

钯氏家族成功的秘密

卫一雯[†], 匡勤, 朱亚先^{*}

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 钯及其化合物在人类的生产生活中有着非常大的应用。本文将钯比作百年望族, 以记者的视角, 向读者介绍钯元素的性质和应用。

关键词: 钯; 性质; 应用

中图分类号: G64; O6

The Secret of the Palladium Family's Success

Yiwen Wei [†], Qin Kuang, Yaxian Zhu ^{*}

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: Palladium and its compounds have been widely used in human production and life. This paper compares palladium to a century-old family, and introduces the properties and applications of palladium from the perspective of a journalist.

Key Words: Palladium; Property; Application

说到钯氏集团, 相信读者们一定会联想到2008年上映的漫威电影《钢铁侠》。

电影主人公托尼·史塔克利用钯的特殊性质制造了一代方舟反应堆, 反应释放的巨大能量不但拯救了他的生命, 更使他得以成为钢铁侠, 展开他的传奇一生。虽然电影中提到的冷核聚变技术在现实中暂时还无法实现^[1], 但是钯氏集团产业涉及范围之广, 影响之大都让人难以忽略它的存在。

钯氏家族缘何如此兴旺?

他们经久不衰的秘诀究竟是什么?

今天, 元素记者来到钯氏家族百年老宅, 我们将在钯老先生的带领下, 揭开这个百年望族的神秘面纱, 探得他们的成功密码……

1 幸遇伯乐, 崭露头角

一下车, 便看见一位老人站立在钯氏老宅门前, 想必这就是大名鼎鼎的钯老爷子了。记者忙走上前去, 向他问好。

钯老爷子却是丝毫没有架子, 热情地向记者介绍起来: “我们钯家族在元素家族中排第46位, 居住的老宅位于元素王国的第四周期、第VIII族, 属于d区元素^[2]。我们钯家族的英文名称为Palladium, 这个来源于希腊智慧女神帕拉斯·雅典娜。传说中钯是雅典娜派到人间的使者, 所以我们

收稿: 2021-04-08; 录用: 2021-04-12; 网络发表: 2021-05-06

[†]2018 级本科生

^{*}通讯作者, Email: yaxian@xmu.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金项目(J1310024)

钯氏子弟都天资聪颖、人才济济。”

记者注意到，钯氏老宅不像传统的金属望族一样独门独院，而是与铂、铑、钌、铱、锇这五大家族连在一起，各个宅子之间看不清明显的界限，只能从装潢风格中看出些许差别。

钯老爷子于是解释道：“我们六大家族性质相似，在大自然中往往共生在一起。为了更好地相互帮助，我们便缔结了一个联盟，叫作‘铂系元素’^[2]。”

刚跟老爷子走进老宅大门，记者便被一座宏伟的人形雕像吸引住了眼球，不禁问道：“这是哪位钯氏先祖呀？”

钯老先生呵呵一笑：“这是人类化学家，我们家族的伯乐——威廉姆·海德·沃拉斯顿。钯最早的时候只是铂氏家族的外门子弟，一直不受重视。直到1803年，沃拉斯顿先生在铂氏家族丢弃的废液中加入 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ，形成了 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ ，他将这个化合物加热提纯过后得到了金属钯^[3]。从那时起，我们才真正登上了历史舞台。雕像立在这里，除了让后世子孙时刻缅怀这位恩人外，也是告诫他们再困难的时候都要坚持本心，是金子总会发光的！”

来到正厅，只见正上方悬挂着一个大匾额，上面龙飞凤舞地用钯金题着八个大字“海纳百川，内介外和”。

钯老爷子说，这八个字便是钯氏家族奉为圭臬的家训。记者瞧着大字疑惑地问道：“老爷子，这钯金是银白色金属，为什么阳光一照，竟有些淡黄色的光呢？”

“相传钯金是齐天大圣金箍棒里的一片碎片，当年孙悟空为了从金角和银角大王的手里救师傅，降伏了他们的手下巴山虎，他的魂魄也就附在这碎片上，所以便有了这淡黄色的光。”

看着记者不敢相信的表情，老爷子补充道，“哈哈！当然，这只是传说，其实真正的原因是钯金表面氧化生成了淡黄色的氧化膜。”

记者随即又问道：“那这‘海纳百川，内介外和’又是怎么个说法呢？”

老爷子扶了扶眼镜，说道：“年轻人，莫急哦，这需要慢慢体会。首先，我们钯呀，不但熔点和密度是铂族金属里最低的，比其他金属更容易氧化，而且质地柔软，有良好的延展性和可塑性，能锻造、压延和拉丝^[2]。但是我们最引以为豪的，还是我们温润外表下的根骨。”

2 塞翁失马，焉知非福

钯老先生不紧不慢地在正厅坐下。

“还记得当年，元素界举办了一个金属大赛。当时几乎所有的金属都参加了比赛，大家各展风采，真可谓一场盛世呀！”

老爷子陷入回忆，向记者讲述道：“第一轮是淘汰赛，我们面临的考验是不起眼的 $[\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2]$ 。这两个物质在自然界随处可见，但是可不能小瞧他们！很多我们熟知的金属如铁在潮湿空气中都会被氧化腐蚀，变得松软易碎。而我们钯因为升华热高而且容易钝化^[2]，得以在潮湿空气中稳定存在。靠着这个，钯成功晋级。”

“这第二轮的考验想必更加严苛吧？”记者问道。

“是的，第二轮是‘高温’这个杀手锏。很多金属兄弟虽然耐得住潮湿空气的侵蚀，但是在高温面前却是无能为力，不是被融化就是发生化学反应。然而，钯金直到在 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 时才会被氧化。更让人叹为观止的是，我们还会复原术， PdO 到了 800°C 以上又会分解成单质 Pd 和 O_2 ，恢复金属光泽^[4]。因为这个性质，我们再次成功晋级。”

“第三轮比赛更加有趣，大赛组委会没有规定具体的比赛内容。而是让晋级的金属展现自己最具特色的能力。你且猜猜，我们展示的是什么？”钯老爷子问道。

“那必然是别的金属没有的特质，是钯金的吸 H_2 能力吗？”

老爷子点点头，说：“看来你没少做功课呀！没错，正如我们的家训‘海纳百川’所讲，钯金有着很大的包容性，常温下，钯金所吸取的 H_2 可达自身体积的700多倍^[2]，虽说吸收 H_2 后我们会变脆

易碎，但是把钯金加热到40–50 °C，吸收的H₂又可以大幅度释放。这个本事当时可是让评委眼前一亮，为我们加分不少。”

“想来冠军非钯莫属了！”记者自信地说道。

“年轻人，莫要高兴得太早！决赛的开放性题目让金属们各显神通，评委们大开眼界的同时却也犯了难：不同的本领本无高下之分，这最厉害的金属人选着实难以抉择。不得已，他们举办了加时赛。”

“这次比得怕是耐酸性吧？”记者大胆猜测。

“没错。虽说钯金有一定的耐酸性，诸如HF和HCl的确无法伤得我们一根汗毛^[2]，然而在浓HNO₃中，我们却会化为一滩血水^[2]。因为这个弱点，我们最终和冠军失之交臂。”

“可真是可惜啊！”记者禁不住叹息。

“哈哈，不要计较一时的得失嘛！塞翁失马，焉知非福！”老爷子笑了笑，说：“虽说我们没能获得最厉害金属的称号，但是这场比赛让我们意识到，钯金虽然坚韧但也有弱点。我们急需新的方针，来应对未来可能遇到的危机。”老先生缓缓起身，对记者说：“你且随我来。”

“当年比赛结束后，我们便把主要的精力投入到寻找钯的软肋上。后来我们发现，在高温下，钯单质会变得更加活泼。比如在约500 °C时，碱金属的氧化物和过氧化物会迅速侵蚀我们^[5]。Cl₂和P等非金属在高温下也很容易与我们反应^[2]。”

“这可如何是好？”记者焦急地问道。

“我们知道，硬碰硬是肯定不行的。想要解决这些问题，还得采用一些迂回政策。你还记得我们是怎么被发现的吗？”

“从Pd(CN)₂中加热还原……哦！我知道了！我们可以找还原剂来为受伤的钯疗伤！”

“正是！所有的钯化合物都容易分解或还原为金属^[5]。只要我们找到合适的还原剂，与之合作，所有的问题便会迎刃而解！”

“钯氏真不愧是智慧女神的使者！”

“这法子不但是我们的御敌良策，还使我们多了新的用途，可以用来检测还原性气体。比如说Cl₄K₂Pd的水溶液在极少量的CO或C_nH_{2n}气体存在下会出现黑色的金属沉淀^[5]。”

3 合作共赢，进军催化

跟随着钯老先生，记者走进了一座颇有底蕴的建筑，这便是钯氏祠堂。出乎意料的是，祠堂排位上除了有钯氏本族的印记，竟还有其他元素的标志。这究竟是什么原因呢？

看到记者疑惑的神情，钯老爷子解释道：“这些都是我们钯氏家族的合作伙伴，没有他们，就没有钯氏的今天啊！比如这氯元素，氯气与钯反应生成的PdCl₂就是常用的脱氢剂和催化剂，也是合成其他钯化合物的主要原料。你可知道我们钯催化剂的厉害？”钯老爷子又考验起记者了。

“略有了解。”在专家面前，作者可不敢造次。

“我只知道，钯催化剂在如今的各行各业都大放异彩，与我们生活最贴近的是汽车尾气处理。但是它具体是个什么作用，还要靠您来给我们解惑了！”

钯老爷子捻须一笑：“你说的不错。汽车尾气中有大量有害气体，如CO、HC (碳氢化合物)和NO_x。为了减少这些气体的排放，我们需要在把它们进一步氧化成无害的H₂O、CO₂和N₂之后再排入大气。整个过程看似简单，然而反应条件实则特别苛刻，这就需要我们催化剂的帮助。”

钯老先生随即拿出一个汽车三元催化器(图1)：“你看，装置里面这些蜂窝状的结构主要是由Al₂O₃和CeO₂构成的，CeO₂的加入可以提高催化剂的热稳定性和催化活性，延长使用时间，还可以降低钯的用量，节约生产成本^[6]。”

“那这催化剂是如何作用的呢？”记者好奇道。

“钯催化剂具有微孔结构，这些小孔就是我们设计最为巧妙的地方。”钯老爷子扶了扶镜框，

补充道：“一方面，这些小孔可以吸引更多的气体附着在上面；另一方面，催化剂表面的 O_2 分子和 NO_x 分子在钯的作用下被‘拉’得特别松散，使得O—O、N—O键发生断裂，与此同时，钯基催化剂促进CO与O原子结合生成 CO_2 ，HC与O原子反应生成 CO_2 和 H_2O ，两个N原子重新结合成 N_2 [6]。”

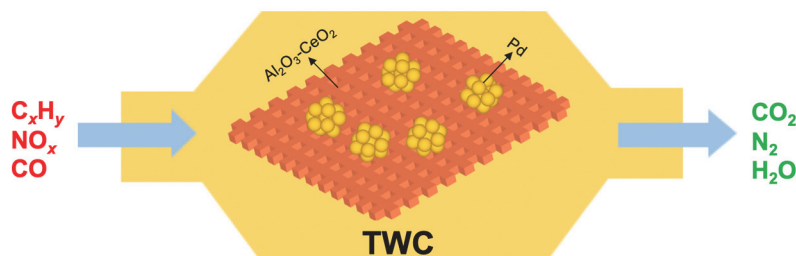


图1 三元催化剂示意图

“好一个一箭三雕！”记者不禁感叹。

“虽然整个铂族金属联盟的六大集团都有能力成为催化剂的供应商，但是钯氏集团因为供给量更为充足、价格便宜两大优势占有了更大的市场份额[7]。”钯老爷子补充道。

4 碳碳相连，红线来牵

参观完祠堂，钯老爷子邀请记者来到他的书房，说道：“我们钯氏子弟是过渡金属，最具特色的就是拥有很多电子的同时也拥有很多可以利用的空轨道[2]。这使得电子在我们这里呀就很灵活，想来就来，想走就走。”

“这样可太适合做中间人了！”记者回应道。

“你说对了。我们钯可是有机合成界有名的催化剂！当年，就是老夫解决了‘碳碳难连’这个问题，成了有机合成界的著名‘月老’。”老爷子抚了抚胡须，说：“这‘C—C’键可是化学界难搞的一对欢喜冤家，两个含碳的小伙伴要么就不见面，根本连接不上；就是见面了，也是互相伤害，生成很多我们不想要的东西，当时可是让人头疼不已。比如你看这个，”钯老爷子指着一个双键碳，碳上面连了一个卤素，说：“这个碳是 sp^2 杂化，因为卤素是吸电子基团，所以让这个碳给出电子是不可能了。加上双键的阻挡，其他给电子基团难以进攻。”

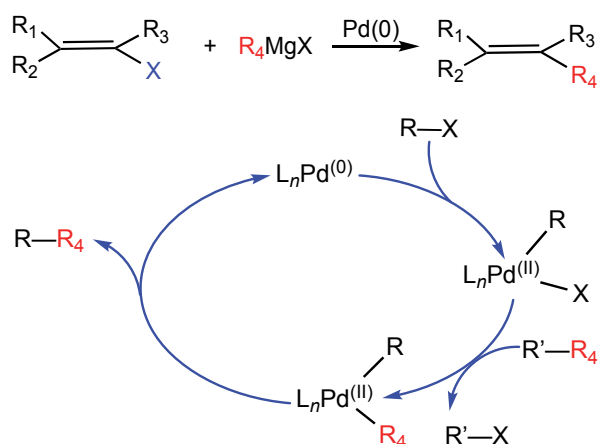
“这难给又难得的性子怎么可能和其他含碳基团相连啊！能给她牵红线的人可真是有好大的能耐！”

“是啊，当年，我可是想破了脑袋，才给她觅得良人的。”老爷子整了整领带，开始给记者娓娓道来，“首先，我给她找了个容易给电子的对象——格氏试剂。他的端基碳因为和镁连接变得容易给出电子。”

“可是再容易给出也融化不了这个双键碳的心啊！”记者担忧地说道。

“所以老夫出马了，你看这儿，”老爷子指着墙上的照片(图2)，有些得意地说：“我先用‘电子红线’去找双键碳，一条红线连接上碳，另一条再连接上卤素。然后再拉着她去找格氏试剂，小伙子见到心上人，顺势就把卤素给挤了下来。双键碳看在老夫的面子上，也收起了小性子，这对佳人在我的撮合下终于看到了对方的好。牵完红线，老夫也不做‘电灯泡’，收起红线默默离开，再去造福下一对有情人。”

在记者赞叹着方法的巧妙时，钯老爷子又拿出一个“ $P(Ph)_3$ (三苯基磷)”的背篓，说：“这可是我的终极武器哦！如果两个新人顽固不化，老夫就背着这个篓子去。我就不信还有我撮合不了的喜事！”

图2 钯催化的碳碳偶联反应及机理^[8]

听到这儿，记者不禁莞尔，真地没想到，这位叱咤商场多年的常胜将军竟也是一个颇为执着的红娘呢！不过说实话，这个“红线”牵得真是造福人类，不仅可以把难以连接的基团连接起来，还能保证化合物的构型，如今的制药领域可真是少不了他！

5 抓住机遇，迎接挑战

临别之际，记者问及钯氏集团未来的规划。

刚刚乐呵呵的钯老先生不禁皱起眉头：“现在最让我放不下的就是这个原料问题啊。我们钯氏子弟虽然人才济济，但是储量太少了，还老爱和其他铂族弟兄混在一起，分散在原铂矿、硫化镍铜矿、镍黄铁矿中。把他们分开就是一大难事。哎——”

老爷子长叹了一口气，“我现在拜托科学家，正在研究更高效的提取方法。除此之外，我们也开启了钯废料的回收计划，从已经废旧的催化转化器中提取钯，来实现钯的再利用。希望在我有生之年，可以看到更多的钯氏子弟吧。”

“一定会的。”记者最后告别时说，“您为世界贡献如此之多，科学界一定会尽自己的力量，让钯氏家族的生命之火生生不息的。”

“海纳百川，内介外和”，看到这里，记者才体会到了这八个字的含义。或许，这八字家训便是钯氏集团成功的秘诀吧，你觉得呢？

参 考 文 献

- [1] Gibney, E. *Nature* **2019**, 569, 611.
- [2] 刘新锦, 朱亚先, 高飞. 无机元素化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2010: 260–263.
- [3] Griffith, W. P. *Platinum Metals Rev.* **2003**, 47, 175.
- [4] Hill, K. D. *Metrologia* **2002**, 39, 51.
- [5] Palladium. [2021-03-10]. <https://www.britannica.com/science/palladium-chemical-element>
- [6] 张天放. 中国战略新兴产业, **2018**, No. 8, 164.
- [7] 闫冬霞, 田群, 陈宏德. 中国环保产业, **2002**, No. 10, 28.
- [8] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学(下册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 1133–1134.