**Палладий - Шутка английского ученого**

С.И. Венецкий

В тот день Ричард Ченевикс - преуспевающий английский химик - проснулся раньше обычного. За окном висели тяжелые, мокрые насквозь тучи. Дождь, беззастенчиво тарахтевший всю ночь напролет, продолжал лить как из ведра, словно желая проверить водонепроницаемость лондонских крыш. Казалось, небеса решили выплеснуть на землю всю накопленную ими влагу.

Может быть, нам не следовало уделять столько внимания атмосферным осадкам, которыми, как известно, богат Туманный Альбион, если бы именно в это слякотное утро 1803 года не произошло событие, в конце концов приведшее к тому, что научная репутация Ченевикса оказалась подмоченной.

Просматривая за чашкой кофе свежие газеты, Ченевикс наткнулся на странное объявление, сообщавшее, что в магазине мистера Форстера - коллекционера и торговца минералами - можно по сходной цене приобрести новый металл - палладий, о котором еще вчера не слышал ни один химик мира.

Что это: шутка, научная мистификация или рекламный трюк? И хотя Ченевиксу было совершенно ясно, что ни о каком новом металле здесь не могло быть и речи, любопытство взяло свое: несмотря на непогоду, он все же отправился по указанному адресу.

К его великому удивлению Форстер действительно показал слиточек металла, по внешнему виду напоминавшего платину, но значительно более легкого. Он рассказал, что несколько дней назад получил письмо, написанное красивым почерком на дорогой бумаге. Анонимный корреспондент предлагал владельцу магазина попытаться продать небольшое количество неизвестного ранее металла, который был приложен к письму. Более Форстер ничего не мог сказать. Ченевикс решил купить слиточек, чтобы потом, проанализировав его, публично высмеять наглого лжехимика, который якобы открыл новый металл. Не грех было заодно и проучить торговца, принявшего участие в этой возмутительной фальсификации.

О своем намерении ученый оповестил коллег, и те с нетерпением ожидали результатов анализа. Вскоре Ченевикс выступил с сообщением, что так называемый палладий вовсе "не новый элемент, как постыдно заявлялось", а всего-навсего сплав платины со ртутью. Казалось бы, мошенническая проделка разоблачена, но как ни старались после этого другие химики обнаружить в палладии платину и ртуть, им это не удавалось. В чем же дело? Уязвленный Ченевикс поспешил объяснить и этот факт: по его мнению, причина крылась в том, что ртуть в сплаве очень прочно связана с платиной и разделить их практически невозможно. Более того, он даже указал рецепт приготовления сплава.

Страсти, разгоревшиеся вокруг нового металла, со временем начали утихать, как вдруг в одном из научных журналов появилось объявление, в котором предлагалась немалая премия (20 фунтов стерлингов!) тому, кто в течение года сможет приготовить палладий из платины и ртути по рецепту Ченевикса или любым иным способом. Желающих сорвать куш оказалось немало, но год прошел, а ни сам Ченевикс, ни кто-либо другой так и не обрели право на премию.

Спустя некоторое время после истечения назначенного срока, в 1804 году, на заседании Лондонского королевского общества (игравшего роль Академии наук) его секретарь, известный врач и химик Уильям Гайд Волластон, доложил, что при анализе платины он обнаружил в ней металл с теми же свойствами, что у палладия, купленного за год до этого Ченевиксом, и, кроме того, еще один новый металл, названный родием. А в начале 1805 года в том же журнале, где было помещено объявление о премии, Волластон опубликовал открытое письмо, в котором признался, что не кто иной, как он создал ажиотаж вокруг открытого им палладия: именно он предложил Форстеру для продажи слиточек нового металла и он же пообещал раскошелиться на 20 фунтов стерлингов.

Трудно сказать, чем руководствовался Волластон, столь необычным путем оповестивший мир о своем открытии. Для Ченевикса же все это означало полное фиаско. Потрясенный неудачей, он вскоре после описанных событий вообще забросил занятия химией.

Назвав новый металл палладием, Волластон тем самым отдал дань уважения совершенному в 1802 году астрономическому открытию немецкого ученого Г. Ольберса, обнаружившего в солнечной системе неизвестную ранее малую планету (или астероид), которую он окрестил Палладой в честь древнегреческой богини мудрости Афины Паллады.

Спустя четверть века в издаваемом в России "Горном журнале" появилось следующее сообщение: "В 1822 году Г. Бреан имел поручение от испанского правительства очистить и обратить в слитки всю платину, собранную в Америке в течение многих лет. При сем случае, обрабатывая более 61 пуда сырой платины, отделил он два с четвертью фунта палладия, металла, открытого Волластоном и по чрезвычайной редкости своей ценимого в пять с половиной раз выше золота".

Сегодня, когда с относительной точностью подсчитано содержание всех элементов в земной коре, известно, что палладия в ней примерно в десять раз больше, чем золота. Однако общие запасы палладия, как и других металлов платиновой группы, довольно скудны - всего 5\*10-6 %, хотя геохимики могут назвать около 30 минералов, в которые входит этот элемент. В отличие от других платиноидов, палладий, как и сама платина, встречается также в самородном состоянии. Как правило, при этом он содержит примеси платины, иридия, золота, серебра. Нередко палладий и сам находится в природе в виде примеси к самородной платине или золоту. В Бразилии, например, найдена редчайшая разновидность самородного золота (порпецит), в котором содержится 8-11% палладия.

Поскольку россыпные месторождения палладия довольно редки, основным сырьем для его получения служат сульфидные руды никеля и меди. Палладию, правда, принадлежит при этом скромная роль побочного продукта переработки руд, но он от этого не становится менее ценным. Крупными залежами таких руд располагают Трансвааль и Канада. А сравнительно недавно советские геологи нашли в районе Норильска обширные месторождения медно-никелевых руд, для которых характерно присутствие платиновых металлов, главным образом палладия.

Этот элемент имеется не только на нашей планете - "водится" он и на других небесных телах, о чем свидетельствует состав метеоритов. Так, в железных метеоритах на тонну вещества приходится до 7,7 грамма палладия, а в каменных - до 3,5 грамма. То, что на Солнце есть пятна, известно всем. А вот то, что на Солнце есть палладий, знают, видимо, далеко не все. Ученые обнаружили там палладий одновременно с гелием, еще в 1868 году.

Несмотря на то, что палладий примерно в полтора раза тяжелее железа, среди своих "коллег"-платиноидов он прослыл легковесным: по плотности (12 г/см3) он значительно уступает осмию (22,5), иридию (22,4), платине (21,45). Плавится он также при более низкой температуре (1552 °С), чем другие металлы платиновой группы. Палладий легко обрабатывается даже при комнатной температуре. А поскольку он довольно красив, отлично полируется, не тускнеет и не корродирует, ювелиры охотно взяли его в работу: из него изготовляют, например, оправы для драгоценных камней.

Мы уже привыкли к таким газетным штампам, как "черное золото" - так величают нефть, "мягкое золото" - мех, "зеленое золото" - лес. Когда говорят о "белом золоте", обычно подразумевают хлопок. Но, оказывается, золото может быть белым в самом прямом смысле: даже небольшие добавки палладия снимают "с лица" золота желтизну и придают ему красивый белый оттенок. Часы, оправы для драгоценных камней, браслеты из белого золота очень эффектны.

Весьма приятным оказалось знакомство с палладием и для титана. Известно, что этому металлу присуща высокая коррозионная стойкость: даже такие всеядные "хищники", как царская водка или азотная кислота, не могут "полакомиться" титаном, однако под действием концентрированных соляной и серной кислот он все же вынужден корродировать. Но если его немного "витаминизировать" палладием (добавка меньше 1 %), то способность титана сопротивляться этим окислителям резко возрастает. Такой сплав уже освоен нашими заводами: из него изготовляют аппаратуру для химической, атомной, нефтяной промышленности. За год пребывания в соляной кислоте пластинка из нового сплава теряет всего 0,1 миллиметра своей толщины, в то время как чистый титан за тот же срок "худеет" на 19 миллиметров.

Раствору хлорида кальция сплав совсем не по зубам, а титану без примеси палладия приходится отдавать этому агрессору ежегодную дань - более двух миллиметров.

Каким же образом палладию удается столь благотворно влиять на титан? Причиной этого оказалось обнаруженное недавно учеными явление так называемой самопассивации (самозащиты) металлов: если в сплавы на основе титана, железа, хрома или свинца ввести буквально микродозы благородных металлов - палладия, рутения, платины, то стойкость сплавов против коррозии повышается в сотни, тысячи и даже десятки тысяч раз.

В лаборатории коррозии сплавов Института физической химии Академии наук СССР ученые испытали действие палладия на хромистую сталь. Детали из этого материала разъедаются многими кислотами за несколько дней. Дело в том, что положительные ионы металла при этом переходят в раствор кислоты, а из раствора в кристаллическую решетку металла проникают ионы водорода, которые охотно соединяются со свободными электронами. Образовавшийся водород выделяется и разрушает сталь. Когда же в кислоту погрузили деталь из той же стали, но с "гомеопатической" добавкой палладия (доли процента), коррозия металла продолжалась всего... несколько секунд, а затем кислота оказалась бессильной.

Исследование показало, что кислота взаимодействует в первую очередь с палладием и тут же поверхность стали покрывается тончайшей окисной пленкой - деталь как бы надевает на себя защитную рубашку. Такая "броня" делает сталь практически неуязвимой: скорость ее коррозии в кипящей серной кислоте не превышает десятых долей миллиметра в год (прежде она достигала нескольких сантиметров).

Сам палладий тоже легко попадает под влияние некоторых других элементов: стоит ввести в него, например, небольшое количество родственных металлов - рутения (4%) и родия (1%), как его прочность на растяжение повышается примерно вдвое.

Сплавы палладия с другими металлами (главным образом серебром) используют в зубоврачебной технике - из него делают отличные протезы. Палладием покрывают особо ответственные контакты электронной техники, телефонных аппаратов и других электротехнических приборов. Из палладия изготовляют фильеры - колпачки с множеством мельчайших отверстий: в производстве тончайшей проволоки или искусственных волокон через эти отверстия продавливают специально подготовленную массу. Палладий служит материалом для термопар и некоторых медицинских инструментов.

Но, пожалуй, наибольший интерес представляют уникальные химические свойства палладия. В отличие от всех элементов, известных сегодня науке, он имеет на внешней орбите атома 18 электронов: иными словами, его наружная электронная оболочка заполнена до предела. Такое строение атома обусловило исключительную химическую стойкость палладия: даже всесокрушающий фтор при обычных условиях опасен для него не более, чем для слона комариный укус. Только призвав на помощь высокие температуры (500 °С и более), фтор и другие сильные окислители могут вступить во взаимодействие с палладием.

Палладий способен поглощать или, выражаясь языком физиков и химиков, окклюдировать в больших количествах некоторые газы, главным образом водород. При комнатной температуре кубический сантиметр палладия в состоянии поглотить примерно 800 "кубиков" водорода. Разумеется, такие эксперименты не проходят для металла бесследно: он разбухает, вспучивается, дает трещины.

Не менее удивительно и другое свойство палладия, также связанное с водородом. Если, допустим, изготовить из палладия сосуд и наполнить его водородом, а затем, закупорив. нагреть, то газ преспокойно начнет вытекать через... стенки сосуда, как вода через решето. При 240 °С за одну минуту через каждый квадратный сантиметр палладиевой пластинки толщиной в миллиметр проходит 40 кубических сантиметров водорода, а с повышением температуры проницаемость металла становится еще более значительной.

Как и другие платиновые металлы, палладий служит отличным катализатором. Это свойство в сочетании со способностью пропускать водород лежит в основе явления, открытого недавно группой московских химиков. Речь идет о так называемом сопряжении (взаимном ускорении) двух реакций на одном катализаторе, в роли которого выступает палладий. Реакции при этом как бы помогают друг другу, а вещества, принимающие в них участие, не перемешиваются.

Представьте себе аппарат, герметически разделенный тонкой палладиевой перегородкой (мембраной) на две камеры. В одной из них находится бутилен, в другой - бензол. Жадный до водорода палладий вырывает его из молекул бутилена, газ проходит через мембрану в другую камеру и там охотно соединяется с молекулами бензола. Бутилен, у которого отняли водород, превращается в бутадиен (сырье для производства синтетического каучука), а бензол, поглотив водород, становится циклогексаном (из него изготовляют капрон и нейлон).

Присоединение водорода к бензолу протекает с выделением тепла; значит, чтобы реакция не прекратилась, тепло нужно все время отводить. Зато бутилен готов отдать свой водород лишь "в обмен" на некоторое количество джоулей. Поскольку обе реакции проходят "под одной крышей", все тепло, образующееся в первой камере, тут же используется в другой. Эффективное сочетание этих химических и физических процессов становится возможным благодаря тоненькой палладиевой пластинке.

С помощью мембранных палладиевых катализаторов можно также получать из нефтяного сырья и попутных газов сверхчистый водород, необходимый, например, для производства полупроводников и особо чистых металлов.

В наши дни палладий сравнительно дешев - его цена в пять раз меньше, чем платины. Немаловажное обстоятельство! Оно позволяет надеяться, что работы для этого металла будет с каждым годом все больше и больше. А помогут ему найти новые сферы деятельности электронные вычислительные машины. Решение подобных задач по плечу ЭВМ, конечно, при условии, что ученые обеспечат их необходимой "информацией к размышлению".

Сегодня уже никого не удивишь тем, что ЭВМ играют в шахматы, управляют технологическими процессами, переводят с иностранных языков, рассчитывают траектории полета космических кораблей. А почему бы не вменить в обязанности ЭВМ создание новых сплавов, обладающих уникальными свойствами?

Такую проблему поставили перед собой несколько лет назад ученые Института металлургии имени А. А. Байкова Академии наук СССР. Прежде всего им предстояло найти общий язык с машиной, на котором можно было бы отдавать ей команды. И такой язык - нужные алгоритмы - ученым удалось разработать. В блок памяти ЭВМ "Минск-22" были введены результаты исследований примерно 1500 различных сплавов и, кроме того, "анкетные данные" металлов - электронное строение их атомов, температуры плавления, типы кристаллических решеток и многие другие сведения, характерные для каждого из металлов. Зная все это, машина должна была предсказать, какие неизвестные ранее соединения могут быть получены, указать их основные свойства, а значит, и подобрать подходящие для них области применения. Представьте себе, что эти задачи решались бы, как и прежде, "ручным" способом - путем обычных экспериментов. Это значило бы, что к каждому металлу нужно добавить различные количества другого металла, выбранного по тем или иным соображениям, из полученных сплавов приготовить образцы, затем подвергнуть их физическим и химическим исследованиям, и т. д. Ну, а если задаться целью изучить все возможные комбинации не двух, а трех, четырех, пяти компонентов? Такая работа заняла бы десятки, а то и сотни лет. К тому же для проведения опытов понадобилось бы огромное количество металлов, многие из которых дороги и дефицитны. Вполне возможно, что земных запасов таких редких элементов, как, например, рений, индий, палладий, на подобные эксперименты попросту бы не хватило.

Электронной вычислительной машине пищей для ума служат цифры, символы, формулы, да и "производительность труда" у нее повыше: за считанные мгновенья она в состоянии выдать огромную научную информацию.

В результате кропотливой работы, проведенной под руководством члена-корреспондента Академии наук СССР Е. М. Савицкого, удалось сначала предсказать с помощью ЭВМ, а затем и получить в натуре многие интересные материалы. Одними из первых соединений, рожденных ЭВМ, были сплавы палладия, в том числе необычайно красивый сиреневый сплав палладия с индием. Но главное, разумеется, не в цвете. Гораздо важнее деловые качества новых "работников". И они, надо сказать, на высоте. Так, созданный институтом сплав палладия с вольфрамом позволил более чем в 20 раз повысить надежность и срок эксплуатации многих электронных приборов.

"Прогноз с помощью ЭВМ, - говорит Е. М. Савицкий, - конечно, не делается для сплавов, которые можно получить простым смешением компонентов, но там, где нужны сложные соединения и требуется получить сплавы, выдерживающие огромные давления и сверхвысокие температуры, противостоящие магнитным и электрическим полям, там помощь ЭВМ необходима".

Машина подсказала уже ученым около восьмисот новых сверхпроводящих соединений и почти тысячу сплавов со специальными магнитными свойствами. Кроме того ЭВМ порекомендовала металловедам обратить внимание примерно на пять тысяч соединений редкоземельных металлов из которых пока известна лишь пятая часть. Ценные указания получены от машины и в отношении трансурановых элементов.

По мнению Е. М. Савицкого, "возможности синтеза неорганических соединений безграничны. На их основе уже в ближайшие годы число полученных соединений может быть увеличено в десятки раз. И несомненно среди них будут находиться вещества с совершенно новыми и редкими физическими и химическими свойствами, необходимыми для народного хозяйства и новой техники".

В заключение расскажем о двух медалях, изготовленных из палладия. Первая из них, носящая имя Волластона, была учреждена Лондонским геологическим обществом полтора века назад. Сначала медаль чеканили из золота, но после того, как в 1846 году английский металлург Джонсон извлек из бразильского палладистого золота чистый палладий, ее изготовляют только из этого металла. В 1943 году медаль имени Волластона была присуждена замечательному советскому ученому академику А. Е. Ферсману и хранится сейчас, в Государственном историческом музее СССР. Вторую палладиевую медаль, присуждаемую за выдающиеся работы в области электрохимии и теории коррозионных процессов, учредило Американское электрохимическое общество. В 1957 году этой наградой были отмечены труды крупнейшего советского электрохимика академика А. И. Фрумкина.