

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ



Ru Rh Pd

	Ru	Rh	Pd
В-ные эл.	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}$
T плав., °C	2250	1966	1552
Плотность, г/см³	12,45	12,41	12,02

Наряду с серебром и золотом, эти металлы называются благородными (или драгоценными) за их высокую химическую стойкость красивый внешний вид и высокую стоимость.

Os Ir Pt

	Os	Ir	Pt
В-ные эл.	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
T плав., °C	3040	2410	1769
Плотность, г/см ³	22,61	22,65	21,45

**Осмий и иридий самые «тяжелые» (плотные)
из известных элементов.**

Распространенность и минералы

Содержание платиновых металлов в земной коре:

Pd – 71 место, **Pt** – 72 место, **Rh** – 75 место,
Ir – 76 место, **Ru** – 73 место, **Os** – 74 место.
(в природе 82 «стабильных» элемента)

Собственные минералы платиновых металлов практически не образуют месторождений, перспективных для промышленной разработки. Эти минералы преимущественно вкраплены в основные рудообразующие сульфидные минералы меди, никеля, железа.




Johnson Matthey


НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ

 КРАСЦВЕТМЕТ





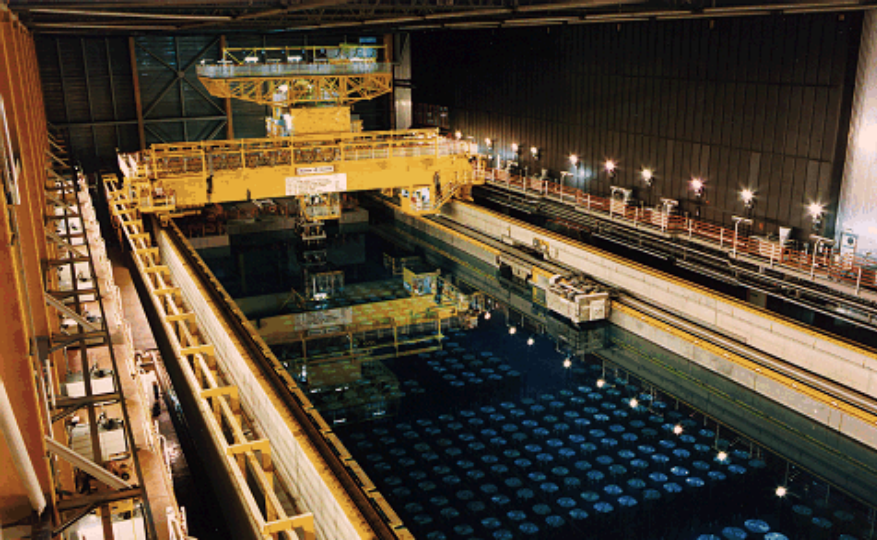
На долю вторичных источников платиновых металлов (лом, отработанные катализаторы и др.) приходится от 10 до 33% ежегодного мирового производства ЭТИХ металлов.



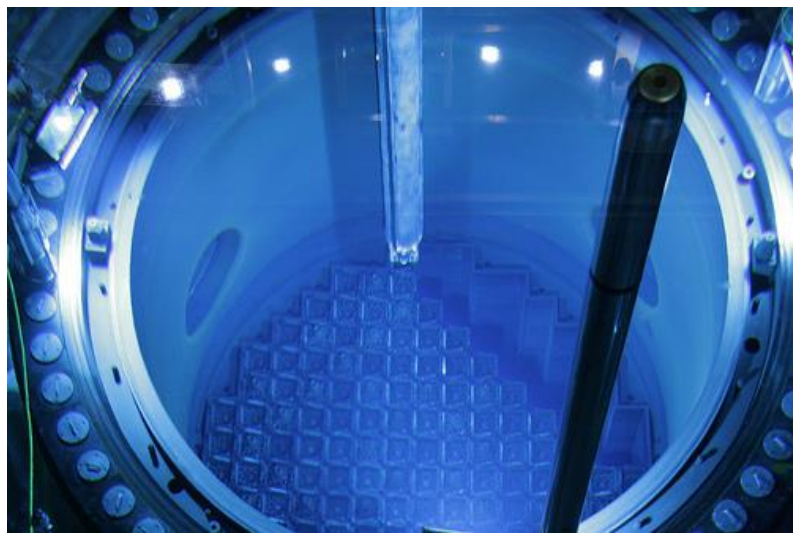
FREETORG
www.freetorg.com



FREETORG
www.freetorg.com



ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОТРАБОТАННОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ (ОЯТ)



Ru, Rh, Pd

Реакторы на тепловых нейтронах (РТН)
(топливо – UO_2 (^{235}U), глубина выгорания
топлива – 33 ГВт*сут/т, 10 лет выдержки ОЯТ):
**~2,1 кг Ru, ~0,4 кг Rh, ~1,3 кг Pd в среднем на
одну тонну топлива.**

Для реакторов на быстрых нейтронах (РБН)
содержание осколочных платиновых металлов
возрастает на порядок.

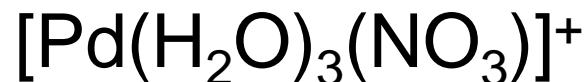
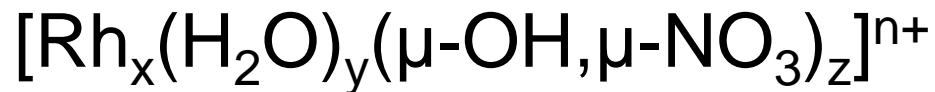
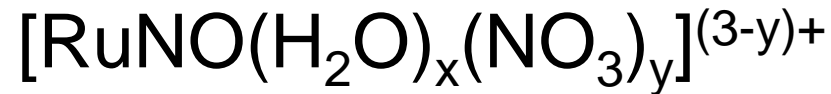
ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ОЯТ

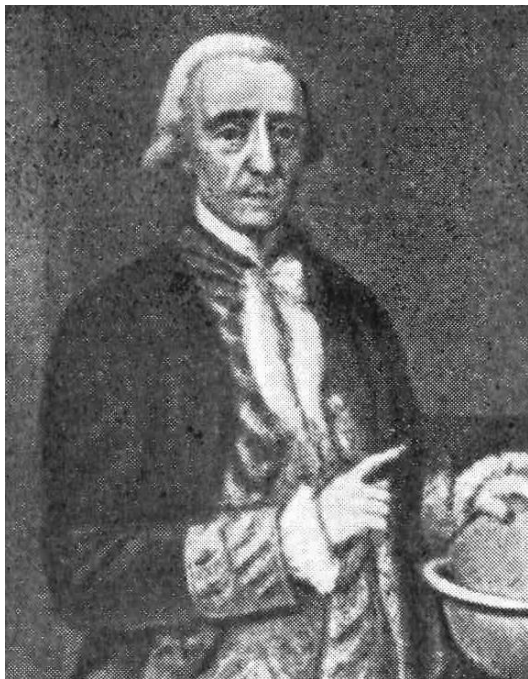
Год	Количество облученного топлива, т.	Накопление пл. металлов в облученном топливе, т.	Мировые запасы пл. металлов, т.
2000	173000-181000	Ru: 364-381 Rh: 71-75 Pd: 218-228	Ru: 3090 Rh: 620 Pd: 6870
2030	676000-832000	Ru: 1423-1752 Rh: 280-344 Pd: 850-1047	Ru: 2870 Rh: 370 Pd: 4100

ПЕРЕРАБОТКА ОЯТ

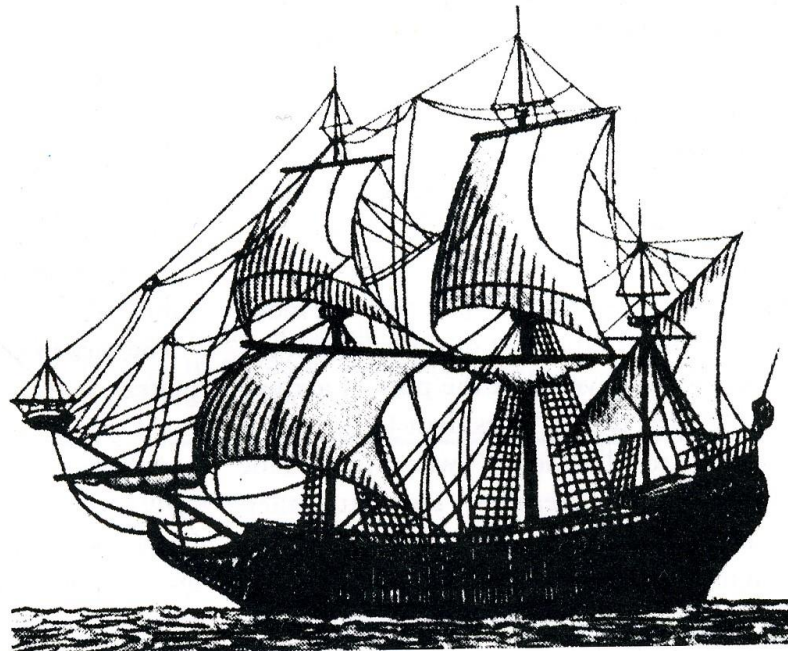
ПУРЕКС-процесс – технология переработки ОЯТ, включающая растворение отработавших ТВЭЛов в азотной кислоте, отделение урана и плутония экстракцией в трибутилфосфате.

Формы существования Ru, Rh, Pd в азотнокислых технологических растворах:





A Spanish galleon from the 18th Century, typical of those used, among other ships, to carry platina from New Granada to the port of Cadiz in Spain. Platina was transported in the ship recorded in the register of gold, silver and fruits under the care of the ship's purser. In the event of attack, to avoid the danger of platina falling into the hands of enemies, in most cases the English, it was ordered that the boxes be thrown overboard as was the usual practice with the official correspondence



Антонио де Ульоа (1716 – 1795) – испанский морской офицер, физик и математик, которого не вполне заслуженно иногда называют первооткрывателем платины. Считается, что он первым привез в Европу (в Испанию) из Южной Америки, с золотоносных месторождений Перу, образцы самородной платины. Известен же этот металл с незапамятных времен: его белые тяжелые зерна нередко находили при добыче золота.

Pt – известна давно. **Plata** – исп., серебро.

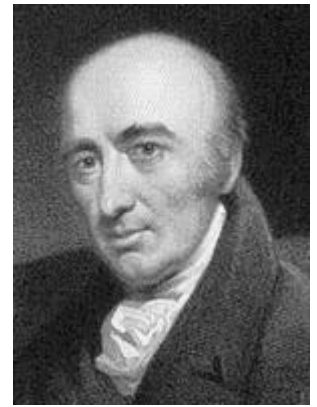


Наиболее крупные самородки Pt найдены на Среднем Урале, самый тяжелый - 9635 г.



Палладий (Pd) в честь астероида Паллада
Родий (Rh) от греч. ρόδον – розовый
Выделены в 1803-1804 г.г. из «сырой» платины

Уильям Гайд Волластон



Иридий (Ir) от греч. ἰριδίοσ – радуга
Осмий (Os) от греч. οσμή – запах

Смитсон Теннант

Выделены в 1804 г. из «сырой» платины



Рутений (Ru) от лат. Ruthenia – Россия
Выделен в 1844 г. из «сырой» платины

Карл Карлович Клаус

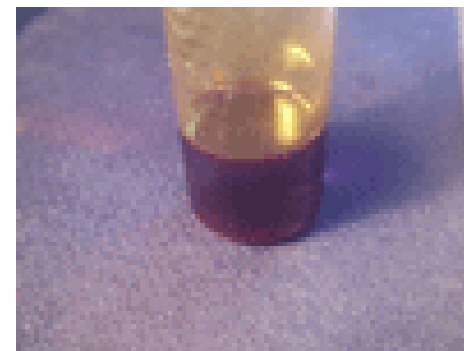
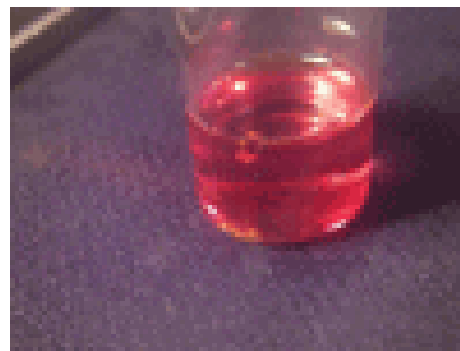
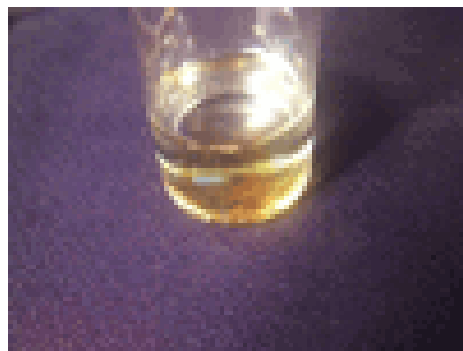
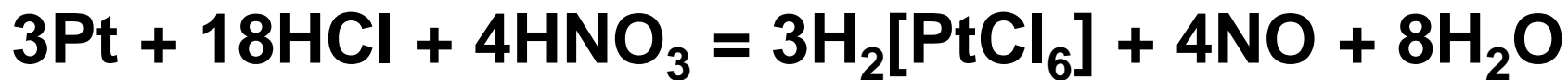
Основные степени окисления

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
0	0	0	0	0	0
(+1)	+1	+2		(+1)	+2
(+2)	(+2)	(+3)	(+2)	(+2)	(+3)
+3	+3	+4	+3	+3	+4
+4	(+4)	(+5)	+4	+4	(+5)
+6	(+5)	(+6)	+6	(+5)	(+6)
+8	(+6)		+8	(+6)	

Простые вещества

Ru, Os, Rh, Ir – не растворимы в индивидуальных кислотах и их смесях.

Pt – растворяется только в «царской водке» с образованием платинохлористоводородной к-ты



Простые вещества

Групповые методы вскрытия:

1. «Щелочная плавка», например, с Na_2O_2
2. Твердофазное хлорирование, $\text{M} + \text{KCl}_{\text{ТВ.}} + \text{Cl}_2$
3. Гидрохлорирование, $\text{M} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$

Основные степени окисления

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
0	0	0	0	0	0
(+1)	+1	+2		(+1)	+2
(+2)	(+2)	(+3)	(+2)	(+2)	(+3)
+3	+3	+4	+3	+3	+4
+4	(+4)	(+5)	+4	+4	(+5)
+6	(+5)	(+6)	+6	(+5)	(+6)
+8	(+6)		+8	(+6)	

Простые вещества

Все платиновые металлы можно перевести в растворимое состояние:

1. «Щелочная плавка»

окислительное щелочное плавление ($T=500-700^{\circ}\text{C}$)



2. Твердофазное хлорирование, $\text{M} + \text{KCl}_{\text{ТВ.}} + \text{Cl}_2$ ($T=600-900^{\circ}\text{C}$):

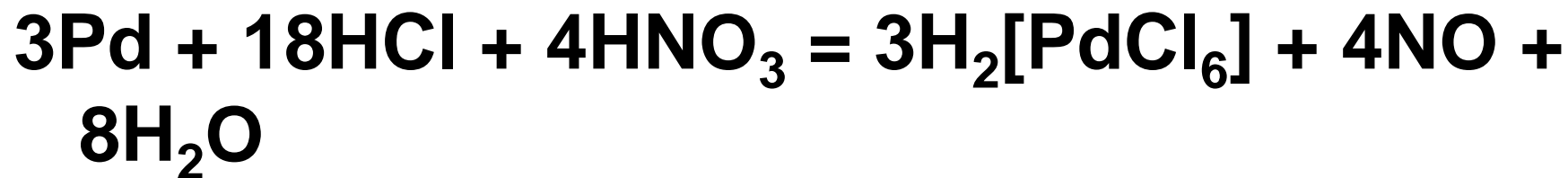


3. Гидрохлорирование, $\text{M} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$



Простые вещества

Pd



при нагревании:

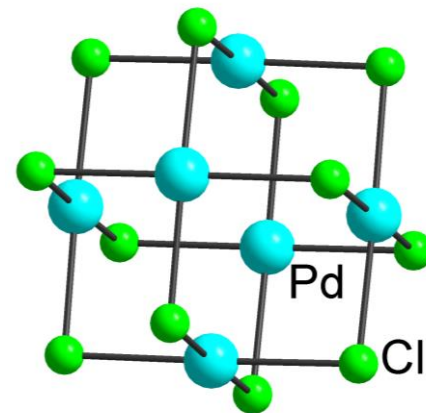
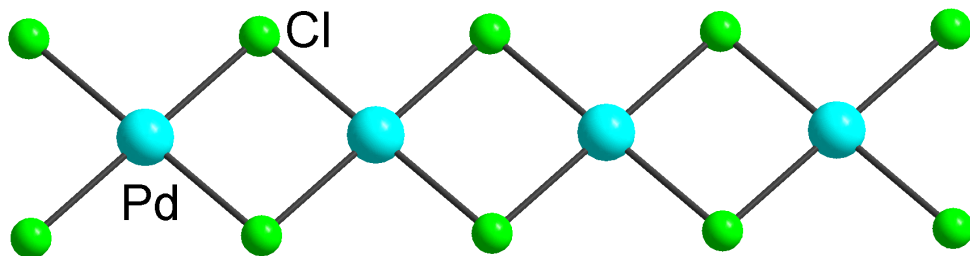


Pd(II) и Pt(II)

Простые соединения менее характерны, чем комплексные.

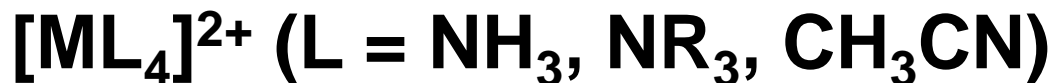


Платина устойчива к действию O_2



Комплексы Pd(II) и Pt(II)

Доминируют квадратные комплексы.

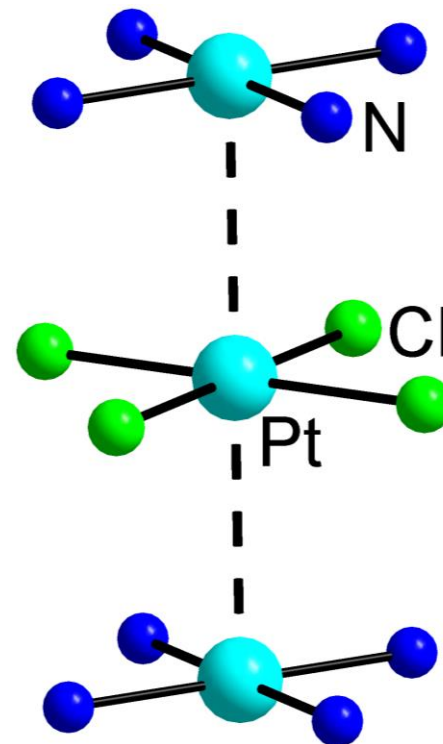


Зеленая соль Магнуса:



Бесцветный $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и

розовый $[PtCl_4]^{2-}$

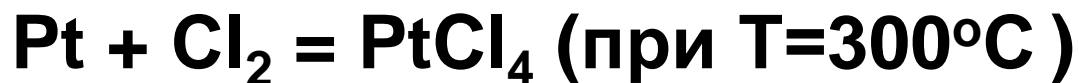


Pd(IV) и Pt(IV)

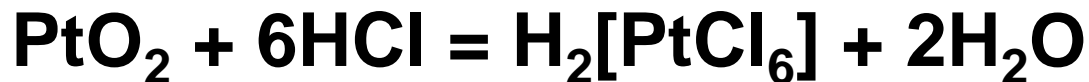
Галогениды Pd: PdF_4 и $(\text{PdF}_3 - \text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6])$



Галогениды Pt: PtX_4 (X = F, Cl, Br, I)



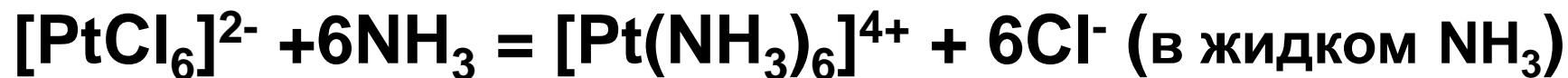
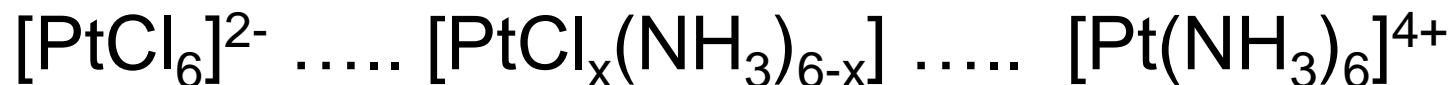
Оксиды – только PtO_2 или $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Комплексы Pd(IV), Pt(IV)

Множество термодинамически стабильных и кинетически инертных октаэдрических комплексов.

Например синтезирован весь ряд от



Характерны реакции окислительного присоединения:



Комплексообразование стабилизирует Pd⁴⁺ :

PdCl₄ – не существует при комнатной T



Pt(V) и Pt(VI)

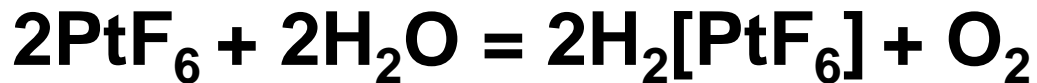


– при 200°C и повышенном давлении фтора;
молекулярная структура,

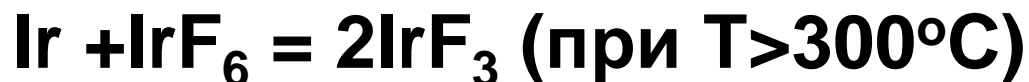
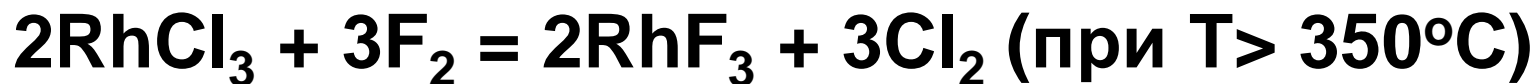
темно-красное вещество, $T_{\text{пл}} = 61^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} = 69^\circ\text{C}$

Сильнейший окислитель:

окисляет инертный газ ксенон и диоксиген

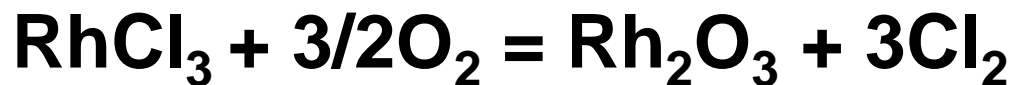


Соединения Rh(III) и Ir(III)



Коммерческие препараты – $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (темно-красный) и $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (темно-зеленый).

Оксиды получают косвенным путем, поскольку металлы устойчивы к нагреванию в кислороде



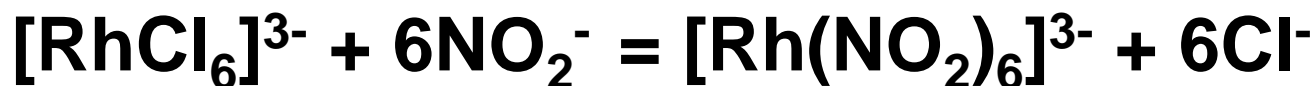
Ir_2O_3 – в чистом виде не получен

Rh_2O_3 – хорошо охарактеризован

Комплексы Rh(III) и Ir(III)

Известно очень много комплексов, в основном октаэдрические и кинетически инертные.

Нитритные комплексы широко используются при получении и очистке родия:



неблагородные металлы выпадают в осадок в виде гидроксидов

$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ – хорошо растворим

$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ – плохо растворим

Особенности Ru и Os

Os(VIII) OsO₄, молекулярная решетка T_{пл}=40°C, T_к= 130°C

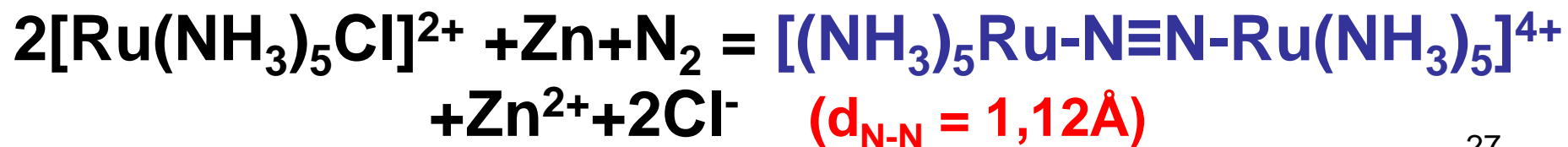
Ru(VIII) RuO₄, молекулярная решетка T_{пл}=25°C, T_к= 130°C

Os + 2O₂ = OsO₄ (при T > 300°C, медленно уже 20°C), очень устойчив

RuO₂ + 2NaIO₄ = RuO₄ + 2NaIO₃ неустойчив, разлагается при 180°C со взрывом



Химическая фиксация азота:





ЮАР – 57%мирового производства платиновых металлов



1 Troy Ounce = 31,1 грамм

Россия – лидер по
производству
палладия (до 50%)



ЦЕНЫ НА ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Rh – 76 \$ за 1 грамм

Pt – 56 \$ за 1 грамм

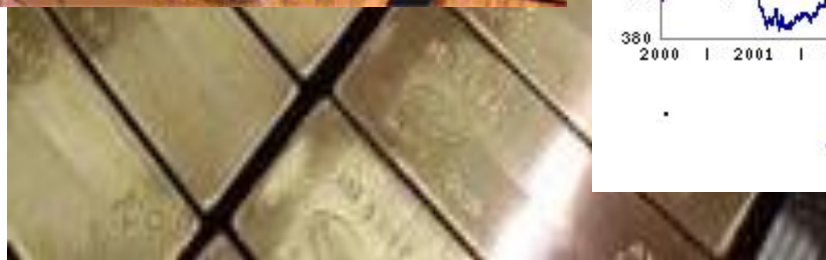
Pd – 25 \$ за 1 грамм

Ir – 34 \$ за 1 грамм

Ru – 6 \$ за 1 грамм



Au – 47 \$ за 1 грамм



Структура потребления платиновых металлов в 2010 году

ПЛАТИНА (187 тонн)

40% - автокатализаторы

32% - ювелиры

6% - инвестиции

6% - химия

5% - стекловарение

4% - медицина

ПАЛЛАДИЙ (203 тонн)

58% - автокатализаторы

16% - электротехника

8% - инвестиции

7% - ювелиры

7% - стоматология

4% - химия

РОДИЙ (17 тонн)

83% - автокатализаторы

8% - химия

4% - стекловарение

КАТАЛИЗ

ДОЖИГАТЕЛИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ



CO, NO_x, "CH"



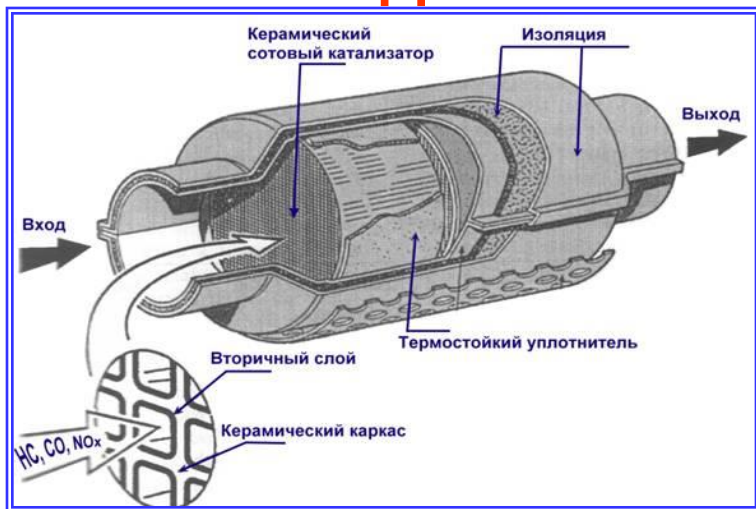
theage.com.au → novostey.com



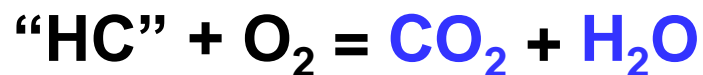


КАТАЛИЗ

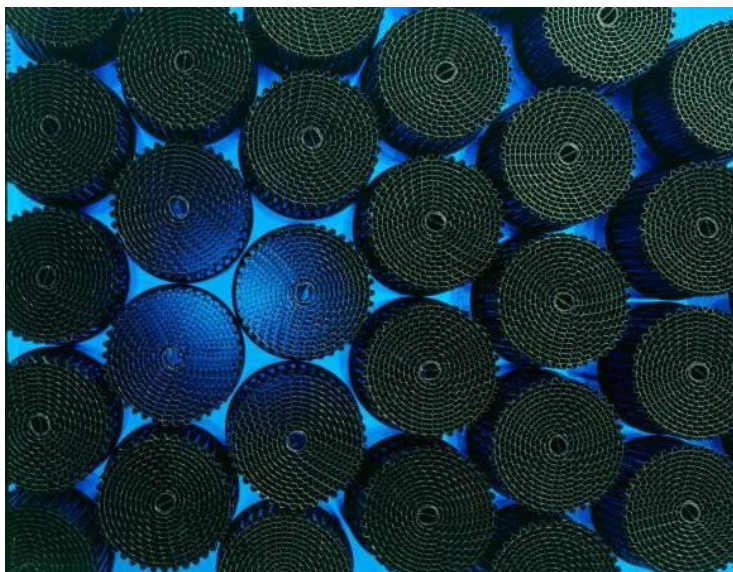
ДОЖИГАТЕЛИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ



Окисление:



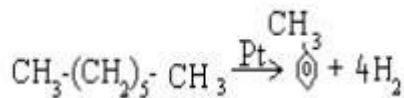
Восстановление:



КАТАЛИЗ

нефтехимия

Каталитический риформинг - это каталитическая ароматизация тяжелых бензинов с целью повышения октанового числа. (платина, платина-рений)



платиновая сетка
производство
азотной кислоты



Ювелирная промышленность

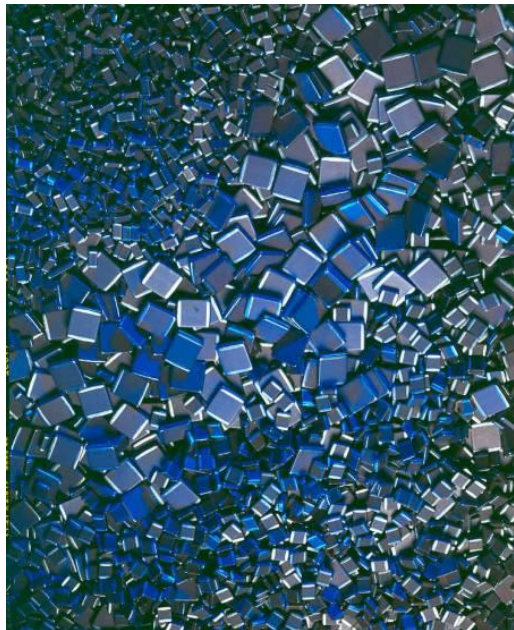


Платина не изнашивается и является надежной оправой для драгоценных камней. Многие знаменитые драгоценные камни оправлены в платину, например, бриллиант Кох-и-Нор в Британской короне.

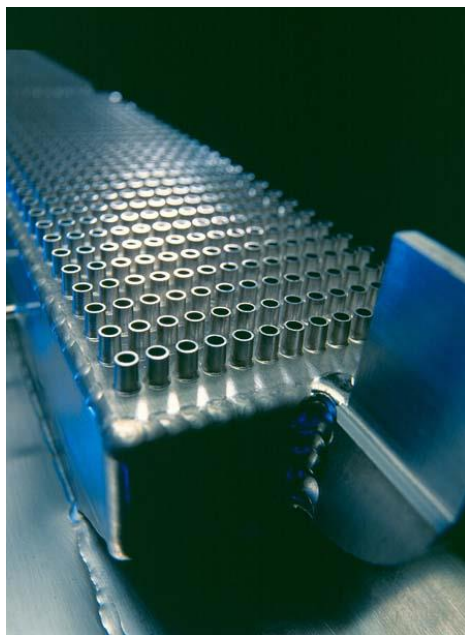




Промышленность



**Палладиевые
конденсаторы**



**Платино-родиевые
фильтры**



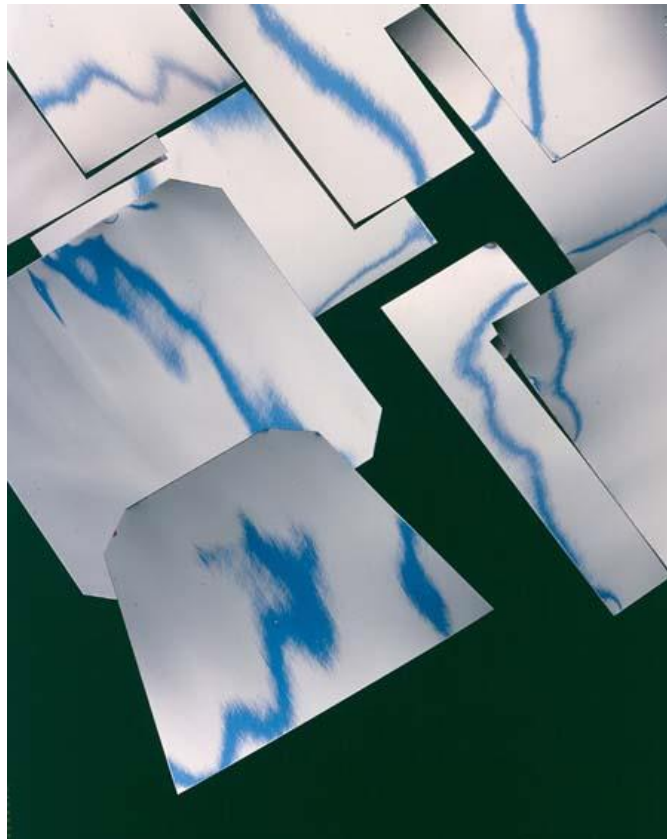
**Платинированные
мешалки**

Платина – конструкционный материал стекловаренных печей для производства высококачественного оптического стекла. Из платины и ее сплавов изготовлены фильтры для получения стекловолокна, и электроды в электролизных аппаратах, лабораторная посуда и оборудование, кислото- и жароупорная аппаратура химических заводов. Несмотря на высокую стоимость, применение платинового оборудования оправдывает себя, так как позволяет получать высококачественные стекла для микроскопов, биноклей и других оптических приборов. Значительное увеличение потребления платины в стекольной промышленности связано с расширением производства стекла для жидкокристаллических дисплеев.

Промышленность



**Иридиевые
воронки**



**Родиевая фольга для
производства зеркал**



Иридиевый тигель

Платина применяется в точных приборах. Из тонкой платиновой проволоки делают термометры сопротивления. Широко используются и термопары из платино-родиевых сплавов.

Промышленность



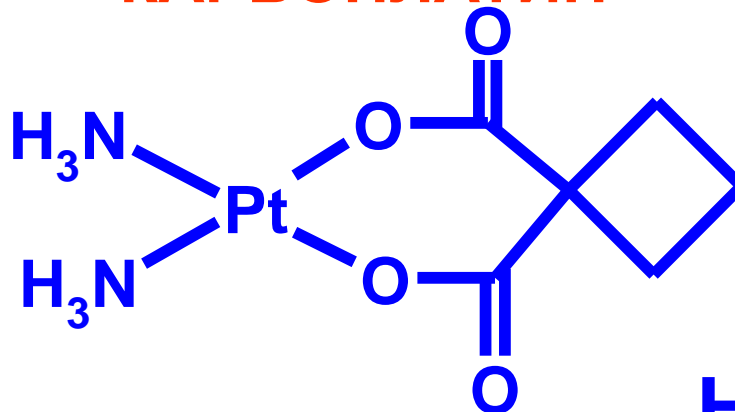
Платиновые тигли



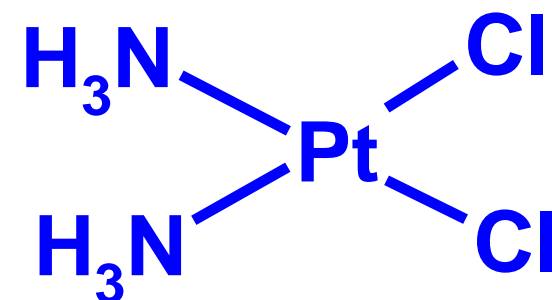
Медицина



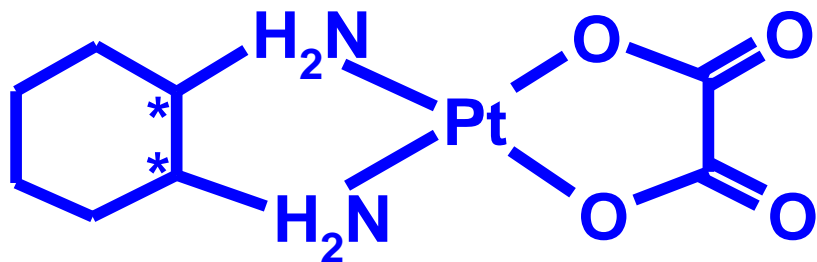
КАРБОПЛАТИН



ЦИСПЛАТИН

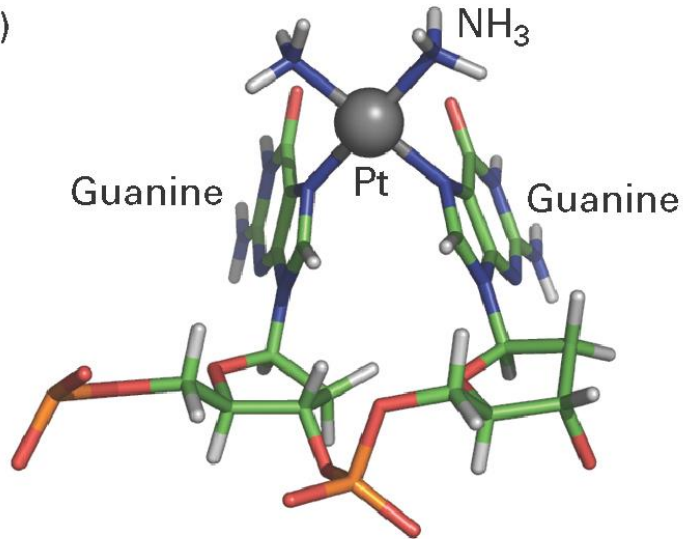


ОКСАЛИПЛАТИН

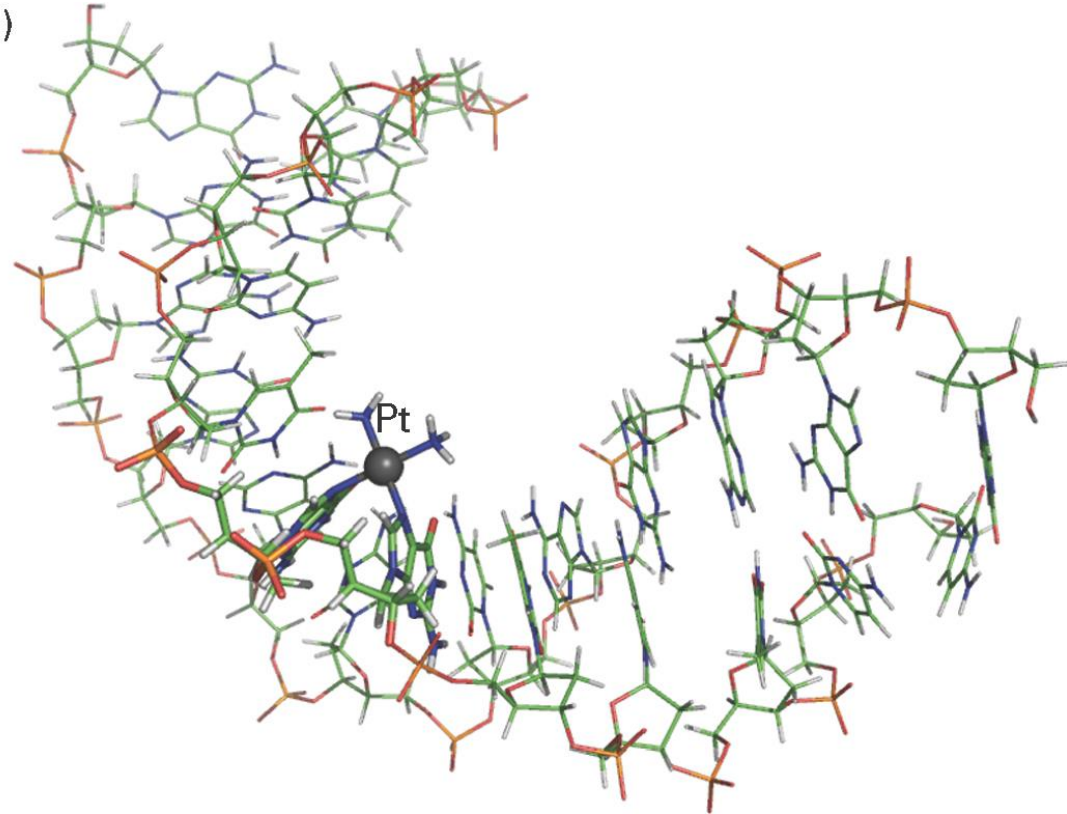


Взаимодействие цисплатина с ДНК

(a)



(b)



Действие основано на том, что соединение образует комплекс с гуанином, входящим в состав ДНК, тем самым подавляя репликацию. При этом происходит замедление роста опухолевых клеток.

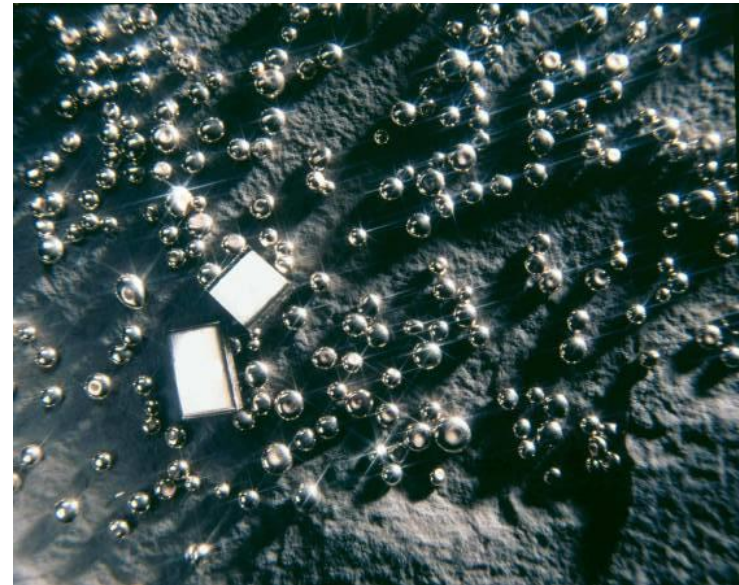
МЕДИЦИНА



Платиновые изделия
для лечения болезней
сердца



Медицинская платиновая проволока



Стоматологический сплав
на основе палладия



protown.ru





Термопары платина-родий и др., в качестве очень эффективного и долговечного измерения высоких (до 2200°С) температур нашли широкое применение сплавы родия с иридием (например ИР 40\60).