиновых металлов между ними. В одной статье невозможно не только рассказать, но и перечислить все области промышленности, техники, технологии, науки, где мы сталкиваемся с металлами платиновой группы. Остановимся на наиболее важных и интересных.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ И КАТАЛИЗ

Одним из наиболее удивительных свойств платиновых металлов является их способность ускорять (катализировать) различные химические процессы – гидрирования и дегидрирования, полимеризации и изомеризации, окисления и восстановления. Именно платине обязано своим появлением понятие “катализ”, введенное Й.Я. Берцелиусом в 1835 году [5]. Каталитические свойства мелкодисперсного порошка платины – черни – еще раньше обнаружил Доберейнер, заметивший окисление спирта и образование уксусной кислоты под действием платины.

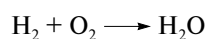
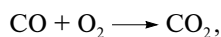
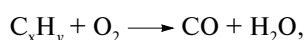
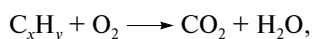
Нет ни одного платинового металла, который не сказал бы своего веского слова в катализе. С их участием организованы крупнотоннажные производства, например производство азотной кислоты, где на стадии окисления аммиака катализатором служит сетка из сплава платины и 5–10% родия, или производство уксусной кислоты взаимодействием метилового спирта с оксидом углерода (реакция

карбонилирования) в присутствии карбонильного комплекса родия. Потенциального использования ждут сотни каталитически активных комплексов Ru, Os, Ir, Rh. Однако, пожалуй, самым ярким примером использования каталитических свойств металлов платиновой группы служит процесс очистки, или дожигания, выхлопных газов автомобилей. Проблему автомобильных катализаторов породила сама жизнь — с ростом числа автомобилей в мире резко ухудшилась экологическая ситуация.

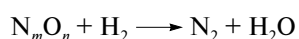
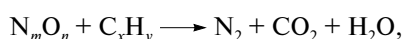
Первоначально, в 70-е годы, в автомобильных катализаторах использовали только платину на металлических и неметаллических ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) носителях. Затем, принимая во внимание ее высокую стоимость, стали переходить на платино-палладиевые устройства, сокращая одновременно удельный расход платины с 3 до 1,6 г в расчете на один образец. Установка таких катализаторов позволила устранить только два токсичных компонента выхлопных газов: углеводороды и оксид углерода. Между тем при сжигании 1 т горючего наряду с 40–50 кг CO и 0,3–5 кг NH_3 и углеводородов выделяется от 12 до 24 кг оксидов азота [6].

Химико-каталитические процессы, протекающие в системе очистки выхлопных газов, можно представить в виде группы уравнений.

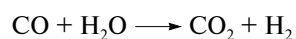
Реакции группы А:



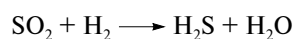
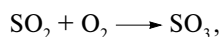
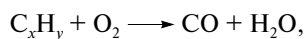
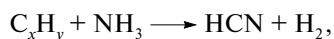
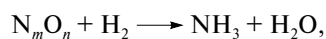
Реакции группы Б:



Реакции группы В:



Реакции группы Г:



Реакции группы А вызывают окисление недогоревших в двигателе углеводородов, а также оксида углерода и водорода, образовавшихся в протекающих параллельно реакциях групп В и Г, причем последние относятся к числу нежелательных: они спо-

собствуют новым вредным выбросам. Эти реакции возможны при неправильно подобранном составе катализатора, использовании низкокачественного серосодержащего бензина, в неблагоприятных условиях работы двигателя. В реальных системах число вероятных побочных реакций значительно больше, что необходимо обязательно учитывать.

Скорость реакций группы А значительно выше таковой для реакций группы Б, приводящих к восстановлению оксидов азота. Важнейшую функцию ускорения реакций этой группы выполняет родий, поэтому наиболее эффективны трехфункциональные катализаторы, которые нейтрализуют и оксиды азота. Содержание родия в расчете на один фильтр для очистки выхлопов составляет 0,34 г. В настоящее время львиная доля производимого родия расходуется в производстве автомобильных катализаторов: при общем объеме выпуска родия в 1995 году в количестве 459 тыс. тройских унций 450 пошло на получение автомобильных катализаторов.

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Еще тридцать–сорок лет назад о применении рутения ничего не было известно: отмечалось только, что это весьма редкий металл, имеющий всего один минерал — лаурит RuS_2 , найденный на о-ве Борнео. В чистом виде его использовали в изготовлении термопар и как катализатор, в сплавах — в ювелирном деле. Открытие металлической проводимости диоксида рутения RuO_2 в 1962 году стало поистине революционным. Оно послужило толчком для проведения исследований электрических свойств простых и смешанных оксидов элементов платиновой группы, а открытая позднее советскими учеными Н.М. Жаворонковым, В.Б. Лазаревым и И.С. Шаплыгиным корреляция между электронной конфигурацией и типом проводимости позволила осуществлять направленный синтез оксидных материалов с заданными свойствами. Без резистивных паст на основе оксидов рутения, которые нашли применение в тонко- и толсто пленочных гибридных интегральных схемах, прогресс электронной техники был бы просто невымыслим.

Аналогичное явление произошло и с палладием. До 50-х годов рутений применялся преимущественно как ювелирный металл (наряду с золотом, серебром и платиной) и компонент стоматологических сплавов. Далее началась новая эра в его использовании — в качестве проводящих паст на основе палладиевых и палладий-серебряных порошков, которые образуют токопроводящие дорожки электронных схем и внутренние электродные слои, а также выводы конденсаторов. На эти цели расходуется в настоящее время без малого половина производимого палладия (см. табл. 2).

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

И наконец, есть одна сфера применения платиновых металлов и их соединений, где их уникальные свойства жизненно необходимы, — это медицина. Комплекс дихлородиамминоплатина(II) *цис*-строения — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (*цис*-ДДП) обладает антиканцерогенными свойствами и внедрен в клиническую практику как эффективный препарат в химиотерапии рака. Интересно, что комплекс платины(II) того же состава, но *транс*-строения противоопухолевой активностью не обладают. Препарат ДДП стал родоначальником нескольких новых поколений противоопухолевых препаратов цитостатического действия. Биологической активностью обладают соединения и других платиновых металлов, например комплексы рутения с диметилсульфоксидом и имидазолом, но эти вещества еще ждут своих исследователей.

Известно, что соединения платиновых металлов обладают антимикробной и противовирусной активностью. Так, с участием автора выполнены разработки по использованию одного из комплексов палладия с гексаметилентетраминном (уротропином) для лечения особо опасных патогенных субвирусов — прионов, этой новой чумы, надвигающейся на человечество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможности платиновых металлов безграничны и неисчерпаемы. Потенциальной областью применения платины является, например, производство топливных элементов, где она используется в качестве катализатора. По прогнозам экспертов, в 2000 году ожидаемый уровень спроса на платину для этой цели вырастет в 350 раз по сравнению с 1987 годом. Принцип, использованный при конст-

руировании топливных элементов, известен более 150 лет назад и основан на получении электрического тока в результате реакции между газообразным водородом и кислородом с образованием воды. На основе указанного принципа в США работают топливные ячейки для получения электроэнергии на борту космических кораблей, а в Японии уже создана промышленная электростанция. Бесшумные, не загрязняющие окружающую среду электростанции на топливных элементах имеют громадную перспективу. И в XXI веке платиновые металлы ждут большое будущее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоренко Н.В. Развитие исследований платиновых металлов в России. М.: Наука, 1985. 264 с.
2. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
3. Генкин А.Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968. 106 с.
4. Металлургия благородных металлов / Под ред. Л.В. Чугаева. М.: Металлургия, 1987. 432 с.
5. Синицын Н.М. Благородные металлы и научно-технический прогресс. М.: Знание, 1987. 46 с.
6. Что мы знаем о химии?: Вопросы и ответы / Под ред. Ю.Н. Кукушкина. М.: Высш. шк., 1993. 303 с.

* * *

Татьяна Максимовна Буслаева, доктор химических наук, доцент Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов — химия и технология платиновых металлов, химия экстракции, микроволновая химия. Автор и соавтор свыше 180 работ, монографии "Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов" и 18 изобретений.