

# Редкие и незаменимые

Кандидат  
химических наук  
**В.Благутина**

*Химия и технология редких элементов — сравнительно молодое направление, оно родилось только в XX веке. Однако многие крупнейшие достижения научной и инженерной мысли ушедшего столетия стали возможными благодаря внедрению редких и рассеянных элементов, а также платиновых металлов. Это и создание ядерной энергетики, полупроводниковой и микропроцессорной техники, и освоение космоса, и открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости.*

Понятие «редкие элементы» не имеет четкого определения: их число, в зависимости от классификации, может колебаться от сорока до сорока четырех (рис. 1). «Редкими» их назвали потому, что в природе они встречаются в относительно небольших количествах, но сегодня их производят достаточно много (табл. 1).

Сложная задача — выделить редкие элементы из первичного сырья, непросто и разделить их, поскольку это чрезвычайно близкие по свойствам металлы: ниобий и тантал, цирконий и гафний, индивидуальные редкоземельные элементы и т. д. Решением этих задач, а также получением материалов на основе редких и платиновых металлов занимаются тонкая химическая технология и тонкая металлургия. Это действительно тонкие технологии, поскольку в них важны малейшие изменения химического и фазового составов веществ. На исследование процессов выделения и разделения ушли десятилетия кропотливого труда. Говоря казенным языком — эта область науки характеризуется повышенной наукоемкостью. И в ней практически на каждом уровне можно проследить классическую триаду: состав — структура — свойства.

После того как элементы выделены, из них получают материалы, необходимые большой химии и высоким технологиям. Здесь опять же требуются самые совершенные инженерные решения: высокий вакуум, повышенные давления, плазменные процессы, методы чрезвычайно тонкого (адресного) легирования и т. д. В таких материалах недостаточно просто точно добавить примесь, нужно еще контролировать фазовую однородность, послойное (на межатомном уровне) распределение примесей, реальную степень окисления металла и многое другое.

Благодаря исследованиям редких и платиновых метал-

лов возникли целые новые направления науки. Например, именно в результате изучения свойств и строения низших хлоридов ниобия, соединений платины и редких платиновых металлов появилось понятие «химия кластеров», а сегодня это бурно развивающееся направление. Когда стали применять особо чувствительные методы контроля состава вещества и сверхтонкие методы его очистки, то сформировался самостоятельный раздел в химии редких элементов — химия веществ особой степени чистоты. Поскольку надо было выделять и как-то получать из смеси чистые металлы, родились и новые приемы их производства.

Конечно, эти частные примеры не охватывают даже наиболее интересные стороны химии редких элементов, но все-таки по ним можно понять, какое место занимают исследования редких и платиновых металлов в современной неорганической химии.

## Как извлечь и почистить

Сегодня редкие элементы получают и разделяют, используя жидкостную экстракцию, ионообменную сорбцию, хлорирование и электрохимические методы. Так, в промышленности с помощью экстракции разделяют близкие по свойствам соединения Ln, Zr и Hf, Nb и Ta, W и Mo, Ga и Al, платиновые металлы и др., а также из растворов извлекают Re, V, In, Tl, Sr, Li и др. Но все эти методы требуют дальнейшего развития. Сегодня мы уже сталкиваемся с тем, что сырья для редкометалльной промышленности становится все меньше. Соответственно на первый план выходит использование вторичного и техногенного сырья, а это значит, что нужны новые и более подробные исследования того, как извлечь нуж-

Таблица 1  
**Производство и потребление редких металлов в России и США**

Металлы	Россия производство, т	Россия потребление, т	США потребление, т
Цирконий	4000	5000–6000	55000
Ниобий	800	500–600	3800
Тантал	80	35	500
Бериллий	30	40	205
Литий	300	300	1600
Германий	0,5	0,5	25
Рений	<0,5	1,3	25
Церий	—	1300 (1993)	4000 (1989)
Лантан	—	100 (1993)	2000 (1989)
Неодим	—	120	800
Самарий	10 (1995)	1	100
Европий	2	3	10–15
Редкие земли (мишметалл)	2000	500	20000

1																	18	
H 1													B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Li 3	Be 4											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
Na 11	Mg 12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	
Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86		
Fr 87	Ra 88	Lr 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uun 110	Uuu 111	Uub 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uut 116	Uuh 117	Uuo 118	
Лантаноиды		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70			
Актиноиды		Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102			

Be Редкие металлы  
Pt Редкие платиновые металлы  
Sr Элементы, отнесение которых к редким дебатировалось



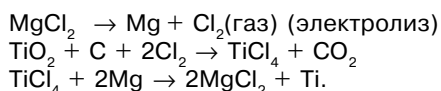
## ТЕХНОЛОГИИ

### 1 Редкие, рассеянные и платиновые металлы. Золото и серебро отнесены к благородным металлам

ное из уже отслуживших материалов, содержащих большое количество редких элементов. В последние десять лет таких фундаментальных физико-химических исследований становится все меньше, а число потребителей редких металлов растет.

Без сомнения, надо искать новые высокоэффективные и избирательные экстрагенты, разрабатывать методы экстракции из пульп и твердых материалов, создавать твердофазные экстрагенты, сочетающие преимущества экстрагентов и ионообменников. По-прежнему актуальна проблема, сформулированная академиком Ю.А.Золотовым, — использовать в качестве экстрагентов отходы химической промышленности. Эта идея уже воплощена в жизнь: например, на кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов МАХТ им. М.В.Ломоносова используют феноло-формальдегидные олигомеры для выделения и разделения таких элементов, как щелочно-земельные, Be, Ga, In, V, Nb, Ta, Cu, Ni, Co, Au, платиновые металлы. Можно предположить, что следующей ступенью будет использование супрамолекулярной химии (молекулярное распознавание) для разделения близких по свойствам элементов.

Давно стали самостоятельным направлением методы хлорирования, с помощью которых получают более тридцати редких металлов (Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, V и т. д.). Таким образом можно не только извлечь ценные составляющие, но и получить их в удобной форме. Этот метод исключительно перспективен, поскольку хлор можно возвращать обратно на начальные стадии цикла: технология получается полностью замкнутой по хлору. Пример — титаномагниевое производство:



Но и в хлорировании можно было бы кое-что усовершенствовать, однако это опять же требует дополнительных исследований. Поскольку сегодня увеличивается доля вторичного сырья, из которого вновь извлекают редкие металлы, понадобятся гибкие, многоцелевые технологии, основанные на междисциплинарных достижениях. Например, хлорирование в неводных средах. Это новое направление называется сольвометаллургией. Уже есть данные, что если воду заменить на органические или неорганические неводные растворители, то принципиально изменится весь процесс извлечения редких металлов. Он станет намного избирательнее, эффективнее и дешевле.

Еще одно многообещающее направление — сочетание экстракции и электрохимических процессов. Вообще, электрохимические методы — одни из основных методов получения редких и платиновых металлов, а также золота и серебра в чистом виде. Естественно, их используют и для создания гальванических покрытий, разделения, выделения и очистки металлов и т. д. Особенно важна электрохимия при выделении ценных компонентов из вторичного сырья: переработке отслуживших электронных изделий (Au, Ag, Pt, Ta, Nb), отработанных катализаторов платиновых металлов (Pt, Rh, Ru, Pd), при получении серебра из фиксажных растворов. Неоспоримое достоинство электрохимии — ее экологичность.

В последние годы многие ученые занимаются совершенствованием электрохимического процесса. Например, используют трехмерные электроды, электролиз при постоянном потенциале, а также пытаются создать самосогласованные технологии, сочетающие пиро- и гидрометаллургические процессы с электрохимическими операциями. Интересное направление в электрохимии — управляемый электрохимический синтез моно-, би- (а возможно, и более) координационных соединений *d*-элементов V–VII групп, содержащих металлы в различных

степенях окисления. Исследование свойств и строения таких комплексов интересно не только в теоретическом, но и в прикладном плане. Уже доказано, что они могут служить исходными соединениями для получения самых разных материалов.

## Где они нужны

Редкие и платиновые металлы нужны для изготовления особо прочных конструкционных материалов. Например, материалы для авиа- и космического машиностроения получают на основе редких тугоплавких металлов Re, Mo, W, Nb, Ta. Иногда такие материалы предполагают получение монокристаллов или металлов повышенной степени чистоты (содержание примесей  $<10^{-5}$  ат.%).

Нефть и газ из районов Крайнего Севера транспортируют по трубам большого диаметра, которые работают при пониженных температурах и под повышенным давлением. Их делают из сталей, легированных ниобием. Эта способность небольших добавок ниобия одновременно повышать прочность и сдвигать в сторону более низких температур область хрупкого разрушения сталей произвела настоящий прорыв в металлургии. В машиностроительных конструкциях, трубопроводах, судах и автомобилях применение сталей с ниобием уменьшает вес изделий на 20–30% и увеличивает срок их службы в полтора-два раза.

Обширная область, где редкие и платиновые металлы используют во всем их разнообразии, — это катализаторы. Например, для глубокой переработки нефти нужны катализаторы с рением, платиной и палладием. Можно сказать, что работа и развитие всего топливно-энергетического комплекса сегодня невозможны без развития производства редких и платиновых металлов. Автомобильные катализаторы (о них мы еще поговорим подробнее) обязательно содержат соединения платиновых металлов и редкоземельных элементов (в основном оксид церия).

Важнейший сектор использования редких металлов — электронная и микропроцессорная техника. Танталовые конденсаторы, люминофоры для телевизионной техники (Eu, Y), арсенид галлия, материалы оптоэлектроники и инфракрасной техники, материалы для твердотельных лазеров и т. д. — вот далеко не полный перечень важнейших областей применения редких металлов в этой динамично развивающейся отрасли. Осветительная техника (лампы накаливания) невозможна без использования вольфрама и молибдена.

Редкие металлы необходимы и для энергетики. В развитых странах атомные электростанции есть и будут одним из основных источников энергии. А для работы атомных реакторов нужны цирконий, скандий и другие ред-

кие металлы. Кроме того, прецизионное (сверхточное) машиностроение XXI века использует постоянные магниты большой мощности, в которых применяют  $\text{SmCo}_5$ , фазы в системе Nd-Fe-B и т. д.

Даже этих примеров достаточно, чтобы понять, насколько редкие металлы незаменимы для современной техники.

## Отдельно о благородных

Среди редких элементов металлы платиновой группы (рутения, родий, палладий, осмий, иридий, платина) занимают особое место. Простое перечисление их уникальных физических и химических свойств не даст полного представления о неисчерпаемых возможностях этих удивительных металлов. А между тем именно эти свойства сделали их незаменимыми практически во всех сферах нашей жизни (табл. 2). Например, никакие другие металлы либо материалы не могут заменить иридий в производстве тиглей для выращивания синтетических кристаллов, которые используют в промышленных и медицинских лазерах.

В иридиевых тиглях получают гранаты, изумруды, турмалины, сапфиры, александриты, а также драгоценные камни, которые не встречаются в природе: диалом  $\text{SrTiO}_3$ , линобат  $\text{LiNbO}_3$ , иттривоалюминиевый гранат, даймонэр  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Дисперсия показателя преломления у этих кристаллов в 3,4 раза выше, чем у алмаза, а благодаря добавкам различных элементов (например, редкоземельных) они приобретают дивные оттенки. Что касается осмия, производство которого исчисляется несколькими килограммами в год, — то его тетраоксид используют в том числе для окрашивания микробиологических препаратов.

Тонкая химическая технология получения платиновых металлов, соединений и материалов на их основе базируется на особенностях химии этих элементов. Для них характерно многообразие степеней окисления, химических форм и сложность превращений.

Именно благодаря платиновым металлам появились координационная химия и химия металлоорганических соединений. Сегодня синтезирован не один десяток тысяч координационных (и металлоорганических) соединений, которые уже нашли и еще найдут свои области применения.

Возможно, стоит особенно выделить три направления практического использования соединений платиновых металлов: катализ; синтез оксидных материалов с электронным типом проводимости; получение лекарственных препаратов на основе координационных соединений платины.

Сначала о катализе. Даже школьникам известно, что многие крупнотоннажные производства неорганических и органических продуктов работают на платиновых катализаторах: производство азотной, серной, уксусной кислот, аммиака, хлора, каустической соды, удобрений, взрывчатых веществ, высокооктанового бензина, синтетических моющих средств, волокон, полимеров и т. д. Для новых, да и для старых производств понадобятся новые, более эффективные катализаторы. Они будут нужны и в химических, и в нефтехимических производствах, и для получения пероксида водорода, приходящего на смену хлорсодержащим реактивам, и в синтезе терефталевой кислоты (исходное вещество для получения полиэтилентерефталата). Одним из главных потребителей платиновых катализаторов, возможно, станет производство топливных элементов.

Как мы уже говорили, в 70-х годах XX века платина,

Таблица 2  
Потребление платиновых металлов в мире (в %)

Отрасль	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Химическая	4,4	—	4,0	18	—
Электронная и электрохимическая	7,4	23,4	0,7	75,6	61,5
Производство автомобильных катализаторов	30,0	61,9	89,6	—	11
Ювелирная	46,3	2,2	—	—	—
Стекольная	4,2	—	4,7	—	—
Нефтехимическая	1,7	2,8	—	—	—
Медицина	—	9	—	—	—
Прочие	6	0,7	1,0	6,4	27,5



палладий и родий были востребованы автомобильной промышленностью — они входят в состав катализаторов дожигания выхлопных газов. Это привело к существенному изменению структуры потребления металлов платиновой группы. Больше половины объема ежегодно получаемого палладия сегодня расходуется на производство автомобильных катализаторов (их называют также нейтрализаторами). Несмотря на то что Россия — основной производитель палладия, она пока не относится к числу стран-потребителей автомобильных катализаторов. Дело в том, что у нас по-прежнему низкое качество бензина с большим количеством сероорганических соединений, которые отравляют катализатор.

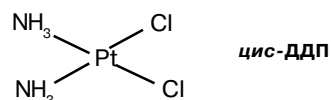
Уже сегодня появились катализаторы нового поколения, содержащие иридий в комбинации с платиной и родием. Они предназначены для очистки выхлопных газов двигателей с прямым впрыском бензина. Наряду с автомобильным катализатором предполагается устанавливать в машину платиновые датчики кислорода, обеспечивающие работу свечей зажигания.

Второе направление возникло после того, как советские ученые Н.М.Жаворонков, В.Б.Лазарев и И.С.Шаптыгин открыли металлическую проводимость диоксида рутения (IV). Это открытие стало причиной переворота в электронной технике. Были синтезированы простые и смешанные оксиды рутения с заданными свойствами, а на их основе сделаны резистивные пасты для гибридных интегральных схем, без которых немаловажна современная бытовая электронная техника. В электронике, возможно, центр тяжести вскоре переместится на керамические палладиевые, палладий-серебряные, платино-палладиевые конденсаторы и платиновые жидкокристаллические экраны для телевизоров и компьютеров.

Наконец, третье направление — медицинское. В последние десятилетия платиновые препараты активно используют для лечения злокачественных образований. Все началось с того, что американский биолог Б.Розенберг обнаружил биологическую активность соли *цис*-дихлородиаминоплатины (II) (*цис*-ДДП) и установил механизм ее взаимодействия с азотистыми основаниями ДНК. Это стимулировало исследования координационных соединений платины и платиновых металлов, обладающих противораковой активностью. Оказалось, что это должны быть комплексы с координационным числом 4 или 6, с плоскочадратной или октаэдрической конфигурацией, электронейтральные (как и молекула *цис*-ДДП), а обменные лиганды должны находиться на расстоянии 3,4 Å друг от друга, что соответствует шагу между спиралями ДНК. Кроме того, лиганды, находящиеся в *транс*-положении к обменным лигандам, должны быть моно- или диаминами.

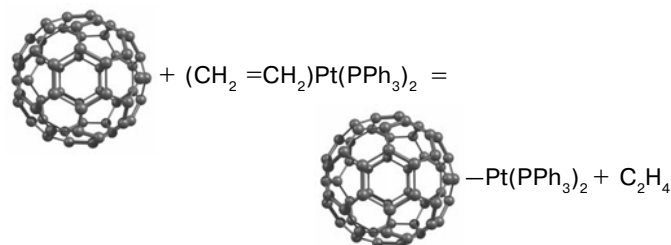
Так были созданы препараты нового поколения с более высокой, чем у *цис*-ДДП, растворимостью и существенно меньшей токсичностью. Препарат же на основе

*цис*-ДДП сегодня производят во многих странах под торговыми названиями *цис*платин, *неоплатин*, *платинол*,



био*цис*платин, и без него уже немаловажна химиотерапия рака. Среди перспективных препаратов надо выделить циклоплатам, синтезированный в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, и карбоплатин.

Непрерывный поиск биологически активных препаратов (не только противоопухолевых, а обладающих и другими видами биологической активности) будет продолжаться и дальше. Здесь на первый план могут выйти не только координационные соединения платины, но и другие платиновые металлы. Весьма перспективными могут оказаться соединения самого «многоликого» из них — рутения. Современная биохимия пытается выяснить, как соединения рутения влияют на оксид азота (II), который, как теперь известно, способствует расширению кровеносных сосудов и обеспечивает способность лейкоцитов убивать опухолевые клетки. Ждут своего часа, в том числе и как биоактивные препараты, комплексы платиновых металлов с фуллеренами:



Совершенно очевидно, что тонкая химическая технология и тонкая металлургия редких и платиновых металлов играют большую роль в поступательном движении человечества. Платиновые металлы таят в себе немало возможностей, а история платиновых металлов так молода, что XXI век обязательно принесет еще не одно достижение.

**Материал подготовлен на основе обзора докторов химических наук Д.В.Дробота и Т.М.Буслаевой («Российский химический журнал», 2001, т. XLV, № 2)**